

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В. Н. ТОМАШИК

В. И. ГРЫЦИВ

ДИАГРАММЫ  
СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ

$A^{II} B^{VI}$

СПРАВОЧНИК

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1982

В справочнике систематизированы и обобщены результаты изучения диаграмм состояния на основе халькогенидов цинка, кадмия и ртути, опубликованные в отечественной и зарубежной литературе. Приведены сведения о фазовых превращениях, физико-химическом взаимодействии компонентов в твердом и жидком состояниях, температурные зависимости растворимости различных веществ в соединениях  $A^{II} B^{VI}$ . Для каждой системы указаны методы исследования и литературные источники.

Для специалистов, занимающихся физико-химическим анализом полупроводниковых соединений, выращиванием монокристаллов, производством полупроводниковых приборов, исследованиями в области химии полупроводников и химии твердого тела, а также для студентов химических и металлургических факультетов вузов.

Ответственный редактор

*И. Б. Мизецкая*

Рецензенты

*В. А. Оболончик, И. В. Потыкевич*

Редакция справочной литературы

Т  $\frac{00001-002}{M221 (04)-32}$  550-32.1805000000

# ПРЕДИСЛОВИЕ

В современной технике все большее значение приобретают материалы с заранее заданными свойствами. Создание таких материалов требует глубокого и всестороннего изучения физико-химических основ их синтеза, исследования характера физико-химического взаимодействия компонентов в сложных системах, построения диаграмм состояния систем. Среди перспективных полупроводниковых материалов особое место занимают соединения  $A^{II}B^{VI}$ , которые уже широко применяются в технике.

Информация по изучению диаграмм состояния систем на основе полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  приводится в многочисленных периодических и других изданиях, что значительно затрудняет поиск необходимых данных. При построении диаграмм состояния используются различные методы и вещества разной степени чистоты. Такие работы безусловно нуждаются в критическом рассмотрении для исключения ошибочных результатов. Обобщение данных о диаграммах состояния позволило бы более целенаправленно проводить исследования по выяснению характера физико-химического взаимодействия компонентов в сложных системах на основе полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$ , научно обоснованно синтезировать полупроводниковые материалы с заранее заданными свойствами, а также устанавливать общие закономерности в характере диаграмм состояния однотипных систем в зависимости от расположения составляющих их компонентов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Как одну из попыток обобщения такого рода авторы и рассматривают предлагаемый читателю справочник.

В справочнике систематизированы данные по 349 бинарным и многокомпонентным системам на основе полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  — халькогенидов цинка, кадмия, ртути: приведены сведения о фазовых превращениях, физико-химическом взаимодействии компонентов в твердом и жидком состояниях, температурные зависимости растворимости различных веществ в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ , указаны методы исследования и литературные источники. Системы в каждой главе размещены соответственно расположению составляющих их компонентов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. По этому же принципу размещены и системы  $A^{II}B^{VI}$  —  $A^{II}B^{VI}$ . Неквазибинарные системы рассматриваются как политермические сечения более сложных систем.

Материал изложен по единой схеме: тип диаграммы состояния, рисунок, характеристика диаграммы и взаимодействия компонентов, методика исследования диаграммы состояния и приготовления образцов. Поскольку в справочнике рассматриваются диаграммы состояния систем на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$ , во всех подписях к рисункам это соединение стоит на первом месте.

Физические величины даны в единицах СИ, в скобках указаны также единицы измерения по первоисточникам. Молярные доли компонентов выражены в процентах, в скобках указан

весовой состав (вес.%) компонентов по первоисточникам. В соответствии с первоисточниками и на рисунках сохранена преемственность: ось молярного состава нанесена под осью весового состава (в тройных системах проценты молярного состава отмечены знаком « $\vee$ », весового—знаком « $\{$ »). Весовые проценты, в которых в первоисточниках выражены изоконцентрационные сечения, в молярные не переводились (при переводе теряется смысл определения «изоконцентрационное сечение»). Изотермы поверхностей ликвидуса даны в градусах Цельсия.

Приведенный список литературы дает возможность легко найти первоисточник, по которому читатель может более подробно ознакомиться с интересующими его вопросами. За

1980—1981 гг. опубликован ряд работ, результаты которых авторы не могли включить в справочник, так как он уже находился в наборе. Поэтому эти работы приведены только в списке литературы.

Все сведения в справочнике приведены по литературным источникам. Некоторые диаграммы требуют проведения дополнительных исследований и уточнений. Замечания и уточнения читателей авторы примут с благодарностью.

Авторы выражают признательность ответственному редактору докт. хим. наук И. Б. Мищечкой, рецензентам докт. хим. наук В. А. Оболончику и докт. физ.-мат. наук И. В. Потыкевичу за помощь при подготовке рукописи к изданию.

*Авторы*

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3	Система ZnS — PbO . . . . .	22	Система ZnSe — As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	32
Список условных обозначений . . . . .	8	Система ZnS — PbS . . . . .	22	Система ZnSe — Bi . . . . .	33
<b>Глава I</b>		Система ZnS — NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	22	Система ZnSe — Te . . . . .	33
<b>Системы на основе ZnS . . . . .</b>	<b>9</b>	Система ZnS — P . . . . .	22	Система ZnSe — MnSe . . . . .	34
Система ZnS — Na <sub>2</sub> S . . . . .	9	Система ZnS — P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> . . . . .	23	Система ZnSe — Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	34
Система ZnS — CuAlS <sub>2</sub> . . . . .	10	Система ZnS — As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> . . . . .	23		
Система ZnS — CuGaS <sub>2</sub> . . . . .	10	Система ZnS — Bi . . . . .	23	<b>Глава III</b>	
Система ZnS — CuInS <sub>2</sub> . . . . .	10	Система ZnS — Te . . . . .	24	<b>Системы на основе ZnTe . . . . .</b>	<b>35</b>
Система ZnS — CuS . . . . .	10	Система ZnS — MoO <sub>3</sub> . . . . .	24	Система ZnTe — MgTe . . . . .	35
Система ZnS — Cu <sub>2</sub> S . . . . .	11	Система ZnS — I <sub>2</sub> . . . . .	24	Система ZnTe — ZnAs <sub>2</sub> . . . . .	35
Система ZnS — AgAlS <sub>2</sub> . . . . .	11	Система ZnS — Mn . . . . .	24	Система ZnTe — Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . . . .	35
Система ZnS — AgGaS <sub>2</sub> . . . . .	11	Система ZnS — MnS . . . . .	24	Система ZnTe — Zn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> . . . . .	36
Система ZnS — AgInS <sub>2</sub> . . . . .	12	Система ZnS — FeS . . . . .	24	Система ZnTe — ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	36
Система ZnS — Ag <sub>2</sub> S . . . . .	12	Система ZnS — Co <sub>1-x</sub> S . . . . .	25	Система ZnTe — Cd . . . . .	37
Система ZnS — MgS . . . . .	13	Система ZnS — Ni <sub>1-x</sub> S . . . . .	25	Система ZnTe — Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . . . .	37
Система ZnS — MgF <sub>2</sub> . . . . .	13	<b>Глава II</b>		Система ZnTe — CdS . . . . .	37
Система ZnS — CaO . . . . .	13	<b>Системы на основе ZnSe . . . . .</b>	<b>26</b>	Система ZnTe — CdSe . . . . .	37
Система ZnS — CaS . . . . .	13	Система ZnSe — Cu . . . . .	26	Система ZnTe — CdTe . . . . .	38
Система ZnS — BaS . . . . .	13	Система ZnSe — Cu <sub>2</sub> Se . . . . .	26	Система ZnTe — HgTe . . . . .	38
Система ZnS — ZnO . . . . .	14	Система ZnSe — CuAlSe <sub>2</sub> . . . . .	26	Система ZnTe — Hg <sub>2</sub> Te . . . . .	39
Система ZnS — ZnSe . . . . .	14	Система ZnSe — Ag <sub>2</sub> Se . . . . .	26	Система ZnTe — Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . . . .	39
Система ZnS — ZnTe . . . . .	14	Система ZnSe — ZnAs <sub>2</sub> . . . . .	26	Система ZnTe — Ga . . . . .	39
Система ZnS — ZnF <sub>2</sub> . . . . .	15	Система ZnSe — Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . . . .	27	Система ZnTe — GaAs . . . . .	39
Система ZnS — CdS . . . . .	15	Система ZnSe — ZnTe . . . . .	27	Система ZnTe — GaSb . . . . .	39
Система ZnS — CdSO <sub>4</sub> . . . . .	16	Система ZnSe — CdS . . . . .	27	Система ZnTe — GaTe . . . . .	40
Система ZnS — CdSe . . . . .	16	Система ZnSe — CdSe . . . . .	27	Система ZnTe — Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . . . .	40
Система ZnS — CdTe . . . . .	17	Система ZnSe — CdTe . . . . .	28	Система ZnTe — In . . . . .	41
Система ZnS — HgS . . . . .	17	Система ZnSe — HgSe . . . . .	29	Система ZnTe — InP . . . . .	41
Система ZnS — Al . . . . .	17	Система ZnSe — Al <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	29	Система ZnTe — InAs . . . . .	41
Система ZnS — AlP . . . . .	17	Система ZnSe — Ga . . . . .	29	Система ZnTe — InSb . . . . .	41
Система ZnS — Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	18	Система ZnSe — GaP . . . . .	29	Система ZnTe — InTe . . . . .	43
Система ZnS — GaP . . . . .	18	Система ZnSe — GaAs . . . . .	29	Система ZnTe — In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . . . .	43
Система ZnS — Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	18	Система ZnSe — Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	30	Система ZnTe — GeTe . . . . .	43
Система ZnS — In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	19	Система ZnSe — In . . . . .	30	Система ZnTe — SnTe . . . . .	44
Система ZnS — Tl . . . . .	21	Система ZnSe — In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	30	Система ZnTe — PbTe . . . . .	44
Система ZnS — GeS <sub>2</sub> . . . . .	21	Система ZnSe — GeSe <sub>2</sub> . . . . .	31	Система ZnTe — As . . . . .	44
Система ZnS — Sn . . . . .	21	Система ZnSe — Sn . . . . .	31	Система ZnTe — As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . . . .	45
Система ZnS — SnS . . . . .	22	Система ZnSe — As . . . . .	31	Система ZnTe — Bi . . . . .	46
		Система ZnSe — AsSe . . . . .	32	Система ZnTe — MnTe . . . . .	46

## Глава IV

### Системы на основе CdS

Система CdS — NaCl . . .	47
Система CdS — Cu . . .	47
Система CdS — CuS . . .	47
Система CdS — Cu <sub>2</sub> S . . .	47
Система CdS — Ag . . .	48
Система CdS — Ag <sub>2</sub> S . . .	48
Система CdS — Au . . .	50
Система CdS — MgS . . .	50
Система CdS — CaS . . .	50
Система CdS — SrS . . .	50
Система CdS — ZnSO <sub>4</sub> . . .	50
Система CdS — CdAs <sub>2</sub> . . .	50
Система CdS — Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . .	51
Система CdS — CdO . . .	51
Система CdS — CdSe . . .	51
Система CdS — CdTe . . .	52
Система CdS — CdCl <sub>2</sub> . . .	53
Система CdS — HgS . . .	53
Система CdS — Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	54
Система CdS — GaAs . . .	55
Система CdS — Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	55
Система CdS — In . . .	55
Система CdS — InAs . . .	56
Система CdS — InS . . .	56
Система CdS — In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	57
Система CdS — TiS . . .	58
Система CdS — Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	58
Система CdS — Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	58
Система CdS — YbS . . .	58
Система CdS — SiS <sub>2</sub> . . .	58
Система CdS — GeS <sub>2</sub> . . .	58
Система CdS — Sn . . .	58
Система CdS — SnS <sub>2</sub> . . .	59
Система CdS — PbS . . .	59
Система CdS — PbSe . . .	60
Система CdS — P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> . . .	60
Система CdS — As . . .	60
Система CdS — As <sub>2</sub> S <sub>2</sub> . . .	61
Система CdS — As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	61
Система CdS — Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	61
Система CdS — Bi . . .	61
Система CdS — Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	62
Система CdS — SeO <sub>2</sub> . . .	63
Система CdS — Te . . .	63
Система CdS — Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	64
Система CdS — MoO <sub>3</sub> . . .	64
Система CdS — I <sub>2</sub> . . .	64
Система CdS — MnS . . .	64
Система CdS — CoS . . .	65

## Глава V

### Системы на основе CdSe

Система CdSe — Cu . . .	66
Система CdSe — CuCl <sub>2</sub> . . .	66
Система CdSe — CuGaSe <sub>2</sub> . . .	66
Система CdSe — CuInSe <sub>2</sub> . . .	66
Система CdSe — CuSe . . .	66

Система CdSe — Cu <sub>2</sub> Se . . .	66
Система CdSe — AgCl . . .	67
Система CdSe — Ag <sub>2</sub> Se . . .	67
Система CdSe — MgSe . . .	67
Система CdSe — Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . .	67
Система CdSe — CdSnAs <sub>2</sub> . . .	67
Система CdSe — Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub> . . .	68
Система CdSe — Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . .	68
Система CdSe — CdTe . . .	69
Система CdSe — CdCl <sub>2</sub> . . .	69
Система CdSe — HgSe . . .	70
Система CdSe — Al <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	70
Система CdSe — Ga . . .	70
Система CdSe — GaAs . . .	71
Система CdSe — GaSe . . .	71
Система CdSe — Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	71
Система CdSe — In . . .	72
Система CdSe — InAs . . .	72
Система CdSe — InSe . . .	72
Система CdSe — In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	72
Система CdSe — TISe . . .	73
Система CdSe — TI <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	73
Система CdSe — GeSe <sub>2</sub> . . .	73
Система CdSe — SnSe <sub>2</sub> . . .	74
Система CdSe — PbS . . .	74
Система CdSe — PbSe . . .	74
Система CdSe — PbTe . . .	74
Система CdSe — P <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> . . .	74
Система CdSe — Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	75
Система CdSe — Bi . . .	75
Система CdSe — BiSe . . .	78
Система CdSe — Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	78
Система CdSe — SeO <sub>3</sub> . . .	79
Система CdSe — Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	79
Система CdSe — MnSe . . .	80

## Глава VI

### Системы на основе CdTe

Система CdTe — Cu . . .	81
Система CdTe — CuInTe <sub>2</sub> . . .	82
Система CdTe — CuGaTe <sub>2</sub> . . .	83
Система CdTe — Cu <sub>2</sub> Te . . .	83
Система CdTe — Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub> . . .	83
Система CdTe — Ag . . .	83
Система CdTe — AgInTe <sub>2</sub> . . .	84
Система CdTe — Au . . .	84
Система CdTe — Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> . . .	85
Система CdTe — Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . .	85
Система CdTe — CdGeTe <sub>3</sub> . . .	85
Система CdTe — CdSnAs <sub>2</sub> . . .	85
Система CdTe — CdSnTe <sub>3</sub> . . .	86
Система CdTe — Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub> . . .	86
Система CdTe — CdAs <sub>2</sub> . . .	86
Система CdTe — Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . .	86
Система CdTe — CdSb . . .	87
Система CdTe — CdCl <sub>2</sub> . . .	87
Система CdTe — CdBr <sub>2</sub> . . .	87
Система CdTe — CdI <sub>2</sub> . . .	88
Система CdTe — Hg . . .	88
Система CdTe — HgTe . . .	89

Система CdTe — AlSb . . .	90
Система CdTe — Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	90
Система CdTe — Ga . . .	90
Система CdTe — GaAs . . .	91
Система CdTe — GaSb . . .	91
Система CdTe — GaTe . . .	92
Система CdTe — Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	92
Система CdTe — In . . .	93
Система CdTe — InP . . .	96
Система CdTe — InAs . . .	96
Система CdTe — InSb . . .	97
Система CdTe — InTe . . .	97
Система CdTe — In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	98
Система CdTe — In <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> . . .	98
Система CdTe — In <sub>9</sub> Te <sub>7</sub> . . .	98
Система CdTe — TI . . .	99
Система CdTe — TITe . . .	99
Система CdTe — TI <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	100
Система CdTe — Ge . . .	100
Система CdTe — GeTe . . .	100
Система CdTe — Sn . . .	101
Система CdTe — SnTe . . .	102
Система CdTe — Pb . . .	102
Система CdTe — PbTe . . .	103
Система CdTe — As . . .	103
Система CdTe — As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	104
Система CdTe — Sb . . .	104
Система CdTe — Bi . . .	105
Система CdTe — Cr <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	105
Система CdTe — Mn . . .	105
Система CdTe — Fe . . .	105
Система CdTe — FeTe . . .	106
Система CdTe — Co . . .	106

## Глава VII

### Системы на основе HgS

Система HgS — Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> . . .	107
Система HgS — K <sub>2</sub> S . . .	107
Система HgS — Rb <sub>2</sub> S . . .	107
Система HgS — Cu <sub>2</sub> S . . .	107
Система HgS — CuCl . . .	107
Система HgS — CuBr . . .	108
Система HgS — AgAs <sub>2</sub> . . .	108
Система HgS — Ag <sub>2</sub> S . . .	108
Система HgS — HgO . . .	108
Система HgS — HgSe . . .	108
Система HgS — HgTe . . .	109
Система HgS — HgF <sub>2</sub> . . .	109
Система HgS — HgCl <sub>2</sub> . . .	109
Система HgS — HgBr <sub>2</sub> . . .	109
Система HgS — HgI <sub>2</sub> . . .	110
Система HgS — Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	110
Система HgS — Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	110
Система HgS — In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	110
Система HgS — TI <sub>2</sub> S . . .	110
Система HgS — TI <sub>2</sub> Se . . .	111
Система HgS — SiS <sub>2</sub> . . .	111
Система HgS — GeS <sub>2</sub> . . .	111
Система HgS — PbS . . .	111

Система HgS — P . . .	112
Система HgS — P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> . . .	112
Система HgS — As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	112
Система HgS — Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	113
Система HgS — Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . .	113
Система HgS — SeO <sub>2</sub> . . .	114
Система HgS — MnS . . .	114

## Глава VIII

<b>Системы на основе HgSe</b>	<b>115</b>
Система HgSe — K <sub>2</sub> Se . . .	115
Система HgSe — Rb <sub>2</sub> Se . . .	115
Система HgSe — HgO . . .	115
Система HgSe — HgTe . . .	115
Система HgSe — HgF <sub>2</sub> . . .	115
Система HgSe — HgCl <sub>2</sub> . . .	116
Система HgSe — HgBr <sub>2</sub> . . .	116
Система HgSe — HgI <sub>2</sub> . . .	116
Система HgSe — Al <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	116
Система HgSe — Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	116
Система HgSe — InSe . . .	117
Система HgSe — In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	117
Система HgSe — TlSe . . .	117
Система HgSe — Tl <sub>2</sub> Te . . .	118
Система HgSe — Ge . . .	118
Система HgSe — GeSe <sub>2</sub> . . .	119
Система HgSe — PbSe . . .	119
Система HgSe — P . . .	119
Система HgSe — Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . .	119
Система HgSe — MnSe . . .	120

## Глава IX

<b>Системы на основе HgTe</b>	<b>121</b>
Система HgTe — HgO . . .	121
Система HgTe — HgCl <sub>2</sub> . . .	121
Система HgTe — HgBr <sub>2</sub> . . .	121
Система HgTe — HgI <sub>2</sub> . . .	121
Система HgTe — AlSb . . .	121
Система HgTe — Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	121
Система HgTe — GaSb . . .	122
Система HgTe — GaTe . . .	122
Система HgTe — Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	122
Система HgTe — InAs . . .	122
Система HgTe — InSb . . .	123
Система HgTe — In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	123
Система HgTe — TlTe . . .	124
Система HgTe — Tl <sub>2</sub> Te . . .	124
Система HgTe — GeTe . . .	124
Система HgTe — PbTe . . .	125
Система HgTe — Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	125
Система HgTe — Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . .	125
Система HgTe — MnTe . . .	125

## Глава X

### Многокомпонентные системы 127

#### Тройные системы . . . . . 127

Система ZnS — NaOH — H <sub>2</sub> O . . . .	127
Система ZnS — Na <sub>2</sub> S — H <sub>2</sub> O . . . .	127
Система ZnS — Na <sub>2</sub> S — Cu . . . .	127
Система ZnS — Na <sub>2</sub> S — ZnO . . . .	127
Система ZnS — NaCl — NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . .	129
Система ZnS — K <sub>2</sub> S — GeS <sub>2</sub> . . . .	129
Система ZnS — CuInS <sub>2</sub> — MnS . . . .	129
Система ZnS — Cu <sub>2</sub> S — CaO . . . .	130
Система ZnS — Cu <sub>1,8</sub> S — PbS . . . .	131
Система ZnS — Cu <sub>2</sub> S — FeS . . . .	134
Система ZnS — ZnO — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	134
Система ZnS — PbS — FeS . . . .	134
Система ZnSe — Ga — GaP . . . .	134
Система ZnSe — Ga — GaAs . . . .	134
Система ZnSe — GaAs — Sn . . . .	135
Система ZnTe — CdTe — Ga . . . .	137
Система CdS — K <sub>2</sub> S — GeS <sub>2</sub> . . . .	137
Система CdS — KCl — CdCl <sub>2</sub> . . . .	137
Система CdS — CuS — HgS . . . .	137
Система CdS — BaS — SnS <sub>2</sub> . . . .	137
Система CdS — ZnCl <sub>2</sub> — CdCl <sub>2</sub> . . . .	137
Система CdS — CdO — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	138
Система CdS — CdSe — CdTe . . . .	138
Система CdS — HgS — GeS <sub>2</sub> . . . .	138
Система CdS — HgS — SnS <sub>2</sub> . . . .	138
Система CdS — Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> — In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . .	138

Системы CdS — Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> — SiS <sub>2</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) . . . .	138
Системы CdS — Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> — GeS <sub>2</sub> . . . .	139
Система CdSe — KCl — CdCl <sub>2</sub> . . . .	140
Система CdSe — Cu — Ga . . . .	140
Система CdSe — ZnCl <sub>2</sub> — CdCl <sub>2</sub> . . . .	140
Система CdSe — CdTe — CdCl <sub>2</sub> . . . .	140
Система CdTe — KCl — CdCl <sub>2</sub> . . . .	141
Система CdTe — AgInTe <sub>2</sub> — HgTe . . . .	141
Система CdTe — ZnCl <sub>2</sub> — CdCl <sub>2</sub> . . . .	141
Система CdTe — Cd — InSb . . . .	141
Система CdTe — CdCl <sub>2</sub> — CdI <sub>2</sub> . . . .	141
Система CdTe — In — InAs . . . .	142
Система CdTe — In — InSb . . . .	142
Система HgS — HgSe — HgTe . . . .	142
Система HgTe — GeSe — GeSe <sub>2</sub> . . . .	142
Система HgTe — GeSe <sub>2</sub> — GeTe . . . .	143
<i>Тройные взаимные системы</i> . . . .	143
Система ZnS + CdSe ⇌ ZnSe + CdS . . . .	143
Система ZnS + CdTe ⇌ ZnTe + CdS . . . .	143
Система ZnSe + CdTe ⇌ ZnTe + CdSe . . . . .	144
Система 3CdSe + In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ⇌ 3CdTe + In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . .	144
Система 3CdSe + 2CrCl <sub>3</sub> ⇌ 3CdCl <sub>2</sub> + Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . .	145
Система HgSe + GeTe ⇌ HgTe + GeSe . . . . .	145
<i>Четверная система</i> . . . .	145
Система ZnS — Cu <sub>2-x</sub> S — PbS — FeS . . . . .	145
Список литературы . . . .	147

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

*c* — киноварь  
*ch* — халькопирит  
*E<sub>n</sub>* — тройная эвтектика  
*e<sub>n</sub>* — двойная эвтектика  
*k* — постоянная Больцмана ( $1,38042 \times 10^{-23}$  Дж/°С)  
*L* — жидкость  
*n* — 1, 2, ...  
*P<sub>n</sub>* — тройная перитектика  
*p<sub>n</sub>* — двойная перитектика

*R* — универсальная газовая постоянная (8314,31 Дж/(кмоль · °С))  
*s* — сфалерит  
*T* — температура, К  
*t* — температура, °С  
*x* — концентрация, %  
*ω* — вюртцит  
*α, β, γ, δ, ε, η* — твердые растворы  
*α* (CdTe) — твердый раствор на основе ...  
*α-, β-* — структурная модификация соединения



## СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ZnS

Система ZnS — Na<sub>2</sub>S

Наиболее достоверная диаграмма состояния (рис. 1) эвтектического типа с перитектическими превращениями [171]. По перитектической реакции образуются соединения ZnS · 3Na<sub>2</sub>S при 820 ± 5° С и ZnS · Na<sub>2</sub>S при 615 ± 5° С. Эв-

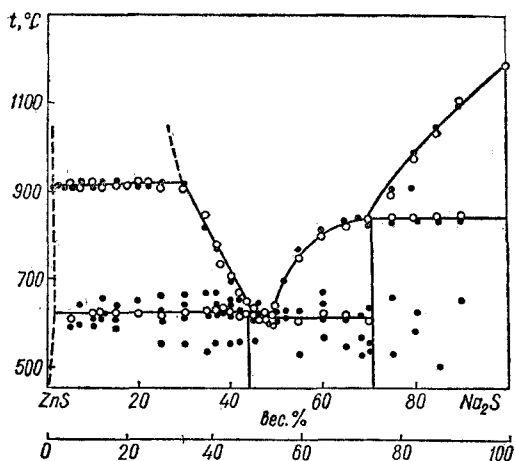


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ZnS — Na<sub>2</sub>S [171]:  
● — [327]; ○ — [170].

тектика содержит 54,5% (49 вес.%) Na<sub>2</sub>S и кристаллизуется при 605° С. Других соединений в системе не обнаружено. Изотерма при 910° С в области первичной кристаллизации ZnS соответствует фазовому переходу сфалерит — вюрцит. Наряду с фазами, обозначенными на диаграмме состояния, в области существования соединения ZnS · Na<sub>2</sub>S обнаружена в незначитель-

ных количествах дополнительная фаза. По-видимому, она образовалась в результате окисления ZnS · Na<sub>2</sub>S, отнести ее следует к оксосульфидному типу, а состав можно определить фигуративной точкой системы Zn — Na — S — O.

Система исследована и в других работах. Так, методами дифференциально-термического и микроструктурного анализов [327] в системе

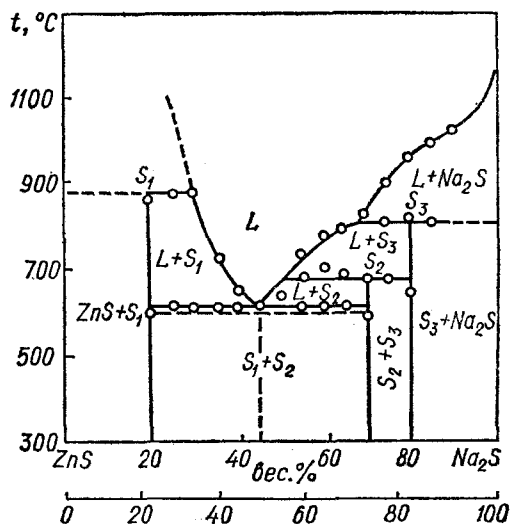


Рис. 2. Диаграмма состояния системы ZnS — Na<sub>2</sub>S [216].

обнаружены химические соединения ZnS · 5Na<sub>2</sub>S, ZnS · 3Na<sub>2</sub>S, ZnS · Na<sub>2</sub>S и 2ZnS · Na<sub>2</sub>S, которые плавятся инконгруэнтно соответственно при 810, 680, 610 и 870° С. Однако соединение ZnS · Na<sub>2</sub>S соответствует эвтектической точке, а существование других соедине-

ний, кроме  $ZnS \cdot 3Na_2S$ , методом дифференциально-термического анализа не подтверждено [170]. Соединение  $ZnS \cdot 3Na_2S$  плавится с разложением при  $805^\circ C$ , эвтектика содержит 42,5% (48 вес.%)  $ZnS$  и кристаллизуется при  $590^\circ C$ . В области первичной кристаллизации  $ZnS$  зафиксированы эффекты при  $900^\circ C$ , связанные с переходом структур сфалерит — вюрцит. При содержании 23,8—50,5% (20—45 вес.%)  $Na_2S$  и  $625^\circ C$  обнаружены небольшие термические эффекты, природа которых не установлена.

Обнаруженные с помощью методов дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного и химического анализов соединения [216]  $2ZnS \cdot Na_2S$  и  $ZnS \cdot 5Na_2S$  (рис. 2) плавятся инконгруэнтно соответственно при  $870$  и  $810^\circ C$ . Температура плавления  $ZnS \cdot 3Na_2S$  составляет  $680^\circ C$ . Эвтектика содержит 50,5% (45 вес.%)  $Na_2S$  и кристаллизуется при  $615^\circ C$ . Соединения  $ZnS \cdot 3Na_2S$  и  $ZnS \cdot 5Na_2S$  неустойчивы и ниже  $600^\circ C$  разлагаются с образованием  $ZnS \cdot Na_2S$ .

### Система $ZnS - CuAlS_2$

Диаграмма состояния не построена. Методом рентгенофазового анализа исследованы образцы, отожженные в различных режимах [364]. В интервале концентрации 68—100%  $ZnS$  (температура отжига  $1000^\circ C$  [364]) образуются твердые растворы со структурой сфалерита. Параметр решетки твердых растворов сначала возрастает с увеличением содержания  $CuAlS_2$  до 1%, а затем уменьшается. При 33%  $CuAlS_2$  в системе появляется фаза с тетрагональной структурой ( $a = 5,332 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,429 \text{ \AA}$ ).

В образцах, отожженных в течение 48 ч при  $800^\circ C$ , параметры решетки в пределах области гомогенности изменяются линейно [442]. Переход халькопирит — сфалерит осуществляется при содержании  $ZnS$  около 65%. Четверных фаз в системе не обнаружено.

### Система $ZnS - CuGaS_2$

Диаграмма состояния не построена. Тройное соединение  $CuGaS_2$  кристаллизуется в структуре халькопирита ( $a = 5,34 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,47 \text{ \AA}$ ), близкой к структуре цинковой обманки [379]. Сходство структур способствует образованию твердых растворов. Структура сфалерита сохраняется до 40%  $CuGaS_2$ , а параметр решетки почти линейно уменьшается от  $5,404 \text{ \AA}$  для чистого  $ZnS$  до  $5,340 \text{ \AA}$  для твердого раствора, содержащего 40%  $CuGaS_2$  [333]. Фазовый переход халькопирит — сфалерит (для образцов, отожженных при  $800^\circ C$ ) осуществляется при содержании  $ZnS$  около 33%. Растворимость  $CuGaS_2$  в  $ZnS$  при  $975^\circ C$  составляет 33,3% (по данным

спектров люминесценции). Четверных фаз в системе не обнаружено.

Образцы системы синтезировали из  $ZnS$  и  $CuGaS_2$  в атмосфере  $H_2S$  при  $900^\circ C$  в течение 1 ч [333].

### Система $ZnS - CuInS_2$

Полностью диаграмма состояния не построена. Исследованы только фазовые превращения в твердом состоянии. С помощью рентгенофазового анализа обнаружено образование твердых растворов, однако границы их существования не определены. Фазовый переход халькопирит — сфалерит в образцах, отожженных при  $800^\circ C$ , наблюдается при 33%  $ZnS$  [442].

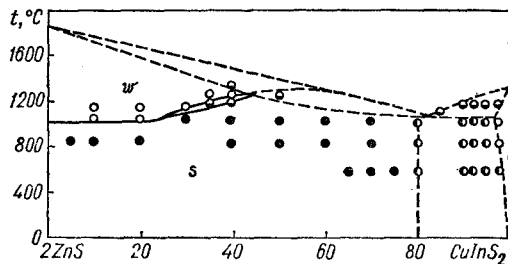


Рис. 3. Фазовые равновесия в системе  $2ZnS - CuInS_2$  [457]:

○, ● — однофазные образцы; ○, ● — двухфазные образцы.

С помощью рентгенографического анализа [457] установлено, что при добавлении к  $ZnS$  30—40%  $CuInS_2$  (система рассматривается как  $2ZnS - CuInS_2$ ) температура фазового перехода сфалерит — вюрцит возрастает (рис. 3). Зависимость параметров решетки вюрцитной фазы от состава незначительно отклоняется от линейной. Граница твердых растворов со структурой сфалерита достигает 80%  $CuInS_2$ . Область твердых растворов  $ZnS$  в  $CuInS_2$  незначительна.

Температура отжига исследуемых образцов составляла  $310-1330^\circ C$ , время отжига — от 15 мин до 1 мес. [457].

### Система $ZnS - CuS$

Попытки синтезировать тройные сульфиды в системе  $ZnS - CuS$  из элементарных веществ при различных содержаниях  $CuS$  не дали положительных результатов [352]. В образцах, полученных отжигом при  $500-1350^\circ C$  в течение 30—6 дней, рентгенофазовым анализом во всех случаях обнаруживалась смесь сульфидов цинка и меди.

## Система ZnS — Cu<sub>2</sub>S

Диаграмма состояния (рис. 4) перитектического типа. Перитектическая точка соответствует 34% (24 вес.%) ZnS и 1210° С [173]. Растворимость ZnS в Cu<sub>1,8</sub>S резко уменьшается с понижением температуры от 42,3% (31 вес.%) при 1210° С до 1,6% (1,0 вес.%) при 400° С. Небольшие тепловые эффекты при 860° С, вероятно, относятся к полиморфному превращению вюрцит — сфалерит [173]. При 800° С растворимость Cu<sub>2</sub>S в ZnS незначительна, а растворимость ZnS в Cu<sub>2</sub>S составляет 8% [375].

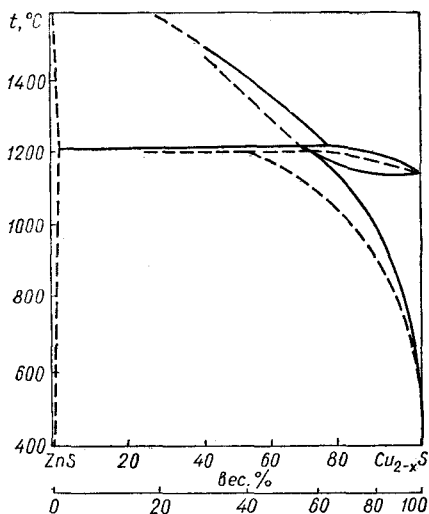


Рис. 4. Диаграмма состояния системы ZnS — Cu<sub>2-x</sub>S [173].

В области 800—1100° С температурная зависимость растворимости Cu<sub>2</sub>S в ZnS описывается следующим уравнением [39]:

$$\lg c_{\text{Cu}_2\text{S}} = -4033/T + 2,968.$$

В области 700—1100° С эту зависимость можно описать как

$$\lg c = -5058/T + 2,06,$$

где  $c$  — соотношение числа грамм-атомов Cu к числу грамм-молей ZnS.

Заниженность [231] температуры фазовых превращений обусловлена тем, что опыты проводились в графитовых тиглях с использованием толстостенных чехлов, в результате чего проявлялась значительная инерционность при регистрации термических эффектов.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [173, 231, 375], рас-

творимость Cu<sub>2</sub>S в ZnS определена методом диффузионного насыщения с последующим секционированием образцов и химико-аналитическим определением содержания меди [39, 220].

## Система ZnS — AgAlS<sub>2</sub>

Построена [442] часть диаграммы состояния ниже 1020° С (рис. 5). При 1000° С структура халькопирита сохраняется до 20% ZnS. Если содержание ZnS больше 20%, в системе обнаруживаются две фазы: со структурами вюрцита и халькопирита. Сплавы в интервале концен-

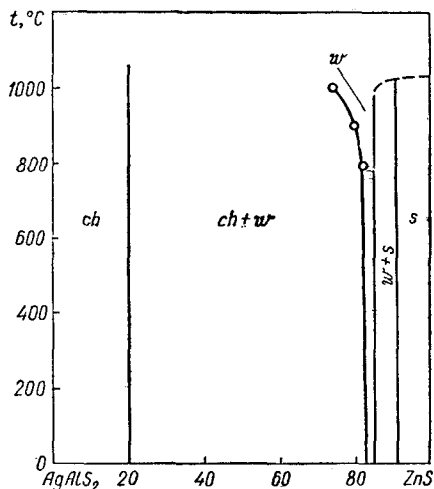


Рис. 5. Фазовые равновесия в системе ZnS — AgAlS<sub>2</sub> ниже 1020° С [442].

траций 83—86% ZnS, отожженные при 800° С, имеют структуру вюрцита. Смеси, содержащие 86—91% ZnS, кристаллизуются в структурах вюрцита и сфалерита. В области 91—100% ZnS существует только фаза сфалерита. Образцы, содержащие 83—100% ZnS при 1000° С, приобретают структуру вюрцита.

Система исследована с помощью рентгенофазового анализа.

## Система ZnS — AgGaS<sub>2</sub>

Построена [442] часть диаграммы состояния ниже 1020° С (рис. 6). Методом рентгенофазового анализа установлено, что в области 0—14% ZnS существует фаза со структурой халькопирита. При 14—66% ZnS образуются фазы со структурой халькопирита и вюрцита. Образцы, содержащие 66% ZnS, закаленные от 1000° С, и 75% ZnS, закаленные от 900° С, имеют структуру вюрцита. В области 77—83% ZnS стабильной явля-

ется структура вюрцитита; при содержании 83—91% ZnS существует смесь фаз со структурами вюрцитита и сфалерита, а при большем содержании ZnS образуется только одна фаза со структурой сфалерита.

В образцах системы, которые готовили нагреванием смеси ZnS и AgGaS<sub>2</sub> в атмосфере H<sub>2</sub>S

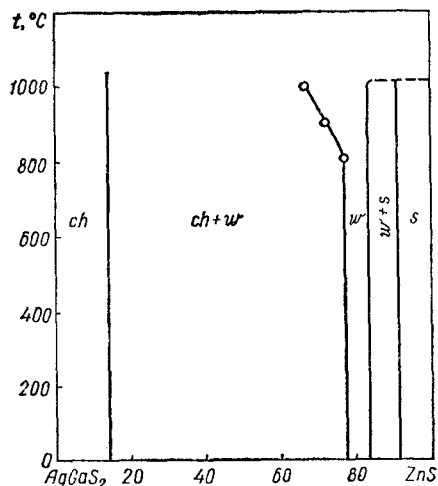


Рис. 6. Фазовые равновесия в системе ZnS — AgGaS<sub>2</sub> ниже 1020° С [442].

при 900° С в течение 1 ч [333], при 5% AgGaS<sub>2</sub> сохраняется кубическая структура. В области 5—20% AgGaS<sub>2</sub> присутствуют фазы с кубической и гексагональной структурами, а выше 20% AgGaS<sub>2</sub> существует только одна фаза с гексагональной структурой. Растворимость AgGaS<sub>2</sub> в ZnS при 900° С находится в пределах 5—10% [333].

### Система ZnS — AgInS<sub>2</sub>

Построена [442] часть диаграммы состояния ниже 1020° С (рис. 7). Прибавление ZnS к AgInS<sub>2</sub> до 50% не изменяет его структуры. Образец, содержащий 50% ZnS, при закалке от 1000° С кристаллизуется в структуре вюрцитита. Однофазная вюрцититная область находится в интервале 75—88% ZnS. При 88—93% ZnS существуют фазы со структурами вюрцитита и сфалерита, а при более высоком содержании ZnS стабильной является фаза со структурой сфалерита.

### Система ZnS — Ag<sub>2</sub>S

Диаграмма состояния (рис. 8) эвтектического типа [283]. Растворимость Ag<sub>2</sub>S в ZnS определенная насыщением тонких слоев, при 600, 700 и 750° С равна соответственно 0,011, 0,027 и 0,052% Ag<sub>2</sub>S [65]. Монокристаллы ZnS с содер-

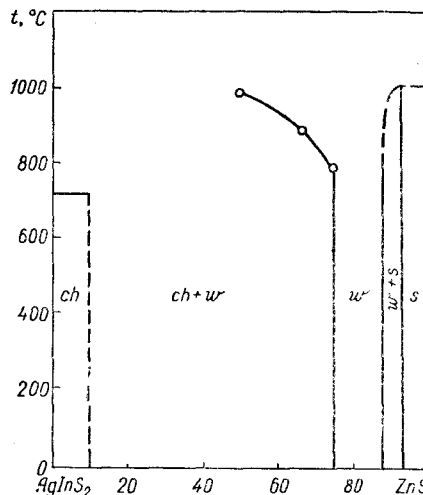


Рис. 7. Фазовые равновесия в системе ZnS — AgInS<sub>2</sub> ниже 1020° С [442].

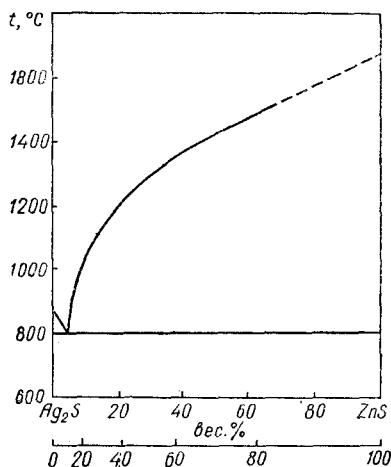


Рис. 8. Диаграмма состояния системы ZnS — Ag<sub>2</sub>S [283].

жением менее  $2 \cdot 10^{-5}\%$  Ag<sub>2</sub>S прозрачны, подобно нелегированным [16]. С увеличением содержания Ag<sub>2</sub>S они приобретают вначале желтоватый, а затем коричневый оттенок. Измерением микротвердости установлено, что при комнатной температуре в ZnS растворяется не более  $2 \times 10^{-5}\%$  Ag<sub>2</sub>S.

Попытки синтезировать тройные соединения в системе ZnS — Ag<sub>2</sub>S из элементарных веществ при содержании цинка не выше 50% не дали положительных результатов [352]. Рентгенофа-

зовым анализом отожженных при 800—1350° С в течение 15—6 дней образцов во всех случаях обнаруживалась смесь исходных сульфидов. Структурные исследования образцов, полученных рекристаллизацией смеси  $\text{Ag}_2\text{S}$  с 10%  $\text{Zn}$  в токе  $\text{H}_2$  при 700° С в течение 15 дней, показали, что все они являются двухфазными.

### Система $\text{ZnS} - \text{MgS}$

Диаграмма состояния не построена. Установлено [169], что при 1100° С в системе существуют ограниченные твердые растворы, растворимость  $\text{MgS}$  в  $\text{ZnS}$  составляет 22% [169] (25% [456]). Растворение  $\text{MgS}$  в  $\text{ZnS}$  сопровождается возрастанием параметров решетки твердых растворов [17, 169, 456]. Твердые растворы на основе  $\text{MgS}$  образуются до 5%  $\text{ZnS}$  [169]. Микроструктурным анализом установлено [289], что при содержании 8—16% (5—10 вес.%)  $\text{MgS}$  образуются ненапряженные кристаллы. С увеличением концентрации  $\text{MgS}$  внутренние напряжения в кристаллах увеличиваются, а при содержании  $\text{MgS}$  выше 30—43% (20—30 вес.%) в образцах обнаруживаются две фазы. Выращенные методом направленной кристаллизации монокристаллы твердых растворов со стороны  $\text{ZnS}$  имеют структуру сфалерита [17, 233]. С увеличением содержания  $\text{MgS}$  значительно возрастает концентрация дефектов, и при 11,2%  $\text{MgS}$  образуются кристаллы со структурой вюртцита, которая сохраняется до 48,9%  $\text{MgS}$ . При более высоких концентрациях  $\text{MgS}$  образцы становятся двухфазными. В области существования твердых растворов со структурой вюртцита ширина запрещенной зоны изменяется от 3,53 до 3,95 эВ [17]. Коэффициент распределения  $\text{MgS}$  в  $\text{ZnS}$   $k < 1$  [233].

Образцы системы  $\text{ZnS} - \text{MgS}$  получали спеканием смеси  $\text{ZnO}$  и  $\text{MgO}$  в токе  $\text{CS}_2$  при 1050—1100° С в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе [169].

### Система $\text{ZnS} - \text{MgF}_2$

Путем совместного испарения  $\text{ZnS}$  и  $\text{MgF}_2$ , находящихся при различных температурах, получены пленки твердых растворов, содержащих до 30%  $\text{ZnS}$  в  $\text{MgF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  в  $\text{ZnS}$  [484]. В средней области составов совместно существуют оба твердых раствора. Параметры решетки  $\text{ZnS}$  увеличиваются линейно при добавлении  $\text{MgF}_2$ , а параметры решетки  $\text{MgF}_2$  линейно уменьшаются при добавлении  $\text{ZnS}$ .

### Система $\text{ZnS} - \text{CaO}$

Система является неквазибинарным диагональным сечением (рис. 9) тройной взаимной системы  $\text{ZnS} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CaS}$  [293, 331].

Температура кристаллизации  $\text{ZnS}$  резко снижается при добавлении к нему  $\text{CaO}$ . При 16,2% (10 вес.%)  $\text{CaO}$  температура первичной кристаллизации достигает минимального значения (1230° С). С дальнейшим увеличением содержания  $\text{CaO}$  температура первичного выделения твердой фазы повышается и при концентрации около 63,5% (50 вес.%)  $\text{CaO}$  достигает 1350° С. Порядок кристаллизации фаз можно представить следующей схемой. Из расплава с содержанием до 16,2%

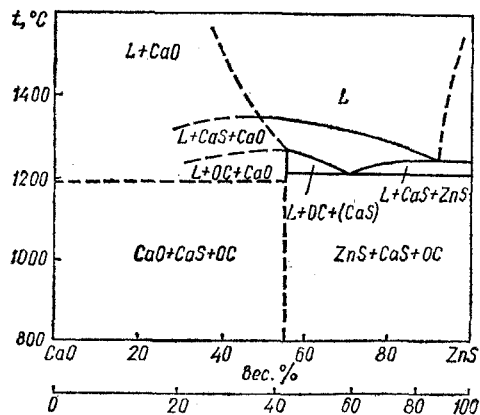


Рис. 9. Политермическое сечение  $\text{ZnS} - \text{CaO}$  [293].

(10 вес.%)  $\text{CaO}$  идет первичное выделение  $\text{ZnS}$ , а в интервале 16,2—63,5% (10—50 вес.%)  $\text{CaO}$  — сульфида кальция. Для составов с содержанием более 63,5% (50 вес.%)  $\text{CaO}$  первично кристаллизуется  $\text{CaO}$ . При содержании в сплавах более 42,7% (30 вес.%)  $\text{CaO}$  по вторичной кристаллизации идет выпадение из расплава цинкокальциевого оксисульфида ( $\text{OC}$ ). Полная кристаллизация сплавов наступает при 1205 и 1190° С с выделением  $\text{OC}$  совместно с ранее кристаллизующимися фазами [293, 331].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, микроструктурного и локального рентгеноспектрального анализов [293, 331].

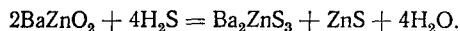
### Система $\text{ZnS} - \text{CaS}$

В системе при 1100° С взаимная растворимость компонентов не обнаружена [169].

### Система $\text{ZnS} - \text{BaS}$

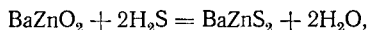
Диаграмма состояния не построена. В результате обменной реакции при 800° С путем обработки  $\text{BaZnO}_2$  в токе сухого  $\text{H}_2\text{S}$  получено

[448] соединение  $Ba_2ZnS_3$ :



Оно кристаллизуется в орторомбической структуре, параметры решетки которой  $a = 12,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,65 \text{ \AA}$  и  $c = 4,21 \text{ \AA}$  [448] ( $a = 12,054 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,647 \text{ \AA}$  и  $c = 4,21 \text{ \AA}$  [449]), с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке. Рентгенографическая плотность  $Ba_2ZnS_3$  равна  $4,52 \text{ г/см}^3$ , а пикнометрическая  $4,50 \text{ г/см}^3$  [448, 449]. Температура плавления  $Ba_2ZnS_3$ , определенная методом дифференциально-термического анализа, составляет  $997^\circ \text{C}$  [449] ( $977^\circ \text{C}$  [416]), ширина запрещенной зоны находится в пределах  $3,3\text{--}3,5 \text{ эВ}$  [449]. Кристаллы  $Ba_2ZnS_3$  разлагаются на воздухе при  $800^\circ \text{C}$  [416].

Соединение  $BaZnS_2$  (структура орторомбическая,  $a = 12,07 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,65 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,22 \text{ \AA}$ ), обнаруженное [386] в системе, а также полученное [448] тем же методом, что и  $Ba_2ZnS_3$ , по реакции



является смесью  $ZnS$  и  $Ba_2ZnS_3$  [449]. Существование соединения  $Ba_4ZnS_5$  [411] не подтверждено [449].

### Система $ZnS - ZnO$

Диаграмма состояния не построена. Сочетанием химического и рентгенографического методов анализа определена [323] температурная зависимость растворимости  $ZnO$  в  $ZnS$ . Растворимость  $ZnO$  в  $ZnS$  составляет соответственно 2,38; 1,96 и 1,58% при  $1200$ ;  $1100$  и  $1000^\circ \text{C}$  (точность определения  $\pm 0,05\%$ ). Теплота растворения  $ZnO$  в вюртците равна  $32,2 \pm 2,9 \text{ кДж/моль}$ . При прокаливании  $ZnS$  в присутствии  $ZnO$  [401, 454] постоянная решетки образовавшегося твердого раствора уменьшается. Образец с наименьшим значением постоянной решетки при данной температуре можно считать насыщенным твердым раствором. Значения растворимости  $ZnO$  в  $ZnS$  (около 1% при  $1060\text{--}1200^\circ \text{C}$ ) являются приближенными, так как концентрация насыщенных твердых растворов была рассчитана по закону Вегарда, применимость которого для указанной системы не проверена.

### Система $ZnS - ZnSe$

Диаграмма состояния не построена. Установлено, что квазибинарная система  $ZnS - ZnSe$  близка к идеальной: отклонения от закона Рауля невелики. При изучении масс-спектров системы в газовой фазе обнаружены в основном атомы  $Zn$  и молекулы  $S_2$ ,  $Se_2$  и  $SSe$  [175], что подтверждает полную диссоциацию халькогенидов цинка при испарении на атом  $Zn$  и двухатомную

молекулу халькогена. Экстремум парциального давления молекул  $SSe$  смещен от эквимолярного состава в сторону труднолетучего компонента  $ZnS$ .

В системе получены [6] однородные и гомогенные по составу во всей области концентраций монокристаллы. Зависимости параметров решетки, ширины запрещенной зоны и микротвердости от состава являются типичными для систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов. При рентгенографическом исследовании твердых растворов обнаружено прорастание политипов 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 10Н [427].

### Система $ZnS - ZnTe$

Диаграмма состояния (рис. 10) эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии и неограниченной — в жидком. Эвтектика содержит 26%  $ZnS$  и кристаллизуется при  $1260^\circ \text{C}$ . Экспериментально термические эффекты ликвидуса выше  $1325^\circ \text{C}$  не определены [296] из-за высокой

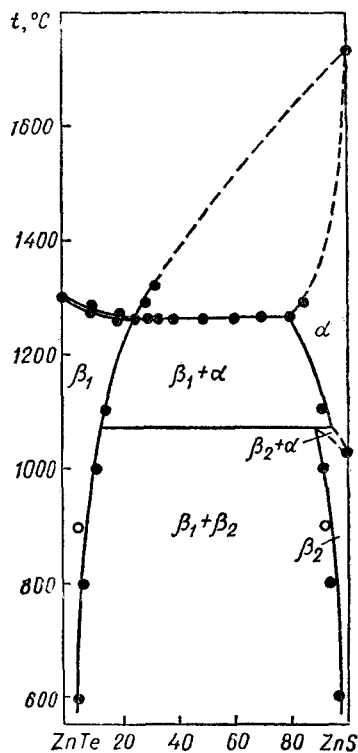


Рис. 10. Диаграмма состояния системы  $ZnS - ZnTe$ :  
○ — [405]; ● — [296].

летучести ZnTe и условий опыта (низкая устойчивость применяемых кварцевых ампул). В области составов, обогащенных ZnS, линии ликвидуса и солидуса экстраполируются в точку плавления ZnS.

Твердые растворы на основе ZnS имеют структуру сфалерита при 1000° С и вюртцита — при 1100° С. В двухфазной области переход структур сфалерит — вюртцит происходит при  $1070 \pm 10^\circ \text{С}$  [296]. Рентгенофазовым анализом

Таблица 1. Взаимная растворимость ZnTe и ZnS

$t, ^\circ\text{С}$	$x_{\text{ZnTe}}, \%$	$x_{\text{ZnS}}, \%$
600	3	4
800	6,5	8
1000	8	12
1100	9,5	16

твердых растворов, синтезированных путем отжига порошкообразных бинарных соединений при 900° С в течение 3 ч в атмосфере азота, установлено, что ZnTe растворим в ZnS до 8—10%, а ZnS в ZnTe — до 5% [404, 405].

Значения взаимной растворимости ZnS и ZnTe в твердом состоянии, определенной на образцах, которые отжигали при 1100° С в течение 50 ч, при 1000 и 800° С — 100 ч и при 600° С — 200 ч, приведены в табл. 1.

Более высокая растворимость ZnS в ZnTe, чем ZnTe в ZnS, по-видимому, объясняется большими размерами параметра решетки ZnTe.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [296].

### Система ZnS — ZnF<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 11) эвтектического типа [409]. В интервале от  $805 \pm 3^\circ \text{С}$  (эвтектическая температура) до 1012° С стабильной является фаза  $\beta$ -ZnS (сфалерит); при более высоких температурах стабильна фаза  $\alpha$ -ZnS (вюртцит). При 1012° С наблюдается узкая область стабильности неидентифицированной фазы, которая после выдержки на воздухе разлагается. В системе ZnS — ZnF<sub>2</sub> при 1012° С изменяется наклон кривой ликвидуса. Ниже 1012° С в системе нет неидентифицированной фазы, которая плавится, по-видимому, инконгруэнтно, так как выше и ниже 1012° С стабилен ZnS.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [409].

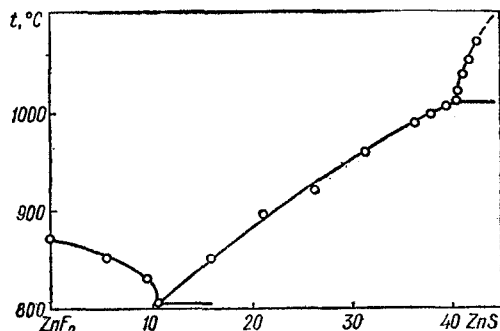


Рис. 11. Диаграмма состояния системы ZnS — ZnF<sub>2</sub> [409].

### Система ZnS — CdS

Диаграмма состояния не построена. Изучены образцы твердых растворов, полученные различными методами. Результаты исследований неидентичны. С помощью рентгенографических исследований установлено [165] образование твердых растворов со структурой сфалерита до 30% ZnS, со структурой вюртцита — до 45% CdS и сосуществование обеих модификаций в интервале 50—60% CdS. Наличие второй фазы в образцах, содержащих более 3,4% (5 вес.%) CdS [8], по-видимому, объясняется недостаточной продолжительностью отжига.

Твердые растворы, полученные другими способами, в области всех составов имеют кубическую [133] и гексагональную [352] структуры. Для состава Cd<sub>0,1</sub>Zn<sub>0,9</sub>S обнаружена кубическая фаза, присутствующая в небольшом количестве вплоть до состава Cd<sub>0,01</sub>Zn<sub>0,99</sub>S. Параметры решетки вюртцитной фазы изменяются линейно с изменением состава. Рентгенофазовым анализом монокристаллов Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S ( $0 \leq x \leq 1$ ) установлено [354], что твердые растворы в системе ZnS — CdS кристаллизуются в структуре вюртцита. При содержании ZnS около 100% образуются твердые растворы со структурой сфалерита. С помощью рентгенографического анализа в кристаллах твердых растворов установлены поллиты 2H, 3C, 4H, 6H и 10H [427].

Методами рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерениями микротвердости изучено [247] изотермическое сечение (рис. 12) диаграммы состояния тройной системы Zn — Cd — S при 80—100° С. Рентгенографическим анализом [132] кинетики образования эквивалентных твердых растворов установлено, что их структура гексагональна и что при 750° С гомогенный твердый раствор образуется на протяжении 70 мин. В смеси ZnS и CdO, нагретой до 1500° С, кроме ZnO и CdS обнаружена также

фаза твердого раствора ZnS в CdS [56]. Паровая фаза над твердыми растворами  $Zn_xCd_{1-x}S$  состоит из молекул ZnS, CdS,  $S_2$  и атомов Zn и Cd [41, 42]. При  $900^\circ C$  зависимость давления пара от состава проявляет незначительные отклонения от идеальности, что позволяет считать указанные твердые растворы регулярированными [64].

Образцы твердых растворов получали осаждением из водных растворов [165], осаждением

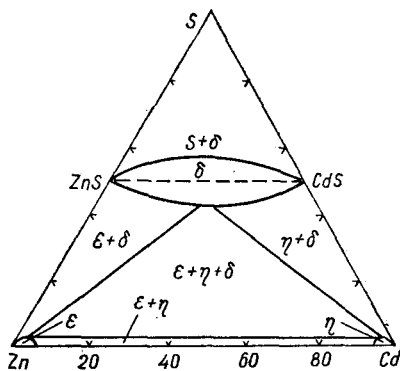
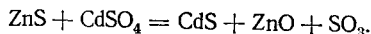


Рис. 12. Изотермическое сечение (80—100° C) диаграммы состояния системы Zn — Cd — S [247].

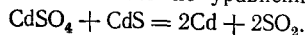
с помощью тиосульфата натрия из сернокислых солей цинка и кадмия [133], из элементарных веществ путем отжига при  $800^\circ C$  в течение 8 ч [352], из порошкообразных ZnS и CdS, предварительно прогретых при  $1100$  и  $700^\circ C$  (эквивалентную смесь ZnS и CdS прогревали в кварцевых сосудах в токе Ar) [132]. Монокристаллы  $Zn_xCd_{1-x}S$  получали методом химических транспортных реакций, а также гидротермальным методом при температуре около  $350^\circ C$  в течение 2—3 дней [354].

### Система ZnS — CdSO<sub>4</sub>

Диаграмма состояния не построена. С помощью дифференциально-термического анализа и на основании фазового состава продуктов, образующихся при селективном растворении оксидов, сульфатов и сульфидов, установлено [180], что в интервале  $600—625^\circ C$  протекает следующая реакция:



При  $780—960^\circ C$  может происходить также взаимодействие компонентов по уравнению:



Фазовый состав устанавливали полярографическим определением металлов в получаемых растворах,

### Система ZnS — CdSe

Диаграмма состояния (рис. 13) относится к типу I по классификации Розебома [294]. В связи с высокой температурой плавления ZnS термические эффекты ликвидуса и солидуса зафиксированы лишь для образцов, содержащих не более 30% ZnS. В твердом состоянии в системе ZnS — CdSe наблюдается структурное превра-

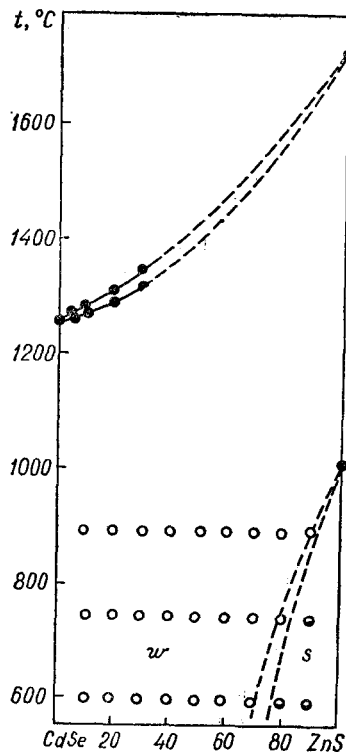


Рис. 13. Диаграмма состояния системы ZnS — CdSe [294]:

● — дифференциально-термический анализ; O, O — рентгенофазовый анализ соответственно вюрцитита и сфалерита.

щение сфалерит — вюрцит, которое по мере увеличения содержания в исходной смеси CdSe происходит при все более низких температурах. Зависимость параметров решетки от состава не является линейной: отклонение от закона Вегарда отрицательное [294].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.



## Система ZnS — CdTe

Диаграмма состояния (рис. 14) эвтектического типа с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной взаимной растворимостью — в твердом состоянии. Эвтектика содержит 14% ZnS и кристаллизуется при 1079° С [297]. Со стороны CdTe термические эффекты ликвидуса и солидуса близки между собой.

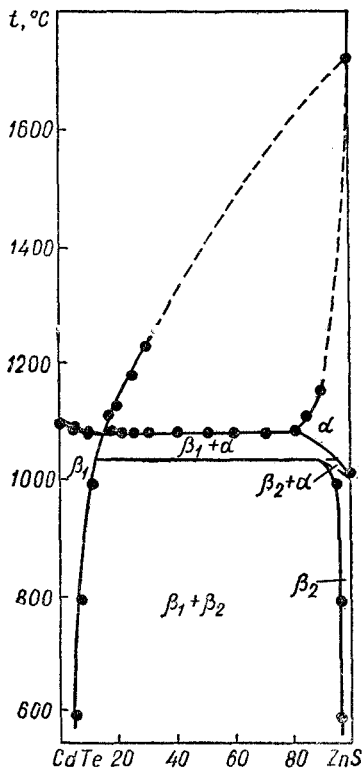


Рис. 14. Диаграмма состояния системы ZnS — CdTe [297].

Методом рентгенофазового анализа твердых растворов, выдержанных 12—24 ч при температурах выше линии солидуса и закаленных на воздухе, установлен при  $1040 \pm 10^\circ \text{C}$  фазовый переход вюрцит — сфалерит для твердых растворов на основе ZnS [297].

Растворимость в твердом состоянии определялась по сдвигу линий на дифрактограммах образцов, отожженных при 1000 и 800° С на протяжении 100 ч и при 600° С в течение 200 ч. Отжиг образцов при температурах выше 1000° С произвели не удалось из-за большой летучести CdTe. Взаимная растворимость компонентов при

Таблица 2. Взаимная растворимость ZnS и CdTe

$t, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{ZnS}}, \%$	$x_{\text{CdTe}}, \%$
600	5,5	1,5
800	8	3,5
1000	12	5

различных температурах представлена в табл. 2 [297].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [297].

## Система ZnS — HgS

Диаграмма состояния не построена. В системе почти во всем интервале концентраций образуются твердые растворы замещения со структурой сфалерита [353]. Изменение параметра решетки в зависимости от состава твердых растворов подчиняется закону Вегарда. В твердых растворах состава  $\text{Zn}_{0,05}\text{Hg}_{0,95}\text{S}$  появляется гексагональная фаза, содержание которой увеличивается при переходе к чистому HgS. Кубическая фаза присутствует в  $\text{Zn}_{0,01}\text{Hg}_{0,99}\text{S}$  и полностью исчезает в чистом HgS [352].

Электрофизическими измерениями установлено, что ширина запрещенной зоны твердых растворов в зависимости от состава изменяется линейно [399].

Твердые растворы  $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}$  были получены с помощью гидротермального синтеза при температурах порядка 350° С в течение 2—3 дней и давлениях порядка  $10^4$  кПа (несколько сотен атмосфер) [399].

## Система ZnS — Al

С помощью рентгенофазового анализа установлено [15], что в ZnS растворяется  $7,2 \times 10^{-2}\%$  Al.

Монокристаллы ZnS, легированные алюминием, получали кристаллизацией из расплава при 1750° С в атмосфере Ar под давлением  $1,013 \cdot 10^4$  кПа (100 атм) [15].

## Система ZnS — AlP

С помощью рентгенофазового анализа установлено [332], что растворимость AlP в ZnS составляет менее 1%.

Образцы системы ZnS — AlP получали спеканием порошкообразных ZnS и AlP в атмосфере Ag в течение 24 ч при 900° С [332].

### Система ZnS — Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 15) эвтектического типа с перитектическими превращениями [346]. В системе образуется соединение ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Эвтектика между ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> находится в пределах 950—1000° С. Перитектическое взаимодействие вблизи 1050° С включает равновесие между твердыми растворами со структурами шпинели и вюрцитита на основе ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и жидкостью. Взаимодействие в твердом состоянии характеризуется эвтектидным превращением при 740° С и 15% Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

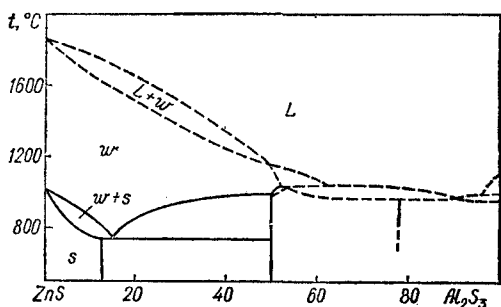


Рис. 15. Фазовые равновесия в системе ZnS — Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [346].

Для образцов ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, полученных при 800° С, характерна структура шпинели с параметром решетки  $a = 9,968 \pm 0,008 \text{ \AA}$  [378, 379] ( $a = 9,99 \text{ \AA}$  [371]). Рассчитанная рентгенографическая плотность ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> равна 3,306 г/см<sup>3</sup>, а пикнометрическая — 3,30 г/см<sup>3</sup> [378, 379] (соответственно 3,28 и 3,25 г/см<sup>3</sup> [371]). Для образцов ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, полученных при 1100° С, характерна вюрцитная структура с параметрами  $a = 3,756 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,130 \text{ \AA}$ . Их рентгенографическая плотность равна 2,727 г/см<sup>3</sup>, а пикнометрическая — 2,65 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> составляет  $1160 \pm 10^\circ \text{ С}$  [346].

Растворимость Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в ZnS (сфалерит) достигает 6,5% при 720—750° С, растворимость Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в  $\alpha$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> — 56% при 800—950° С. Вюрцитная модификация ZnS образует непрерывные твердые растворы с  $\beta$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [346].

Рентгенофазовым анализом образцов состава  $(8-3x) \text{ ZnS} + (8+x) \text{ Al}_2\text{S}_3$  при  $x = 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,8; 2,1$  установлено существование однофазной шпинели [164, 299]. Постоянная решетки шпинели линейно уменьшается при переходе от стехиометрического состава ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> к шпинели с максимальной концентрацией вакансий.

С целью определения фазовых соотношений в системе ZnS — Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образцы, выдержанные 24—240 ч при различных температурах с последующей закалкой в воде [346], исследовали методом рентгенофазового анализа. Соединение ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> получено [378, 379] спеканием ZnS и Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в течение 24—72 ч при 800—1100° С.

### Система ZnS — GaP

Диаграмма состояния не построена. Рентгенофазовым анализом установлено [73, 74, 460, 492] образование в системе неограниченных твердых растворов со структурой сфалерита, параметры решеток которых линейно изменяются в зависимости от состава [492].

Кристаллизацией из раствора в расплаве Sn или Zn получены мелкие монокристаллы твердых растворов ZnS — GaP [460]. Лучшим растворителем является Ga, поскольку он имеет низкую температуру плавления и легко удаляется с поверхности кристаллов. Монокристаллические образцы твердых растворов во всем интервале концентраций получены также методом газотранспортных реакций [73, 74].

### Система ZnS — Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Полностью диаграмма состояния не построена. С помощью рентгенографического анализа исследовано [211] равновесие фаз в твердом состоянии при 650—1300° С (рис. 16). Твердый раствор со структурой вюрцитита содержит при 1300° С

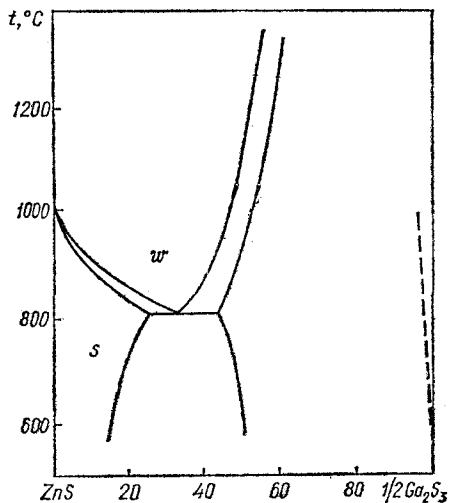


Рис. 16. Фазовые равновесия в системе ZnS — Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в твердом состоянии [211].

до 50%  $\frac{1}{2}$  Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. При введении в ZnS соединения Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> температура фазового превращения вюрцит — сфалерит понижается от 1020° С для чистого ZnS до 950° С для твердого раствора с 5%  $\frac{1}{2}$  Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и до 850° С при содержании  $\frac{1}{2}$  Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 10%.

Область гомогенности твердых растворов со структурой сфалерита достигает 20%  $\frac{1}{2}$  Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 650° С. При 600° С и ниже даже после 500 ч отжига в твердых растворах обнаружены непроагировавшие фазы ZnS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, в связи с чем взаимная растворимость их не установлена. В области, близкой к Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, кристаллизуется тетрагональная фаза, соотношение параметров которой *a/c* дает основание предполагать в области, обогащенной сульфидом галлия, фазовый переход второго рода. Он связан с постепенным искажением кубической решетки низкотемпературной модификации Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в тетрагональную при введении примеси ZnS. Правее пунктирной линии на диаграмме (см. рис. 16) устойчивой является высокотемпературная модификация Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [211].

При соосаждении сульфидов цинка и галлия обнаружены твердые растворы и двойные соединения вероятного состава 3ZnS · Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnS · Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 2ZnS · 3Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и ZnS · 3Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [316]. Однако в связи с трудностями установления точного положения перегибов на кривых соосаждения при различных соотношениях компонентов возможно, что некоторые из этих сложных соединений отражают суммарный эффект.

С помощью рентгенофазового анализа установлено [379], что растворимость Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в ZnS при 900° С достигает 30%, а ZnS в Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — 20%. В системе обнаружено тройное соединение ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> с параметрами решетки *a* = 5,263 Å и *c* = 10,42 Å, рентгенографической плотностью 3,808 г/см<sup>3</sup> и пикнометрической — 3,75 г/см<sup>3</sup> [379].

Соединение ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> синтезировали путем отжига спрессованных в таблетки бинарных соединений, взятых в стехиометрическом соотношении, при 900° С в течение 12—24 ч. Для более полной гомогенизации таблетки дополнительно отжидали 12 ч при 600° С [379]. Твердые растворы в системе получали [211], отжигая образцы при 660—1300° С в течение 7—400 ч.

### Система ZnS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Наиболее достоверная диаграмма состояния (рис. 17) построена в интервале 600—1080° С [347], синтезировано 11 тройных фаз. Для Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>8</sub> параметр решетки *c* = 21,79 Å [347]. Параметры других фаз приведены в табл. 3.

Параметр *c* для фаз С, Е и G, определенный [337] методами рентгенофазового и атомного ад-

сорбционного анализа, а также электронным микронзондированием, вдвое больше. Кристаллы фаз H<sub>1</sub>, J<sub>1</sub> и J<sub>2</sub> характеризуются гексагональной [337], а не триклинной структурой [347]. Для фаз J<sub>1</sub> (*c* = 31,00 Å) и J<sub>2</sub> (*c* = 46,43 Å) подтверждено существование политипов 2Н, 4Н и 6Н. Все исследованные монокристаллы имеют гексагональную структуру с идентичным параметром *a* = 3,85 ± 0,02 Å [337].

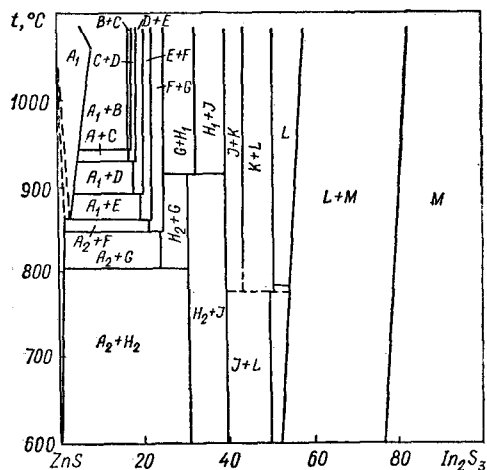


Рис. 17. Фазовые равновесия в системе ZnS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в интервале 600—1080° С [337, 347].

Рентгенофазовым анализом установлено, что в системе (ZnS)<sub>3x</sub> — (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> кубическая решетка сохраняется только до 10% In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [266]. Область твердых растворов со стороны β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [136] не превышает 6,25% 3ZnS.

Фазовые равновесия были исследованы и другими авторами [136, 145, 146, 149, 223, 266, 282, 337, 341, 347, 356, 403, 438], однако полученные результаты в большинстве случаев противоречивы.

В системе обнаружены соединения ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, содержащие соответственно 50, 66,7 и 75% ZnS. Соединение ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [403] имеет гексагональную слоистую структуру (*a* = 3,87 Å, *c* = 37,06 Å), в основе которой лежит ромбоэдрическая двенадцатислойная упаковка атомов серы с атомами цинка в тетраэдрических пустотах. Атомы индия занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические пустоты [149, 266, 282, 403]. Параметры решетки ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, определенные с помощью кристаллохимического анализа, составляют *a* = 3,85 Å, *c* = 12,34 Å [136]. В элементарной ячейке кристаллической решетки этого соединения содержится три формульных единицы [282]. Отмечено существование многочисленных политипов [136, 438].

Таблица 3. Параметры и состав фаз в системе ZnS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Фаза	x <sub>ZnS</sub> , % [347]	c, Å	x <sub>ZnS</sub> , % [337]	c, Å
B	82,9±0,2	37,47	83,40±0,8	37,39±0,08
	82,6±0,1	34,35		68,56±0,10
C	82,9±0,2	31,18	81,64±0,7	31,18±0,08
	81,2±0,2			
D	82,1±0,4	28,02	79,30±0,6	56,04±0,03
	79,4±0,2			
E	80,1±0,1	24,92	77,64±0,5	24,86±0,04
	77,6±0,1			
F	78,1±0,3	21,79	75,54±0,7	43,45±0,05
	75,0±0,1			
G	75,3±0,1	Триклинная 18,63	66,48±1,1	55,84±0,08
H <sub>1</sub>	67,9±0,2			
H <sub>2</sub>	69,3±0,1			
J <sub>3</sub>	60,7±0,1			
J <sub>1</sub>				
K	56,0±0,2			
L	49,6±0,2			
		36,95	49,36±1,0	36,90±0,03

Температура плавления ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> равна 1120°С [145], оптическая ширина запрещенной зоны составляет 2,6 эВ [145, 341]. Монокристаллы указанного соединения обладают высокой прозрачностью в видимой области спектра, фотолуминесценцией и большой фоточувствительностью при малой электропроводности и инерционности [146].

Соединение Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами решетки  $a = 3,85 \text{ Å}$  и  $c = 30,85 \text{ Å}$  [136], кристаллы представляют собой ярко-желтые пластины с зеркальными поверхностями. При 980 ± 10°С наблюдается четко выраженный эндотермический эффект.

Структура Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> аналогична структуре ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Атомы анионов в Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> образуют шестислойные упаковки. Катионы металлов занимают октаэдрические и тетраэдрические пустоты. В соединении ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> атомы цинка занимают упорядоченно только тетраэдрические пустоты, а атомы индия — как тетраэдрические, так и октаэдрические пустоты. При этом образуется нормальная шпинель. В структуре Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> расположение атомов цинка и индия такое же, однако часть атомов обоих видов занимает тетраэдрические пустоты, образуя обращенную шпинель [149].

Соединение Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами решетки  $a = 3,85 \text{ Å}$  и  $c = 18,50 \text{ Å}$ , пикнометрическая плотность равна 4,23 г/см<sup>3</sup>, а рентгенографическая — 4,31 г/см<sup>3</sup> [136]. Рентгенофазовым анализом установлена [266] более широкая область гомогенности фазы Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> по сравнению с фазой ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, однако границы существования их окон-

чательно не установлены. Соединения Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> имеют ряд политипов [136, 438]. Температура плавления Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> равна 1200°С, оптическая ширина запрещенной зоны 2,8 эВ [145].

Монокристаллы в системе ZnS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеют гексагональную структуру с постоянным параметром  $a = 3,83 \pm 0,03 \text{ Å}$ , параметр  $c$  скачкообразно изменяется с интервалом  $3,1 \pm 0,03 \text{ Å}$  [356]. В связи с этим параметр  $c$  состоит, вероятно, из мультиплетов с базой  $3,1 \pm 0,03 \text{ Å}$ . Следовательно, расстояние 3,1 Å соответствует толщине слоя серы и металла. Поскольку  $m$  молей ZnS и  $n$  молей In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образуют соединение  $[Zn_m In_{2n} S_{m+3n}]_z$ , содержащее  $z$  формульных единиц в кристаллической решетке, то значение параметра  $c = z(m + 3n) 3,1 \text{ Å}$  [403]. В связи с тем что в тройных соединениях сохраняются структурные составляющие бинарных компонентов, то периоды ячеек ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> связаны простыми соотношениями с периодами исходных бинарных соединений [149]:

$$a = \frac{1}{2} \left( a_{ZnS} + \frac{\sqrt{2}}{2} a_{In_2S_3} \right),$$

$$c = \frac{z}{2} (ma_{ZnS} + \sqrt{3} nc_{In_2S_3}),$$

где  $a_{ZnS}$ ,  $a_{In_2S_3}$  и  $c_{In_2S_3}$  — параметры решеток бинарных соединений;  $a$  и  $c$  — параметры решетки тройного соединения;  $z$  — число формульных единиц трехкомпонентной фазы в элементарной ячейке;  $m$  и  $n$  — коэффициенты в формуле соединения  $mZnS \cdot nIn_2S_3$ . Общее число

слоев в элементарной ячейке выражается уравнением

$$N = z(2m + 5n).$$

Параметры решеток  $ZnIn_2S_4$  и  $Zn_3In_2S_6$ , рассчитанные по приведенным выше формулам, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями [149]. Используя указанные формулы, можно рассчитать периоды идентичности других возможных промежуточных фаз в системе  $ZnS - In_2S_3$ .

При осаждении  $In_2S_3$  из кислой и  $ZnS$  из сульфидно-щелочной среды образуются двойные сульфиды предпологаемого состава  $4ZnS \cdot In_2S_3$ ,  $2ZnS \cdot In_2S_3$ ,  $ZnS \cdot In_2S_3$ ,  $ZnS \cdot 2In_2S_3$  и  $ZnS \cdot 4In_2S_3$  [316]. Однако в связи с трудностью определения положения перегибов на кривых соосаждения при малых и больших соотношениях компонентов часть из обнаруженных сложных соединений может отражать суммарный эффект.

Исходные образцы системы получали путем отжига порошков бинарных соединений [145, 403], сплавлением компонентов [136] и методом химических транспортных реакций [136, 146, 149, 223, 341, 356]. Монокристаллы  $ZnIn_2S_4$  и  $Zn_3In_2S_6$  были получены методом химических транспортных реакций [223, 341], соединение  $Zn_3In_2S_6$  — тем же методом при  $780-840^\circ C$  [223].

### Система $ZnS - Tl$

Введение  $5 \cdot 10^{-4}\%$  Tl приводит к образованию призматических включений в монокристаллах  $ZnS$  [15].

Сульфид цинка легировали таллием в процессе выращивания монокристаллов при  $1750^\circ C$  под давлением Ag в  $1,013 \cdot 10^4$  кПа (100 атм) [15].

### Система $ZnS - GeS_2$

Методом рентгенографического анализа установлено [381] образование соединения  $Zn_2GeS_4$  со структурой цинковой обманки и параметром решетки  $a = 5,436 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность  $Zn_2GeS_4$  составляет  $3,427 \text{ г/см}^3$ , а пикнометрическая —  $3,26 \text{ г/см}^3$ .

Образцы системы  $ZnS - GeS_2$  синтезировали нагреванием смеси  $2ZnS \cdot GeS_2$  при  $500-700^\circ C$  [381].

### Система $ZnS - Sn$

Диаграмма состояния не построена. Исследована растворимость  $ZnS$  в Sn (рис. 18) и часть поверхности ликвидуса тройной системы  $Zn - Sn - S$  (рис. 19) [393].

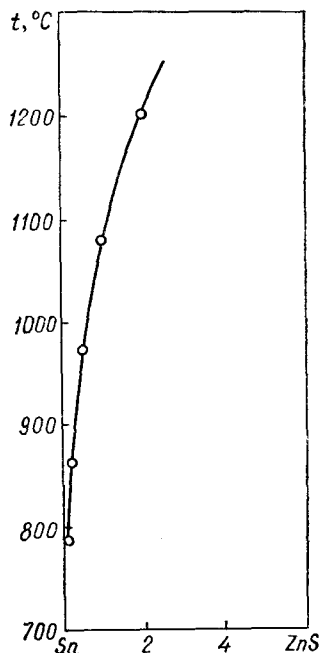


Рис. 18. Температурная зависимость растворимости  $ZnS$  в Sn [393].

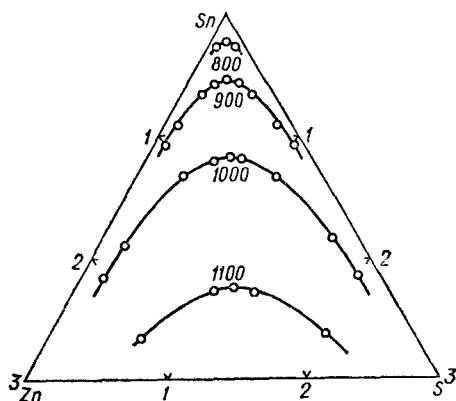


Рис. 19. Часть поверхности ликвидуса системы  $Zn - Sn - S$  вблизи Sn [393].

Температуры ликвидуса в системе  $ZnS - Sn$  определяли визуальным наблюдением за появлением и исчезновением твердой фазы при охлаждении и нагревании исследуемого образца (точность  $\pm 5^\circ C$ ) (табл. 4) [393].

Таблица 4. Температуры ликвидуса тройной системы Zn — Sn — S вблизи Sn

$x_{Zn}, \%$	$x_S, \%$	$t, ^\circ\text{C}$
2,0	2,0	1196
	1,0	1142
	0,5	1073
	0,2	1009
1,0	0,1	962
	2,0	1140
	1,0	1079
	0,5	1027
	0,2	965
0,5	0,1	915
	2,0	1077
	1,0	1028
	0,5	974
	0,2	914
0,2	0,1	871
	2,0	1010
	1,0	962
	0,5	920
0,1	0,2	864
	0,1	820
	2,0	970
	1,0	911
	0,5	869
	0,2	818
	0,1	789

### Система ZnS — SnS

Диаграмма состояния не построена. Определена [320] растворимость ZnS в SnS (рис. 20). В сфалерите, перекристаллизованном из раствора в расплаве SnS, содержится  $6 \cdot 10^{-3}\%$  Sn,

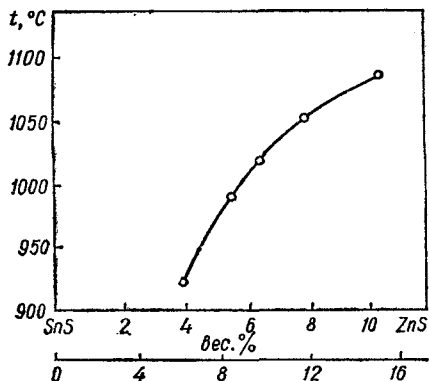


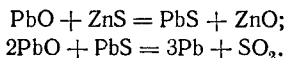
Рис. 20. Температурная зависимость растворимости ZnS в SnS [320].

что значительно меньше, чем концентрация растворителя в кристаллах, полученных из раствора в расплаве Sn или Bi.

Растворимость ZnS в SnS определяли [320] по потере массы исходного сфалерита в результате взаимодействия ZnS с расплавом SnS.

### Система ZnS — PbO

Методами термографического, рентгенофазового и химического анализов в образцах системы ZnS — PbO, отожженных в инертной среде при  $400^\circ\text{C}$ , установлено [286] сосуществование PbO, ZnS, ZnO и Pb. Это свидетельствует о взаимодействии компонентов по следующим реакциям [285, 286]:



### Система ZnS — PbS

Диаграмма состояния (рис. 21) эвтектического типа [283]. Эвтектика кристаллизуется при  $1045^\circ\text{C}$ . Растворимость ZnS в PbS, определенная

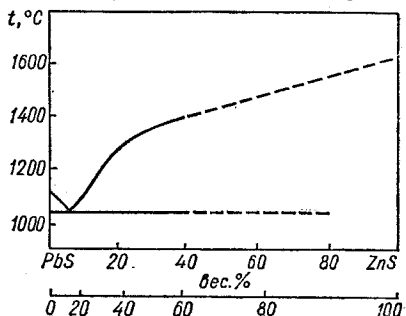


Рис. 21. Диаграмма состояния системы ZnS — PbS [283].

с помощью диффузионного насыщения, при  $800$  и  $1000^\circ\text{C}$  составляет соответственно  $0,6$  и  $1,5\%$ . Оценка растворимости по закону Вегарда дает значение  $2,1\%$  ZnS при  $1000^\circ\text{C}$  [40].

### Система ZnS — $\text{NH}_4\text{NO}_3$

При  $190$ — $380^\circ\text{C}$  в системе образуются ZnO,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  и Zn, относительные количества которых зависят от температуры [383, 384].

### Система ZnS — P

В системе Zn — P — S образуется соединение  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , которое кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами решетки  $a =$

$= 5,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,28 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,73 \text{ \AA}$  и  $\beta = 107,1^\circ$  и характеризуется двумя формульными единицами в элементарной ячейке [395].

### Система $\text{ZnS} - \text{P}_2\text{S}_5$

С помощью методов дифференциально-термического и рентгенофазового анализов установлено [314] образование в системе соединения  $\text{Zn}_3(\text{PS}_4)_2$ , которое не взаимодействует при нагревании с концентрированными и разбавленными  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но растворяется в концентрированной  $\text{HCl}$  и щелочах. Ширина запрещенной зоны  $\text{Zn}_3(\text{PS}_4)_2$  составляет 3,3 эВ.

### Система $\text{ZnS} - \text{As}_2\text{S}_5$

С помощью дифференциально-термического анализа установлено [205], что на термограммах сплава, соответствующего составу  $\text{ZnAs}_2\text{S}_6$ , имеются эффекты, соответствующие температуре начала размягчения  $\text{As}_2\text{S}_5$  при  $130-140^\circ\text{C}$  и температуре плавления металлического цинка при  $420^\circ\text{C}$ . Очевидно, при данных условиях синтеза (сплавление  $\text{Zn}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$ ) исходные компоненты не вступают во взаимодействие.

### Система $\text{ZnS} - \text{Bi}$

Изучены температурная зависимость растворимости  $\text{ZnS}$  в  $\text{Bi}$  и часть поверхности ликвидуса тройной системы  $\text{Zn} - \text{Bi} - \text{S}$  [394, 445]. Растворимость  $\text{ZnS}$  в  $\text{Bi}$  при 1000, 1100, 1200

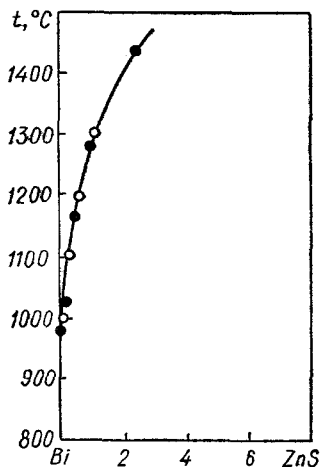


Рис. 22. Температурная зависимость растворимости  $\text{ZnS}$  в  $\text{Bi}$ :  
● — [394]; ○ — [445].

и  $1300^\circ\text{C}$  составляет соответственно 0,17, 0,37, 0,80 и 1,22% (рис. 22) [445]. В системе  $\text{Zn} - \text{Bi} - \text{S}$  тройная эвтектическая точка близка к вырождению, и практически всю поверхность ликвидуса занимает поле первичной кристаллизации  $\text{ZnS}$  (рис. 23) [394].

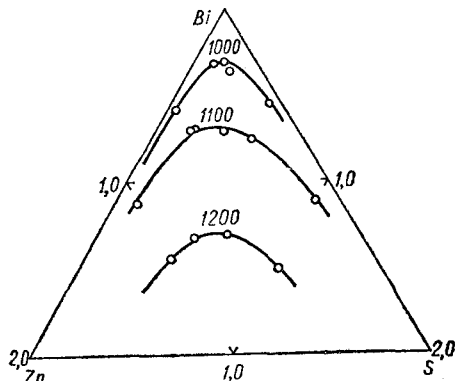


Рис. 23. Часть поверхности ликвидуса системы  $\text{Zn} - \text{Bi} - \text{S}$  вблизи  $\text{Bi}$  [394].

Температурная зависимость растворимости  $\text{ZnS}$  в  $\text{Bi}$  изучена методом высокотемпературного фильтрования [445]. Смесь  $\text{Bi}$  и  $\text{ZnS}$  выдерживали 16 ч при низких температурах и 6 ч при  $1300^\circ\text{C}$ . Поверхность полученного образца отмывали ртутью при  $150^\circ\text{C}$ . Количество растворенного  $\text{ZnS}$  определяли взвешиванием образца до и после его обработки.

Температуры ликвидуса в системе  $\text{Zn} - \text{Bi} - \text{S}$  (табл. 5) определяли визуальным

Таблица 5. Температуры ликвидуса тройной системы  $\text{Zn} - \text{Bi} - \text{S}$  вблизи  $\text{Bi}$

$x_{\text{Zn}}$ , %	$x_{\text{S}}$ , %	$t$ , °C
2,5	2,5	1440
1,0	1,0	1280
	0,5	1210
	0,2	1125
0,5	1,0	1200
	0,5	1165
	0,2	1105
	0,05	1025
0,2	1,0	1130
	0,6	1086
	0,5	1082
	0,2	1026
0,1	0,1	982
0,05	0,5	1005

наблюдением за исчезновением и образованием твердой фазы в результате повышения и понижения температуры [394]. Точность определения температуры ликвидуса составляла  $\pm 5^\circ \text{C}$ .

### Система ZnS — Te

Путем насыщения жидкого теллура сульфидом цинка определена растворимость ZnS в Te в области 950—1200°С (рис. 24) [412].

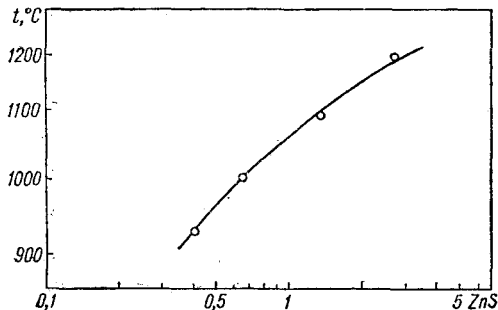


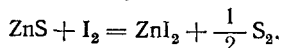
Рис. 24. Температурная зависимость растворимости ZnS в Te [412].

### Система ZnS — MoO<sub>3</sub>

Методом рентгенофазового анализа и измерением плотности показано [342], что основным продуктом взаимодействия ZnS с MoO<sub>3</sub> при 450—664°С в атмосфере азота является трудноразделимая смесь MoO<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub> (Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Содержание MoO<sub>2</sub> в смеси увеличивается по мере повышения температуры реакции. Добавление к исходной смеси твердого NH<sub>4</sub>Cl приводит к образованию чистого MoS<sub>2</sub> на протяжении 2 ч при 500°С с выходом 89,1%.

### Система ZnS — I<sub>2</sub>

Определены [102] термодинамические параметры взаимодействия ZnS и I<sub>2</sub> (из температурной зависимости общего давления в системе). Вероятно, равновесие в системе ZnS — I<sub>2</sub> описывается следующей реакцией:



Рассчитаны [102] температурные зависимости константы равновесия, а также изобарно-изотермического потенциала указанной реакции.

### Система ZnS — Mn

С помощью электронно-парамагнитного резонанса показано [13], что введение Mn путем диффузии при 1170°С способствует преобразова-

нию кубической структуры ZnS в гексагональную. В то же время отжиг кристаллов со структурой сфалерита, заранее содержащих Mn, в аналогичных условиях не приводит к образованию гексагональной фазы.

### Система ZnS — MnS

Полностью диаграмма состояния не построена. Исследованы [415, 457] фазовые равновесия в системе (рис. 25) на образцах, отожженных от

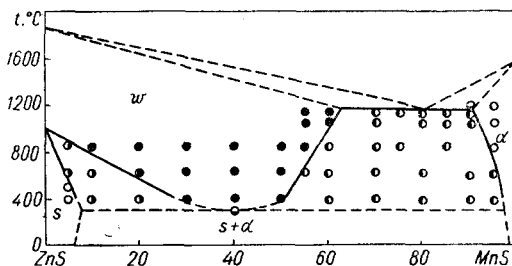


Рис. 25. Фазовые равновесия в системе ZnS — MnS [457]:

O, ● — однофазные образцы; O, ●, O — двухфазные образцы.

15 мин до 1 мес. при 310—1330°С. С помощью метода рентгенофазового анализа [457] установлено, что при 630°С в ZnS растворяется около 5% MnS, а твердые растворы на основе MnS при 1050°С содержат около 8% ZnS. Характерной особенностью диаграммы состояния системы является широкая область твердых растворов (до 60% MnS при 1050°С) со структурой вюртцита. Эти твердые растворы стабильны в широком интервале температур. Состав, содержащий 40% MnS, соответствует эвтектичному превращению при 310°С [457].

Установлено [400], что в твердых растворах Zn<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S при 800°С содержится до 45,5% MnS, а при 1180°С — 52% MnS. Содержание MnS в твердом растворе при 600°С составляет 43% [390], причем образуются твердые растворы со структурой NaCl. Твердые растворы, полученные осаждением с помощью Na<sub>2</sub>S или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S из водного раствора ZnSO<sub>4</sub> и MnSO<sub>4</sub>, имеют структуру сфалерита с параметром решетки, увеличивающимся от 5,404 Å для чистого ZnS до 5,411 Å для твердого раствора, содержащего 5% MnS, и 5,419 Å для твердого раствора с 10% MnS. Предельная растворимость MnS в ZnS достигает 10—11% [345, 390].

### Система ZnS — FeS

Полностью диаграмма состояния не построена. Исследована часть ее (рис. 26) в области 0—13,7% (0—15 вес.%) ZnS [231]. Эвтектика



содержит 3,6% (4 вес.%) ZnS и кристаллизуется при 1165° С [231]; 6,4% (7 вес.%) ZnS и 1180° С [283]. Предельное содержание FeS в твердом растворе, полученном осаждением с помощью  $\text{Na}_2\text{S}$  из водного раствора,  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  зависит от кислотности среды и при  $\text{pH} = 5$  составляет приблизительно 2%, тогда как при  $\text{pH} = 2,5$  достигает 15%.

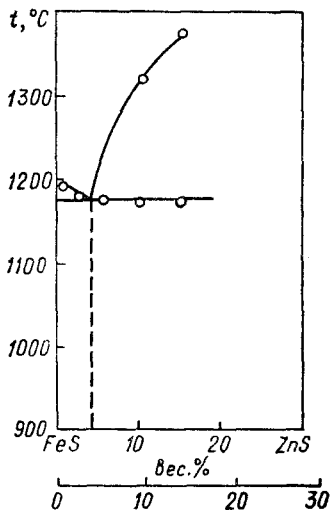


Рис. 26. Часть диаграммы состояния системы ZnS — FeS [231].

Исследовано [24] также равновесие фаз в тройной системе Zn — Fe — S в области 580—850° С. Однофазное поле сфалерита при 850° С не отклоняется от разреза ZnS — FeS. Изменение соотношения  $(\text{Fe} + \text{Zn}) : \text{S} = 1 : 1$  более чем на 0,1% одного из компонентов приводит к появлению новой фазы.

### Система ZnS — $\text{Co}_{1-x}\text{S}$

Установлено [339, 345], что при  $\text{pH} = 5$  предельное содержание  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  в ZnS достигает 3%, ZnS в  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  — 0,4%, а при  $\text{pH} = 4$  растворимость  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  в ZnS составляет 8%, а ZnS в  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  — 0,5%.

С помощью рентгенофазового анализа определена [339] предельная растворимость CoS в ZnS (41% при 1000° С) и растворимость ZnS в CoS (незначительна). Изменение постоянных решеток твердых растворов в зависимости от состава подчиняется закону Vegарда.

Образцы системы получали осаждением с помощью  $\text{Na}_2\text{S}$  из водного раствора  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CoSO}_4$  при 25° С и различным соотношении сульфатов [344, 345].

### Система ZnS — $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$

Установлено [344], что предельное содержание  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$  в ZnS достигает 1%, а ZnS в  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$  — 0,4%. Образцы системы синтезировали при 25° С и  $\text{pH} = 4$  осаждением с помощью  $\text{Na}_2\text{S}$  из водного раствора  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$ .

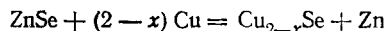
## Глава II

# СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ZnSe

### Система ZnSe — Cu

Диаграмма состояния не построена. В интервале соотношений Cu к ZnSe  $\alpha = 0,25 \div 16$  г/г состав металлической фазы не изменяется [313] и при 800, 900, 950 и 1000°С соответственно равен  $2,08 \pm 0,13$ ;  $5,6 \pm 0,3$ ;  $8,0 \pm 0,6$  и  $10,7 \pm 0,2\%$  Zn (интервал ошибок указан для доверительной вероятности 95%). Если  $\alpha > 2,6$  при 1000°С или  $\alpha > 6,1$  при 900°С, число степеней свободы увеличивается благодаря исчезновению в системе фазы ZnSe.

Равновесие химической реакции



исследовано статическим методом [313]. Опыты проводили в вакуированных ампулах из кварцевого стекла, имевших форму гантели. В одной части ампулы помещали смесь ZnSe и Cu, а в другой — медную фольгу. Состав латуни, равновесной с фазами селенидов или их твердых растворов, определяли по изменению массы фольги.

### Система ZnSe — Cu<sub>2</sub>Se

Диаграмма состояния не построена. Методом рентгенофазового анализа и с помощью микроструктурных исследований установлено [313], что в системе не образуется промежуточных соединений и непрерывного ряда твердых растворов. При 800—1000°С появление жидкой фазы не отмечено. Растворимость ZnSe в Cu<sub>2</sub>Se при 900°С составляет  $20,2 \pm 2,7\%$ , а при 1000°С  $36,3 \pm 4,6\%$  [313]. Охлажденные твердые растворы ZnSe в Cu<sub>2</sub>Se полностью распадаются на исходные компоненты.

Растворимость Cu<sub>2</sub>Se в ZnSe, определенная диффузионным способом по насыщению тонких

слоев, при 700, 800 и 1000°С равна соответственно 0,27, 0,54 и 1,90% Cu<sub>2</sub>Se [68].

Величина растворимости Cu<sub>2</sub>Se в ZnSe, определенная с помощью оптических наблюдений выпадения второй фазы в монокристаллах ZnSe, равна приблизительно  $1,0 \cdot 10^{-2}\%$  Cu [304].

Монокристаллы ZnSe выращены при 1530°С и давлении Ar  $1,013 \cdot 10^4$  кПа (100 атм) с использованием в качестве легирующей добавки Cu<sub>2</sub>Se [304].

### Система ZnSe — CuAlSe<sub>2</sub>

С помощью рентгенофазового анализа установлено [364], что постоянная решетки твердых растворов сначала растет с увеличением содержания CuAlSe<sub>2</sub> до 1%, а затем уменьшается. Небольшие количества CuAlSe<sub>2</sub>, введенные в ZnSe, способствуют образованию полупроводникового материала *n*-типа. Образцы системы отжигали при 1000°С.

### Система ZnSe — Ag<sub>2</sub>Se

С помощью оптических наблюдений выпадения второй фазы в монокристаллах ZnSe определена [304] растворимость Ag<sub>2</sub>Se в ZnSe, которая равна  $(6 \pm 1,0) 10^{-3}\%$  Ag.

Монокристаллы выращены при 1530°С и давлении Ar  $1,013 \cdot 10^4$  кПа (100 атм) с использованием в качестве легирующей добавки Ag<sub>2</sub>Se [304].

### Система ZnSe — ZnAs<sub>2</sub>

Диаграмма состояния не построена. Система ZnSe — ZnAs<sub>2</sub> является квазибинарным разрезом тройной системы Zn — As — Se. Эвтекти-

ка содержит 1,5% ZnSe и кристаллизуется при 753° С [245].

Образцы системы ZnSe — ZnAs<sub>2</sub> получали прямым сплавлением элементарных веществ со скоростью нагревания 150° С/ч до 600° С и выдерживали их при этой температуре 0,5—24 ч в зависимости от состава [245]. После этого температуру повышали со скоростью 100—150° С/ч до 1000—1100° С для сплавов с содержанием ZnSe 0—5% и до 1250—1280° С для других сплавов. Охлажденные сплавы для достижения равновесного состояния отжигали 200—1500 ч при температурах на 20—40° С ниже температуры солидуса и охлаждали в режиме выключенной печи.

### Система ZnSe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 27) перитектического типа. Система ZnSe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> является квазибинарным сечением тройной системы Zn — As — Se. Разрез пересекает два поля первичной кристаллизации фаз: твердого раствора ZnSe в Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (β-фаза) и Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в ZnSe (γ-фаза).

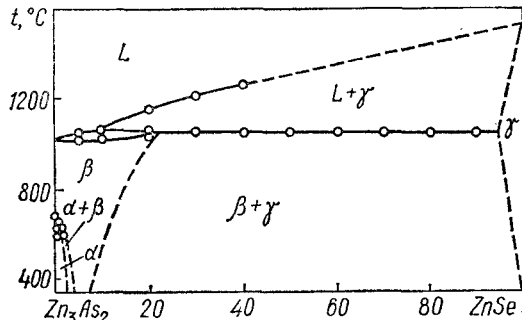


Рис. 27. Диаграмма состояния системы ZnSe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [245]

Первичная кристаллизация заканчивается при 1055 ± 5° С перитектическим взаимодействием. При 340° С в интервале 0—5% ZnSe существуют твердые растворы на основе α-Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, а в интервале 7,5—16% ZnSe — на основе β-Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. Растворимость Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в ZnSe незначительна и при 340° С составляет менее 1% Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [245]. Методика получения сплавов системы ZnSe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> аналогична методике синтеза сплавов системы ZnSe — ZnAs<sub>2</sub>.

### Система ZnSe — ZnTe

Диаграмма состояния (рис. 28) принадлежит к типу III по классификации Розебома [219, 236]. На диаграмме при 5% ZnSe и 1290° С на-

блюдается минимум. Выше 900° С образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения со структурой сфалерита [405]. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава носит аномальный характер (минимум при 33% ZnSe

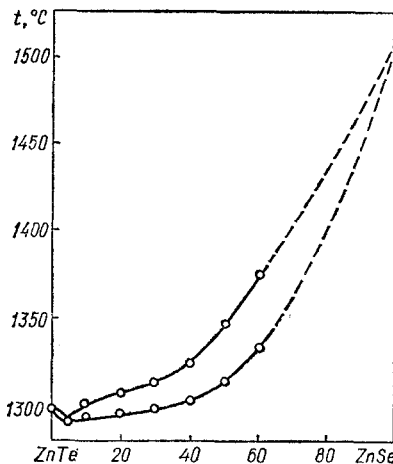


Рис. 28. Диаграмма состояния системы ZnSe — ZnTe [219, 237].

[270, 405]). Изменение параметров решетки подчиняется закону Вегарда. Область высоких температур, где возможен фазовый переход сфалерит — вюрцит, в сплавах, обогащенных ZnSe, не исследована.

### Система ZnSe — CdS

Диаграмма состояния не построена. Установлено [295], что система ZnSe — CdS является неквазибинарным диагональным сечением тройной взаимной системы CdSe + ZnS ⇌ CdS + ZnSe. С помощью рентгеновского анализа доказано образование в системе твердых растворов со структурами вюрцита и сфалерита [370]. Ширина запрещенной зоны этих твердых растворов является промежуточной величиной между соответствующими значениями для ZnSe и CdS. Обменная реакция с образованием CdSe в системе не происходит [370]. Образцы системы выдерживали в запаянных эвакуированных кварцевых ампулах в течение 12 ч при 1000° С.

### Система ZnSe — CdSe

Диаграмма состояния (рис. 29) принадлежит к типу I по классификации Розебома [219, 237]. В системе установлено образование твердых растворов гексагональной модификации на основе CdSe и кубической модификации на основе ZnSe. Фазовое превращение сфалерит — вюрцит

завершается при  $1425^{\circ}\text{C}$ , что соответствует фазовому переходу в чистом  $\text{ZnSe}$  [188].

При синтезе промежуточных соединений в системе образуются изоморфные смешанные кристаллы, которые со стороны  $\text{ZnSe}$  имеют структуру сфалерита, а со стороны  $\text{CdSe}$  — структуру вюрцитита [108, 446]. При  $1000^{\circ}\text{C}$  двухфазная область лежит в пределах 32—38%  $\text{CdSe}$  [324]. Снижение температуры смещает положение двух-

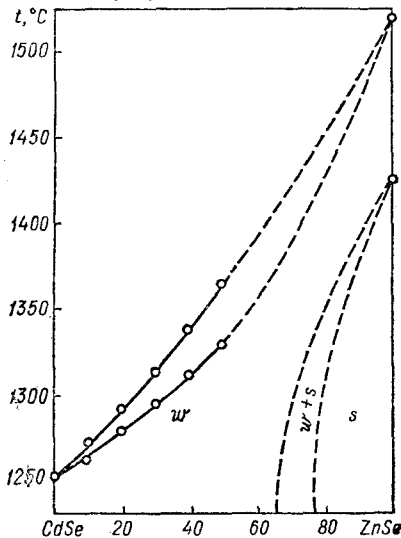


Рис. 29. Диаграмма состояния системы  $\text{ZnSe} - \text{CdSe}$  [219, 237].

фазной области в сторону больших концентраций  $\text{CdSe}$ . Кристаллическая структура и фазовый состав твердых растворов  $\text{ZnSe} - \text{CdSe}$  не зависят от режима охлаждения.

Значения параметров решетки в пределах областей гомогенности хорошо ложатся на прямые линии, т. е. закон Вегарда выполняется для образцов как вюрцититной, так и сфалеритной структур [144, 324]. Ширина запрещенной зоны твердых растворов, определенная из температурной зависимости электропроводности в области собственной проводимости, изменяется с составом в сфалеритной и в вюрцититной областях с небольшим отклонением от линейности [143, 144, 179].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [219, 237]. Исходные образцы были синтезированы [324] при 800, 900, 1000, 1100 и  $1200^{\circ}\text{C}$ .

### Система $\text{ZnSe} - \text{CdTe}$

Диаграмма состояния (рис. 30) принадлежит к типу III по классификации Розебома [236]. В системе выше  $850^{\circ}\text{C}$  образуется непрерывный

ряд твердых растворов со структурой сфалерита с минимумом при 97%  $\text{CdTe}$  и  $1070^{\circ}\text{C}$ . Зависимость параметра решетки твердых растворов от состава соответствует закону Вегарда [236, 493].

Ниже  $850^{\circ}\text{C}$  наблюдается значительная область распада твердых растворов на сплавы, обогащенные  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnSe}$ , причем растворимость  $\text{ZnSe}$  в  $\text{CdTe}$  больше, чем  $\text{CdTe}$  в  $\text{ZnSe}$  [236].

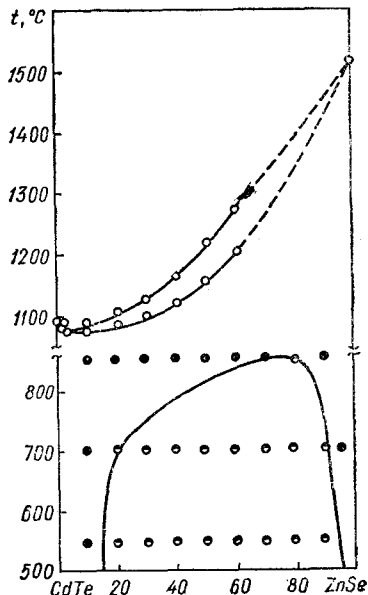


Рис. 30. Диаграмма состояния системы  $\text{ZnSe} - \text{CdTe}$  [236].

○ — дифференциально-термический анализ;  
●, ⊙ — рентгенофазовый анализ соответственно однофазных и двухфазных образцов.

Положение максимума на кривой несмешиваемости соответствует 68%  $\text{ZnSe}$  и  $783^{\circ}\text{C}$ , а двухфазная область находится в интервале 20—85%  $\text{ZnSe}$ , 31—82%  $\text{ZnSe}$  и 52—75%  $\text{ZnSe}$  соответственно при 500, 600 и  $700^{\circ}\text{C}$  [477]. Незначительные расхождения в определении положения области несмешиваемости [236, 477], вероятно, объясняются недостаточным отжигом образцов [236]. Ширина запрещенной зоны монокристаллов состава  $(\text{ZnSe})_{0,91}(\text{CdTe})_{0,09}$ , определенная путем оптических измерений, равняется 2,3 эВ при комнатной температуре [493], что указывает на нелинейность изменения ширины запрещенной зоны от состава.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [236].

## Система ZnSe — HgSe

Диаграмма состояния не построена. С помощью рентгенографического анализа установлено образование в системе непрерывных твердых растворов со структурой сфалерита, о чем свидетельствует линейное изменение постоянной решетки [178, 182] и ширины запрещенной зоны [178, 179] в зависимости от состава.

Образцы системы готовили из мелкодисперсных порошков исходных бинарных соединений [182] или из элементарных веществ, предварительно очищенных многократной дистилляцией в вакууме [178]. С целью получения гомогенных образцов применяли следующий температурный режим: в течение 10 дней температуру образцов постепенно поднимали до 800° С, выдерживали их при этой температуре еще 10 дней, после чего температуру понижали до 500° С и прогревали образцы в этом режиме еще 2 дня, а затем их медленно охлаждали в режиме выключенной печи до комнатной температуры [182].

## Система ZnSe — Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Синтезировано [379] соединение ZnAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, которое кристаллизуется в тетрагональной структуре типа халькопирита с параметрами решетки  $a = 5,492$  Å и  $c = 10,88$  Å. Рентгенографическая плотность его 4,376 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая — 4,37 г/см<sup>3</sup>.

Для получения тройного соединения ZnAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> селенид цинка смешивали с эквивалентными количествами порошка алюминия и селена, смесь спрессовывали в таблетки, помещали в корундовые тигли и отжигали 12—24 ч при 800° С [379].

## Система ZnSe — Ga

Диаграмма состояния не построена. В системе определены [485] температуры ликвидуса со стороны Ga (табл. 6). Эвтектика вырождена и совпадает с температурой плавления галлия (29° С). В координатах  $\lg x_{\text{ZnSe}} - 1/T$  линия ликвидуса преобразуется в прямую линию [57].

Т а б л и ц а 6. Температуры ликвидуса в системе ZnSe — Ga

$x_{\text{ZnSe}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{ZnSe}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$
0,0506	607	1,20	912
0,120	658	2,36	1012
0,244	723	4,61	1106
0,485	795		

В связи с этим систему ZnSe — Ga можно рассматривать как близкую к идеальной.

Температуры ликвидуса были определены визуальным наблюдением исчезновения и образования твердой фазы на сильно отражающей поверхности в результате повышения и понижения температуры печи [485]. В связи с наличием температурного градиента в печи точность определения лежит в пределах  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Состав исследованных образцов определяли рентгенографически.

## Система ZnSe — GaP

Диаграмма состояния (рис. 31) принадлежит к типу III по классификации Розебома [330]. В системе образуются неограниченные твердые растворы со структурой сфалерита, о чем свидетельствует линейная зависимость параметра решетки от состава [492]. На основании зависи-

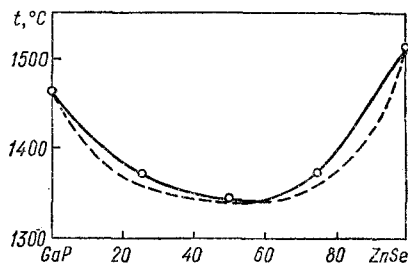


Рис. 31. Диаграмма состояния системы ZnSe — GaP [330].

мости ширины запрещенной зоны, электропроводности и люминесценции от состава предполагается [460] разрыв растворимости в области 40—90% ZnSe.

Система была исследована в камере высокого давления [330]. Температура ликвидуса определялась визуально в момент появления первых кристаллов, а положение линии солидуса рассчитывалось термодинамически. Твердые растворы в системе получали методом газотранспортных реакций [76], а также по методике, применяемой для получения твердых растворов в системе ZnS — GaP [460].

## Система ZnSe — GaAs

Диаграмма состояния (рис. 32) принадлежит к типу III по классификации Розебома [57, 193]. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения [112, 159] с минимумом при 8% ZnSe и 1230° С [193] (9% ZnSe и  $1233 \pm 5^\circ\text{C}$  [57]).

## Система ZnSe — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Расчитанная на основе спектральных исследований величина ширины запрещенной зоны твердых растворов системы ZnSe — GaAs лежит в интервале 1,42—1,96 эВ (при 27°С) [159], плавно возрастающая с увеличением содержания ZnSe и отклоняющаяся от аддитивности в сторону отрицательных значений [402].

Разногласия в определении зависимости параметра решетки от состава (соответствует закону Vegарда [112, 193], отклоняется от закона Vegарда с максимумом при 50—60% ZnSe [492]), вероятно, обусловлены близостью параметров решетки исходных соединений ( $a_{\text{ZnSe}} = 5,6687 \text{ \AA}$  и  $a_{\text{GaAs}} = 5,6533 \text{ \AA}$  [112]).

Твердые растворы в системе получали непосредственным сплавлением компонентов [112, 402, 492], методом химических транспортных реакций (носитель иод), перекристаллизацией из растворов в галлии и зонной перекристаллизацией через жидкий галлий [402], а также отжигом смесей мелкодисперсных порошков исходных соединений при 1200°С [158].

Система исследована с помощью рентгенографического и микроструктурного анализов, а также путем измерения микротвердости [112, 159].

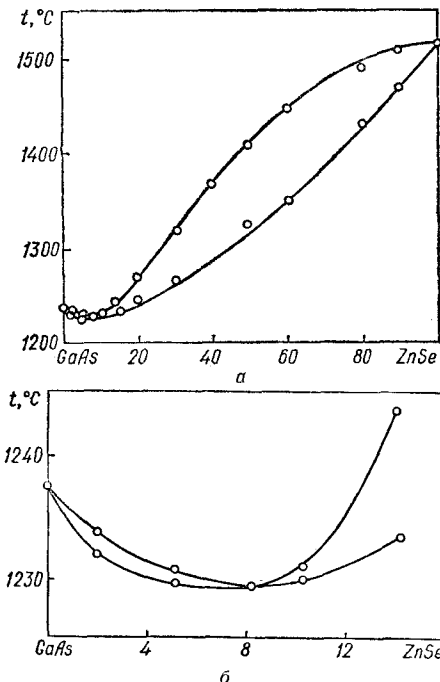


Рис. 32. Диаграмма состояния (а) и часть диаграммы состояния со стороны GaAs (б) системы ZnSe — GaAs [193].

Диаграмма состояния не построена. Результаты исследования системы противоречивы. Наиболее достоверно образование химического соединения  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$  [58], температура плавления которого составляет 1157°С, параметры решетки  $a = 5,51 \text{ \AA}$  и  $c = 11,03 \text{ \AA}$  [58] ( $a = 5,485 \text{ \AA}$  и  $c = 10,97 \text{ \AA}$  [379]). Рентгеновская плотность данного соединения равна 5,215 г/см<sup>3</sup>, а пикнометрическая — 5,13 г/см<sup>3</sup> [379]. Значения  $S_{298}$  и  $(H_{298} - H_0)$ , вычисленные на основе экспериментальных результатов зависимости теплоемкости от температуры, равны соответственно  $256,2 \pm 0,8 \text{ Дж/(моль} \cdot ^\circ\text{C)}$ , или  $61,22 \pm 0,18 \text{ кал/(моль} \cdot ^\circ\text{C)}$ , и  $35933 \pm 109 \text{ Дж/моль}$  ( $8584 \pm 26 \text{ кал/моль}$  [58]).

С помощью рентгенофазового анализа установлено [109] образование в системе непрерывного ряда твердых растворов замещения (параметр решетки постепенно изменяется от значения, соответствующего ZnSe, до значения, характерного для Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>).

## Система ZnSe — In

Диаграмма состояния не построена. Определена растворимость ZnSe в жидком In (табл. 7). Эвтектика вырождена и находится вблизи чистого индия [485].

Температуры ликвидуса определяли визуальным наблюдением исчезновения и образова-

Таблица 7. Температуры ликвидуса в системе ZnSe — In

$x_{\text{ZnSe}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{ZnSe}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$
0,0999	529	3,01	900
0,200	587	5,49	991
0,400	646	10,0	1086
0,779	722	20,0	1205
1,51	801		

ния твердой фазы на сильно отражающей жидкой поверхности в результате повышения и понижения температуры печи [485], а состав твердой фазы — рентгенографически. Точность определения температур ликвидуса лежит в пределах  $\pm 10^\circ\text{C}$  в связи с наличием температурного градиента в печи.

## Система ZnSe — In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Диаграмма состояния не построена. В системе обнаружено соединение  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$  с параметрами решетки  $a = 5,157 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,43 \text{ \AA}$  [58]

( $a = 5,699 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,40 \text{ \AA}$  [379]) и температурой плавления  $980^\circ \text{C}$  [58]. Рентгенографическая плотность его равна  $5,443 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая —  $5,36 \text{ г/см}^3$  [379].

Растворимость  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в  $\text{ZnSe}$ , определенная с помощью оптических наблюдений выпадения второй фазы в монокристаллах (выращены при  $1530^\circ \text{C}$  и давлении  $\text{Ag } 1,013 \cdot 10^4 \text{ кПа}$  (100 атм) с использованием в качестве легирующей добавки  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ), равна  $(16 \pm 3)10^{-2}\%$   $\text{In}$  [304]. Растворимость, определенная с помощью рентгеноструктурного анализа, достигает  $20\%$   $\text{In}_2\text{Se}_3$  [379].

### Система $\text{ZnSe} - \text{GeSe}_2$

Диаграмма состояния не построена. Сплавлением  $\text{ZnSe}$  и  $\text{GeSe}_2$  получено химическое соединение  $\text{ZnGeSe}_3$ , обладающее структурой цинковой обманки с постоянной решетки  $5,645 \text{ \AA}$  [267], в котором при микроструктурном исследовании обнаружены две фазы с различными значениями микротвердости. Установлено [381] также образование соединения  $\text{Zn}_2\text{GeSe}_4$  с тем же параметром решетки. По-видимому, двухфазность  $\text{ZnGeSe}_3$  объясняется наличием в системе одновременно существующих  $\text{Zn}_2\text{GeSe}_4$  и  $\text{GeSe}_2$ .

С помощью рентгеновского анализа установлено, что между  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnGeSe}_3$  образуются твердые растворы во всем интервале концентраций [267]. Изменение постоянной решетки незначительно, что объясняется близостью параметров решетки этих соединений. Микротвердость исследованных сплавов выше микротвердости исходных компонентов.

### Система $\text{ZnSe} - \text{Sn}$

Диаграмма состояния не построена. Определены температуры ликвидуса (табл. 8), построена кривая ликвидуса системы со стороны  $\text{Sn}$  (рис. 33) и часть поверхности ликвидуса тройной системы  $\text{Zn} - \text{Sn} - \text{Se}$  (рис. 34) [393]. В системе  $\text{ZnSe} - \text{Sn}$  эвтектика вырождена с температурой плавления  $\text{Sn}$ . Линия ликвидуса отклоняется от идеальной и описывается уравнением регулярных растворов с постоянным параметром взаимодействия  $\omega = 22,6 \pm 0,4 \text{ кДж/моль}$  ( $5,4 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ ) [57].

Температуры ликвидуса тройной системы  $\text{Zn} - \text{Sn} - \text{Se}$  вблизи  $\text{Sn}$  определены путем визуального наблюдения появления и исчезновения твердой фазы при охлаждении и нагревании исследуемого образца (точность  $\pm 5^\circ \text{C}$ ) [393].

### Система $\text{ZnSe} - \text{As}$

Диаграмма состояния эвтектического типа. Эвтектика содержит  $0,7\%$   $\text{ZnSe}$  и кристаллизуется при  $806^\circ \text{C}$  [245]. Система  $\text{ZnSe} - \text{As}$  яв-

Таблица 8. Температуры ликвидуса тройной системы  $\text{Zn} - \text{Sn} - \text{Se}$  вблизи  $\text{Sn}$

$x_{\text{Zn}} \%$	$x_{\text{Se}} \%$	$t, ^\circ \text{C}$
5,0	5,0	1164
	2,0	1083
	0,7	991
2,0	0,2	889
	5,0	1076
	2,0	1010
	0,7	929
	0,2	845
0,7	5,0	993
	2,0	927
	0,7	860
0,2	0,2	786
	5,0	898
	2,0	849
	0,7	784
	0,2	716

ляется квазибинарным разрезом тройной системы  $\text{Zn} - \text{As} - \text{Se}$  (рис. 35). Поверхность ликвидуса системы  $\text{Zn} - \text{As} - \text{Se}$  состоит из восьми полей первичной кристаллизации фаз:  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов,  $\text{Zn}$ ,  $\text{ZnAs}_2$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{AsSe}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Se}$ . Основную часть поверхности ликвидуса занимает поле кристаллизации твердого раствора на основе  $\text{ZnSe}$ . Тройных соединений в указанной системе не обнаружено [245].

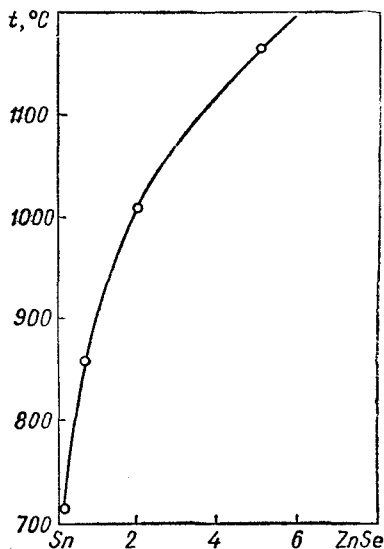


Рис. 33. Температурная зависимость растворимости  $\text{ZnSe}$  в  $\text{Sn}$  [393].

В системе Zn — As — Se протекает шесть невариантных процессов, которым соответствуют пять тройных эвтектических и одна перитектическая точка:

- $L \rightleftharpoons ZnSe + Zn_3As_2 + Zn$   $E_1$  (418° C);
- $L + ZnSe \rightleftharpoons ZnAs_2 + Zn_3As_2$   $P$  (751° C);
- $L \rightleftharpoons ZnSe + ZnAs_2 + As$   $E_2$  (716° C);
- $L \rightleftharpoons ZnSe + As + AsSe$   $E_3$  (230° C);
- $L \rightleftharpoons ZnSe + AsSe + As_2Se_3$   $E_4$  (155° C);
- $L \rightleftharpoons ZnSe + As_2Se_3 + Se$   $E_5$  (140° C).

На изотермическом сечении при 340° C (рис. 36) вблизи  $Zn_3As_2$  существуют две вытянутые вдоль разреза  $ZnSe - Zn_3As_2$  области твердых растворов, разделенные двухфазным полем [245].

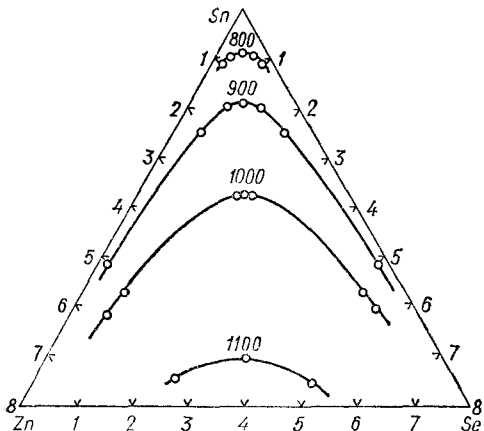


Рис. 34. Часть поверхности ликвидуса системы Zn — Sn — Se вблизи Sn [393].

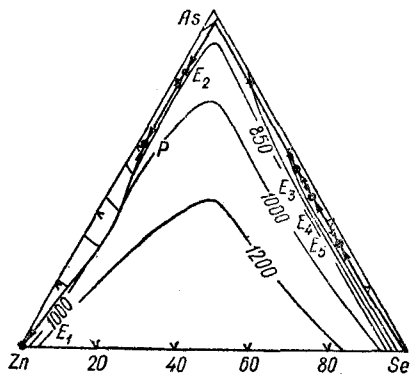


Рис. 35. Поверхность ликвидуса системы Zn — As — Se [245].

Образцы синтезировали прямым сплавлением элементарных веществ путем их нагревания со скоростью 150° C/ч до 600° C, последующей выдержкой при этой температуре в течение 0,5—24 ч (в зависимости от состава) и дальнейшим подъемом температуры со скоростью 100—150° C/ч до 1000—1100° C для сплавов с содержанием 0—5% ZnSe и до 1250—1280° C — для других спла-

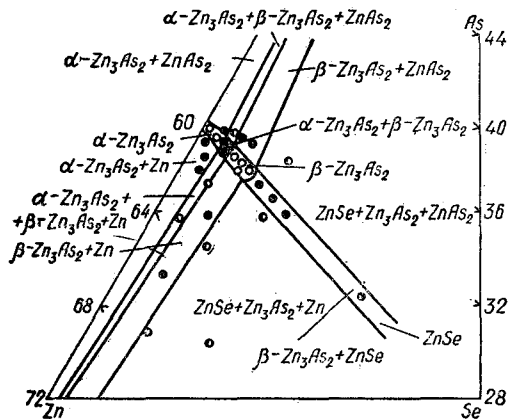


Рис. 36. Изотермический разрез при 340° C системы Zn — As — S в области твердых растворов на основе  $Zn_3As_2$  [245].

○ — однофазные образцы; ● — двухфазные образцы; ● — трехфазные образцы.

вов [245]. Сплавы отжигали при температурах на 20—40° C ниже соответствующих температур солидуса в течение 200—1500 ч с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. С целью кристаллизации стеклообразных сплавов тройных эвтектик их дополнительно отжигали в течение трех месяцев при 140—230° C.

### Система ZnSe — AsSe

Диаграмма состояния не построена. Система является квазибинарным разрезом тройной системы Zn — As — Se с эвтектической точкой при 2% ZnSe и 270° C [245].

Методика синтеза образцов системы аналогична методике получения образцов системы Zn Se — As [245]. Для кристаллизации стеклообразные сплавы дополнительно отжигали на протяжении трех месяцев при 265° C.

### Система ZnSe — As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Диаграмма состояния не построена. Система ZnSe — As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> является квазибинарным разрезом тройной системы Zn — As — Se с эвтектической точкой при 2,6% ZnSe и 360° C [245].



Образцы системы  $ZnSe - As_2Se_3$  получены по методике, аналогичной методике синтеза образцов системы  $ZnSe - As$  [245]. С целью кристаллизации стеклообразные сплавы дополнительно отжигали в течение трех месяцев при  $350^\circ C$ .

### Система $ZnSe - Bi$

Диаграмма состояния не построена. Изучена кривая ликвидуса системы  $ZnSe - Bi$  со стороны  $Bi$  (рис. 37) [394, 445] и часть поверхности ликвидуса тройной системы  $Zn - Bi - Se$  (рис. 38) [394]. Характерной особенностью поверхности ликвидуса является то, что доминирующим является поле первичной кристаллизации  $ZnSe$ .

Температурные эффекты ликвидуса вблизи  $Bi$  определяли визуальным наблюдением исчез-

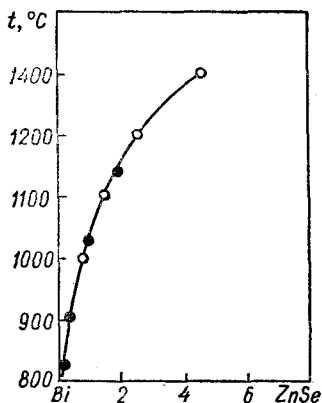


Рис. 37. Температурная зависимость растворимости  $ZnSe$  в  $Bi$ :

● — [394]; ○ — [445].

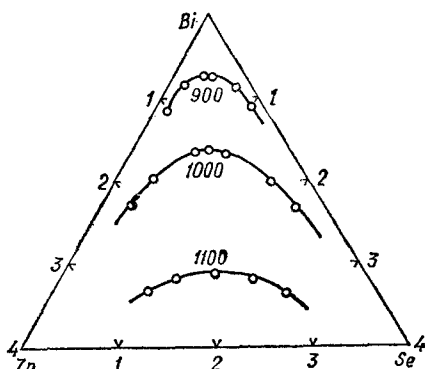


Рис. 38. Часть поверхности ликвидуса системы  $Zn - Bi - Se$  вблизи  $Bi$  [394].

Таблица 9. Температуры ликвидуса тройной системы  $Zn - Bi - Se$  вблизи  $Bi$

$x_{Zn}, \%$	$x_{Se}, \%$	$t, ^\circ C$
4,0	2,0	1211
2,0	4,0	1211
	2,0	1142
	1,0	1085
	0,4	1015
	0,2	962
1,0	2,0	1087
	1,0	1027
	0,4	968
	0,2	922
0,4	2,0	1017
	1,0	964
	0,4	907
	0,2	869
0,2	2,0	962
	1,0	919
	0,4	868
	0,2	827

новения (образования) твердой фазы в результате повышения (понижения) температуры печи [394]. Точность определения температуры ликвидуса составляла  $\pm 5^\circ C$  (табл. 9).

### Система $ZnSe - Te$

Путем насыщения жидкого теллура селенидом цинка определена растворимость  $ZnSe$  в  $Te$  в области  $900-1200^\circ C$  (рис. 39) [412].

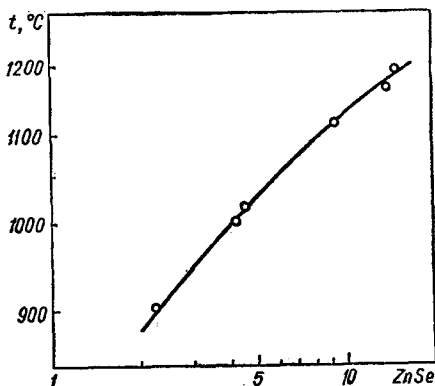


Рис. 39. Температурная зависимость растворимости  $ZnSe$  в  $Te$  [412].

## Система ZnSe — MnSe

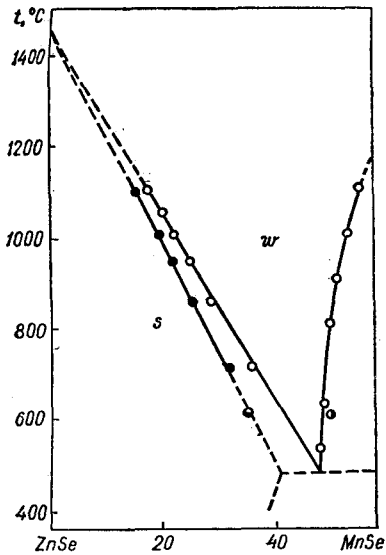


Рис. 40. Фазовые равновесия в системе ZnSe — MnSe в твердом состоянии:

●, ○ — сфалерит; ○, ● — вюрцит  
(●, ○ — [351]; ○, ● — [390]).

Диаграмма состояния не построена. Исследованы фазовые равновесия в системе при 500—1000°С и давлениях 103,3—1,29 · 10<sup>7</sup> кПа (1 бар—125 кбар) [351] (рис. 40). Растворимость MnSe в ZnSe, определенная с помощью рентгенофазового анализа, при 600°С составляет приблизительно 35% MnSe [390]. Растворимость ZnSe в MnSe незначительна и увеличивается с повышением давления [394].

Образцы были синтезированы нагреванием исходных бинарных соединений на протяжении 43 ч при 800°С и еще в течение такого же времени при 600°С для полной гомогенизации. Получить образцы системы ZnSe — MnSe с помощью гидротермального синтеза не удается [390].

## Система ZnSe — Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Путем спекания ZnSe и Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> получено соединение ZnCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, которое кристаллизуется в структуре типа NaCl с параметром решетки  $a = 10,443 \pm 0,008 \text{ \AA}$  [382].

## СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ZnTe

## Система ZnTe — MgTe

Полностью диаграмма состояния не построена. Изучена с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализом часть ее (рис. 41) в области составов 0—80% MgTe [428]. В системе образуются твердые растворы, которые могут кристаллизоваться в гексагональной, а при 0—53% MgTe — в кубической модифика-

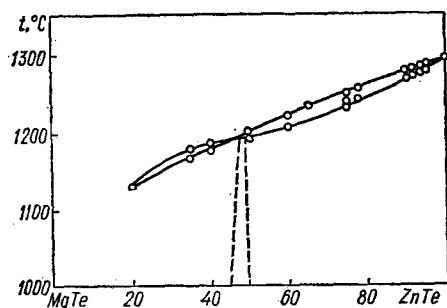


Рис. 41. Часть диаграммы состояния системы ZnTe — MgTe [428].

циях. В образце  $Mg_{0,82}Zn_{0,18}Te$  существуют две фазы с гексагональной структурой, одна из которых подобна MgTe. Двухфазная область (гексагональная + кубическая фазы) не исследована. В MgTe обнаружен фазовый переход при  $1170 \pm 5^\circ C$ . Зависимость ширины запрещенной зоны от состава носит линейный характер, однако при 53% MgTe наблюдается излом, т. е. наклон прямой в кубической области отличается от наклона прямой в гексагональной области.

Система ZnTe — ZnAs<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 42) эвтектического типа [244]. Эвтектика содержит 3,9% ZnTe и кристаллизуется при  $763^\circ C$ . Система ZnTe —

ZnAs<sub>2</sub> является квазибинарным разрезом тройной системы Zn — As — Te.

Сплавы системы ZnTe — ZnAs<sub>2</sub> синтезировали из бинарных соединений и элементарных

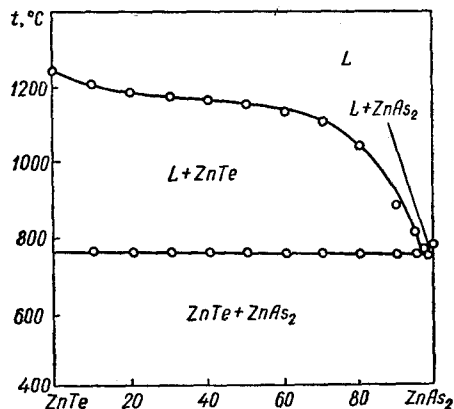


Рис. 42. Диаграмма состояния системы ZnTe — ZnAs<sub>2</sub> [244].

веществ прямым одномоментным методом и отжидали 200—1500 ч при температурах на  $20\text{—}40^\circ C$  ниже соответствующей температуры солидуса.

Система ZnTe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 43) перитектического типа [97, 241]. В системе  $(2ZnTe)_x - (Zn_3As_2)_{1-x}$  при концентрациях  $0 \leq x \leq 0,3$  [110] ZnTe растворяется в Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. При  $672^\circ C$  установлено полиморфное превращение, характерное для Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. Сплавы в интервале  $0 \leq x \leq 0,025$  кристаллизуются в структуре низкотемпературной модификации Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (тетрагональ-

ная решетка) [97]. Постоянная решетки изменяется от 5,899 Å для  $\alpha$ - $Zn_3As_2$  до 5,907 Å для сплава с  $x = 0,025$ . В интервале  $0,025 \leq x \leq 0,038$  параметр решетки остается постоянным, при дальнейшем увеличении концентрации ZnTe на дебаэграммах сплавов линий, характерных для тетрагонального  $Zn_3As_2$ , не обнаружено: присутствуют только линии кубической фазы, причем постоянная решетки линейно увеличивается. В интервале  $0,025 \leq x \leq 0,038$  существует двухфазная область, состоящая из твердых растворов на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $Zn_3As_2$  [97]. Сплавы от  $Zn_3As_2$  до состава  $x = 0,2$  однофазны [110]. При  $x > 0,2$  наблюдается вторая фаза, однако до  $x = 0,3$  количество этой фазы незначительно и составляет 5–15%.

В структуре двухфазных сплавов помимо кристаллов твердого раствора обнаружены кристаллы

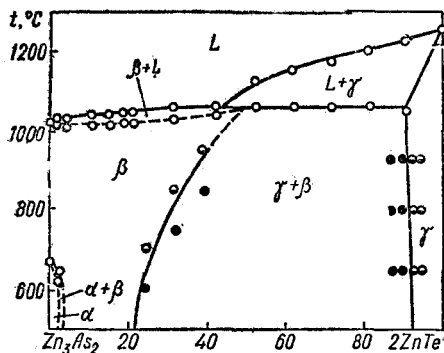


Рис. 43. Диаграмма состояния системы  $2ZnTe - Zn_3As_2$  [241]:

○ — дифференциально-термический анализ;  
● — однофазные образцы; ● — двухфазные образцы.

таллы неизвестной фазы, отличающейся по микротвердости от исходных бинарных соединений [110]. Начиная с  $x = 0,3$ , выявлены линии двух фаз: твердого раствора и фазы, постоянная решетки которой близка к постоянной решетки ZnTe. Однако расхождение в величинах микротвердости позволяет предположить образование эвтектики или же других фаз [110].

Растворимость  $2ZnTe$  в  $Zn_3As_2$  увеличивается от 21,5 при  $500^\circ C$  до 50% при  $1060^\circ C$ . Растворимость  $Zn_3As_2$  в  $2ZnTe$  незначительно повышается с температурой и при  $1060^\circ C$  составляет приблизительно 10%. Перитектическая точка находится при 45%  $2ZnTe$  и  $1060^\circ C$  и соответствует равновесию  $L + \gamma \rightleftharpoons \beta$ . Температура полиморфного превращения, характерного для  $Zn_3As_2$ , при содержании  $2ZnTe$  до 2,2% уменьшается, а при дальнейшем увеличении концентрации ZnTe тепловой эффект исчезает [97, 241].

Сплавы синтезированы из бинарных соединений и элементарных веществ прямым одномо-

ментальным методом и отожжены 200–1500 ч при температурах на  $20$ – $40^\circ C$  ниже соответствующей температуры солидуса [97, 110, 181, 241, 244]. Область существования твердых растворов определяли методами рентгенофазового, дифференциально-термического и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости.

### Система $ZnTe - Zn_3Sb_2$

Диаграмма состояния (рис. 44) эвтектического типа [277]. Эвтектика содержит 2,2% (1 вес.%) ZnTe и кристаллизуется при  $565^\circ C$ . Тепловые эффекты при 448 и  $408^\circ C$  соответствуют полиморфным превращениям  $Zn_3Sb_2$ . Область твердых растворов не превышает 2,2% (1 вес.%)

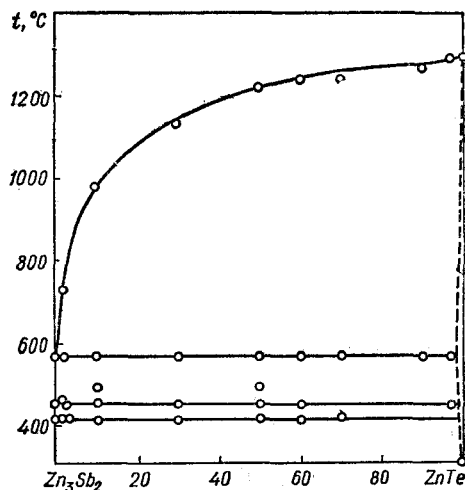


Рис. 44. Диаграмма состояния системы  $ZnTe - Zn_3Sb_2$  [277].

со стороны  $Zn_3Sb_2$  и 6,7% (1,6 вес.%) со стороны ZnTe. В литых сплавах обнаружено соединение  $Zn_4Sb_3$ , что свидетельствует о диссоциации  $Zn_3Sb_2$  и неравновесности процесса кристаллизации.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [277].

### Система $ZnTe - ZnCl_2$

Методом изотермического насыщения с последующим химическим анализом солевой фазы определена [271] температурная зависимость растворимости ZnTe в  $ZnCl_2$  (табл. 10).

Таблица 10. Растворимость ZnTe в ZnCl<sub>2</sub>

<i>t</i> , °C	<i>x</i> <sub>ZnTe</sub> %	<i>t</i> , °C	<i>x</i> <sub>ZnTe</sub> %
430	0,9	660	10,7
535	3,4	690	14,6
580	4,8	820	25,8

### Система ZnTe — Cd

Диаграмма состояния не построена. Система является квазибинарным сечением тройной системы Zn — Cd — Te с эвтектикой при 2% ZnTe и 280° С [209]. На поверхности ликвидуса (рис. 45) [466] проявляется крутой пик вдоль квазибинарной системы ZnTe — CdTe. Тройная эвтек-

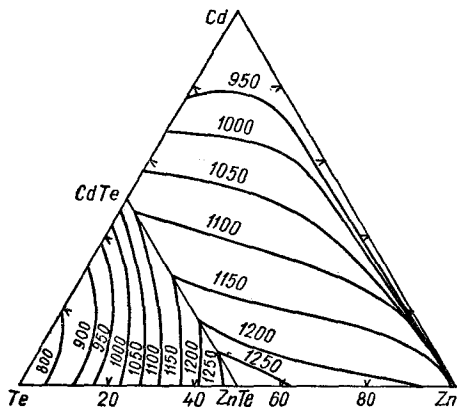


Рис. 45. Поверхность ликвидуса системы Zn — Cd — Te [466].

тика близка к вырождению и на поверхности ликвидуса не проявляется.

Тройная система Zn — Cd — Te исследована методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [268, 466] с применением метода математического планирования эксперимента [268].

### Система ZnTe — Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Растворимость ZnTe в Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> достигает 20% ZnTe, а растворимость Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в ZnTe не обнаружена [278, 279]. Монокристаллы твердых растворов получены методом химических транспортных реакций в замкнутом объеме с использованием в качестве транспортирующего агента I<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>Cl.

### Система ZnTe — CdS

Диаграмма состояния не построена. Система представляет собой неквазибинарное диагональное сечение тройной взаимной системы ZnS + CdTe ⇌ ZnTe + CdS [297]. В зависимости от соотношения исходных компонентов в системе наблюдается образование разных количеств белых, желтых, красных и черных частичек [370]. Отсутствие плавной зависимости ширины запрещенной зоны от состава указывает на то, что в системе протекает обменная реакция [370], в результате которой образуются ZnS, твердые растворы Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S, CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> и CdTe.

Образцы системы ZnTe — CdS различных составов готовили нагреванием смесей исходных бинарных соединений в вакуированных кварцевых ампулах на протяжении 12 ч при 1000° С [370]. После быстрого охлаждения образцы подвергали рентгеновскому анализу.

### Система ZnTe — CdSe

Диаграмма состояния не построена. С помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного методов анализа [59, 238] установлено, что система является неквазибинарным диагональным разрезом тройной взаимной системы ZnSe + CdTe ⇌ ZnTe + CdSe.

С помощью рентгенофазового анализа в системе обнаружены твердые растворы со структурой вюрцита на основе CdSe и со структурой сфалерита на основе ZnTe [59, 238]. Ширина

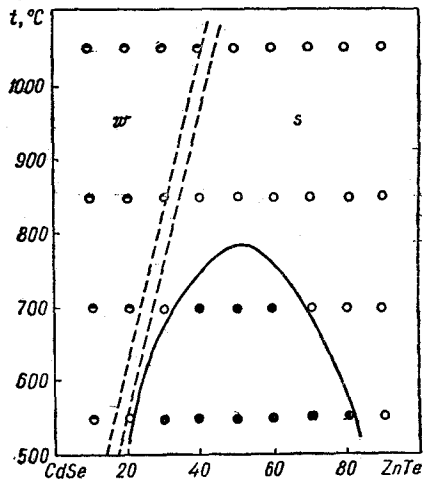


Рис. 46. Фазовые равновесия в системе ZnTe — CdSe [238]:

○ — сфалерит; ● — вюрцит; — двухфазные образцы.

двухфазной области составляет около 7% [238] (рис. 46). С повышением температуры двухфазная область смещается в сторону сплавов, обогащенных ZnTe.

Несмотря на близость параметров решеток исходных соединений, в системе происходит распад твердых растворов [238]. Объясняется это тем, что при взаимодействии CdSe и ZnTe вначале происходит обменная химическая реакция, а затем образуются твердые растворы на основе полученных соединений, параметры решеток которых значительно различаются.

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава проходит через минимум [59].

### Система ZnTe — CdTe

Диаграмма состояния (рис. 47) принадлежит к типу I по классификации Розебома. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов, имеющих структуру сфалерита во всей области концентраций [111, 114, 210, 466, 490]. Заниженность температур ликвидуса и солидуса [114]

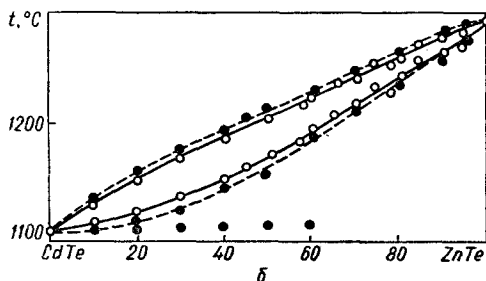
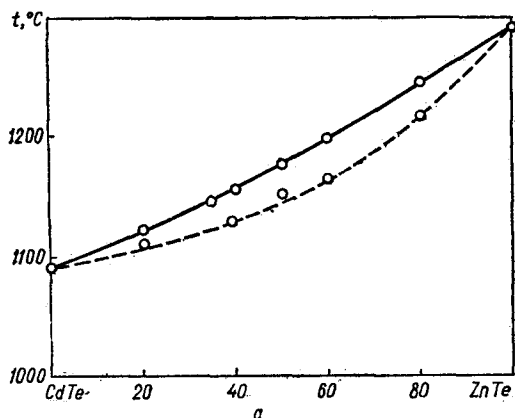


Рис. 47. Диаграмма состояния системы ZnTe — CdTe:

а — [466]; б — [210] (● — охлаждение; ○ — нагревание).

объясняется тем, что при проведении экспериментов термопары находились на внешней стороне кварцевого контейнера.

На всех кривых нагревания наблюдается только один эффект, соответствующий началу и окончанию эндотермического процесса. Однако на кривых охлаждения образцов, содержащих менее 60% ZnTe, наряду с основным эффектом выявлены дополнительные тепловые эффекты, которые, вероятно [210], обусловлены частичной сегрегацией, связанной с относительно быстрым охлаждением. Зависимость параметра решетки [209, 490] и ширины запрещенной зоны [166, 179] от состава носит линейный характер.

Сплавы заданного состава готовили из заранее синтезированных бинарных соединений. По мере увеличения содержания CdTe для получения однофазного сплава соответственно было увеличено и время отжига [210].

### Система ZnTe — HgTe

Диаграмма состояния (рис. 48) принадлежит к типу I по классификации Розебома [183, 490]. Во всей области концентраций в системе образуются твердые растворы замещения со структурой сфалерита [490]. Наличие второй фазы в средней области составов [182], вероятно, связано с неполным отжигом.

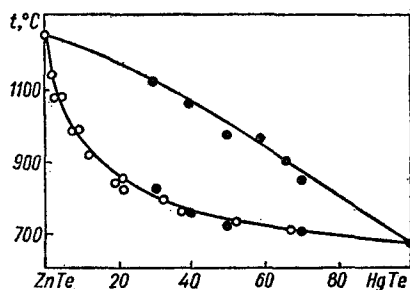


Рис. 48. Диаграмма состояния системы ZnTe — HgTe:

○ — [490]; ● — [183].

Равновесие, достигнутое отжигом при 650° С, после плавления нарушается, и вместо первоначального однофазного материала обнаруживаются двухфазные сплавы [183]. Зависимость постоянной решетки от состава почти линейна [123, 183, 490]. Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре линейно изменяется с изменением состава [123]. Сплавы, содержащие до 10% ZnTe [417], являются полуметаллами, а сплавы с более высоким содержанием ZnTe обладают полупроводниковыми свойствами.

Сплавы получали из бинарных соединений ZnTe и HgTe, предварительно синтезированных

из элементарных веществ. Для построения линии солидуса образцы выдерживали при температурах выше температуры кристаллизации образца (в двухфазной области) и после достижения равновесия закачивали в воде [183]. Состав образцов при температуре отжига определялся по кривой зависимости параметра решетки от содержания HgTe.

### Система ZnTe — Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Получено соединение ZnAl<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, которое кристаллизуется в тетрагональной структуре типа халькопирита с параметрами решетки  $a = 5,094 \text{ \AA}$  и  $c = 12,03 \text{ \AA}$  ( $c = 6,015 \text{ \AA}$ ) [379]. Рентгенографическая плотность его 4,955 г/см<sup>3</sup>, никометрическая — 4,91 г/см<sup>3</sup>.

Соединение ZnAl<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> синтезировали смешением ZnTe с эквивалентными количествами порошка алюминия и теллура, прессованием полученной смеси в таблетки и последующим отжигом в корундовом тигле при 800°С в течение 12—24 ч [379].

### Система ZnTe — Ga

Диаграмма состояния не построена. Определены температуры ликвидуса в системе ZnTe — Ga (табл. 11) и установлено, что эвтектика находится вблизи чистого галлия [485].

Таблица 11. Температуры ликвидуса в системе ZnTe — Ga

xZnTe, %	t, °C	xZnTe, %	t, °C
0,134	527	3,50	876
0,378	613	6,77	963
1,08	728	12,6	1041
1,77	793	35,0	1141

Растворимость ZnTe в Ga определяли визуальным наблюдением исчезновения и образования твердой фазы на сильно отражающей жидкой поверхности при повышении и понижении температуры печи, состав твердой фазы — рентгенографически [485]. В связи с наличием температурного градиента в печи точность определения температур ликвидуса лежит в пределах ±10°С.

### Система ZnTe — GaAs

Диаграмма состояния (рис. 49) эвтектического типа [303]. Эвтектика содержит 53% GaAs и кристаллизуется при 1142°С. Растворимость

ZnTe в GaAs составляет 1,5%. Твердый раствор на основе α-GaAs, содержащий практически эквивалентные количества Zn и Te, соответствует  $2,0 \pm 0,2\%$  ZnTe. Растворимость при 1180°С равна  $4,0 \pm 0,4\%$  ZnTe в GaAs и  $12 \pm 1,1\%$

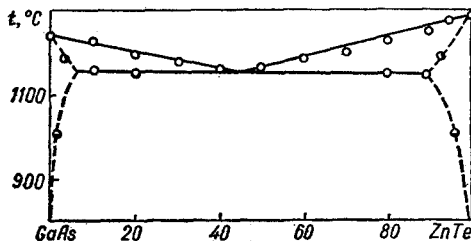


Рис. 49. Диаграмма состояния системы ZnTe — GaAs [303]:

○ — дифференциально-термический анализ;  
● — микротвердость; ⊙ — микроструктурный анализ.

GaAs в ZnTe [303]. Предельная растворимость со стороны GaAs достигает 15% ZnTe [12]. Параметр решетки в области гомогенности изменяется практически линейно в зависимости от состава твердых растворов. Температуры ликвидуса и солидуса со стороны GaAs [12] получены по кривым нагревания (табл. 12).

Таблица 12. Температуры солидуса и ликвидуса в системе ZnTe — GaAs со стороны GaAs

xGaAs, %	t <sub>S</sub> , °C	t <sub>L</sub> , °C
100	1238	1238
95	1215	1225
90	1210	1220
85	1190	1215

Система исследована с помощью дифференциально-термического, локального рентгено-спектрального и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости [90, 303].

### Система ZnTe — GaSb

Диаграмма состояния (рис. 50) эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии [89]. В системе имеются две структурные составляющие — первичные кристаллы и мелкодисперсная смесь двух фаз, которая по своему характеру, очевидно, является эвтектической структурной составляющей [88, 89]. Сплавы, содержащие 95—90% GaSb, являются твердыми растворами [44] (сплавы

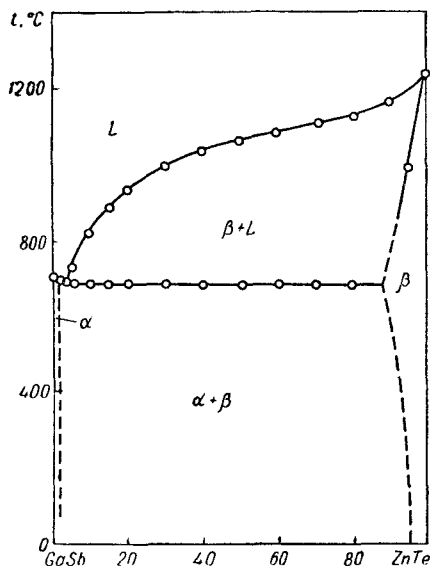


Рис. 50. Диаграмма состояния системы ZnTe — GaSb [89].

с меньшим содержанием GaSb не исследовались). Однако сплавы, содержащие приблизительно 90% GaSb близки к эвтектическим, так как первичные кристаллы в них практически отсутствуют [88, 89]. Растворимость GaSb в ZnTe не превышает 10%.

Для определения структуры были исследованы литые сплавы, а также образцы, синтезированные при 1200°С с последующей гомогенизацией методом зонного выравнивания [44, 88, 89]. Растворимость определяли с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов.

### Система ZnTe — GaTe

В системе существует [119] соединение  $ZnGaTe_2$  с тетрагональной решеткой и параметрами  $a = 11,41 \text{ \AA}$  и  $c = 6,61 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его  $6,05 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая —  $6,03 \text{ г/см}^3$ , ширина запрещенной зоны — 1,2 эВ.

### Система ZnTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 51) перитектического типа [46]. Система характеризуется широкой областью твердых растворов на основе исходных компонентов [46, 109]. Постоянная решетка монотонно изменяется от  $6,096 \text{ \AA}$  для чистого ZnTe до  $6,016 \text{ \AA}$  для состава с 20% Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Сплавы, содержащие 49—51% Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и соответствующие соединению  $ZnGa_2Te_4$ , имеют объемно-центрированную тетрагональную решетку с параметрами  $a = 8,364 \text{ \AA}$  и  $c = 47,99 \text{ \AA}$  [46] ( $a = 5,925 \text{ \AA}$  и  $c = 11,85 \text{ \AA}$  после отжига в течение 12—24 ч при 900°С [379]). Соединение  $ZnGa_2Te_4$  плавится при  $880 \pm 5^\circ\text{C}$  по перитектической реакции [46], рентгенографическая плотность его  $5,674 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая —  $5,57 \text{ г/см}^3$  [379].

Низкотемпературная модификация  $ZnGa_2Te_4$ , образующаяся после отжига при 320°С в течение 300 ч, имеет тригональную структуру с периодами идентичности  $a = 5,937 \text{ \AA}$  и  $c = 11,87 \text{ \AA}$  [379]. Сплавы с концентрацией Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> более 66% при 850°С однофазны и имеют структуру типа сфалерита с плавным изменением параметра решетки от  $5,899 \text{ \AA}$  для чистого Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> до  $5,926 \text{ \AA}$  для сплава с предельной концентрацией ZnTe (44%). Твердый раствор на основе Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> образуется по перитектической реакции при 850°С [46].

В образцах, отожженных при 765°С, растворимость Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в 3ZnTe составляет 55%, тогда как растворимость 3ZnTe в Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> равна 27% [488]. Ширина запрещенной зоны, определенная с помощью оптических измерений, для сплавов Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> · ZnTe, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> · 3ZnTe и Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> · 9ZnTe равна соответственно 1,22; 1,3—1,4 и 1,6 эВ [106].

Образцы системы ZnTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> получали прямым сплавлением элементарных веществ при 900—1300°С [46]. Гомогенизирующий отжиг проводили в течение 600—700 ч при температурах, близких к температурам солидуса.

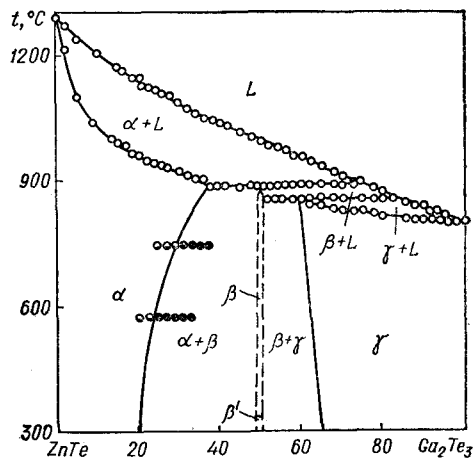


Рис. 51. Диаграмма состояния системы ZnTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [46].

● — микроструктурный анализ соответственно однофазных и двухфазных образцов; ○ — дифференциально-термический анализ.



## Система ZnTe — In

Диаграмма состояния не построена. В системе определены [485] температуры ликвидуса (табл. 13). Установлено, что эвтектическая точка вырождена и находится вблизи чистого индия.

Растворимость ZnTe в In определяли визуальным наблюдением исчезновения и образования твердой фазы на сильно отражающей по-

Таблица 13. Температуры ликвидуса в системе ZnTe — In

$x_{\text{ZnTe}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{ZnTe}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$
0,25	408	5,00	735
0,314	445	5,03	745
0,36	457	10,01	827
0,532	491	25,0	970
0,999	547	50,1	1107
2,01	625	100	1295

верхности в результате повышения и понижения температуры печи, а состав твердой фазы — рентгенографически [485]. Точность измерения температур ликвидуса в связи с температурным градиентом в печи находится в пределах  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

## Система ZnTe — InP

Диаграмма состояния (рис. 52) эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии [81, 82]. Эвтектика содержит 48% ZnTe и кристаллизуется при  $420 \pm 10^\circ\text{C}$ .

С помощью микроструктурного анализа в системе установлено образование двух структурных составляющих — первичных кристаллов и мелкодисперсной смеси двух фаз. Эта смесь по своему характеру, очевидно, является эвтектической структурной составляющей [82, 83]. Последовательное увеличение содержания ZnTe в сплавах приводит к уменьшению содержания первичных кристаллов (твердый раствор на основе InP) и росту количества эвтектической составляющей. Протяженность  $\alpha$ -твердого раствора при эвтектической температуре достигает 3% ZnTe, а  $\beta$ -твердого раствора — 25% InP [81, 82]. Природа резкого снижения температуры кристаллизации эвтектики по сравнению с температурами плавления исходных компонентов не выяснена.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов [81, 82].

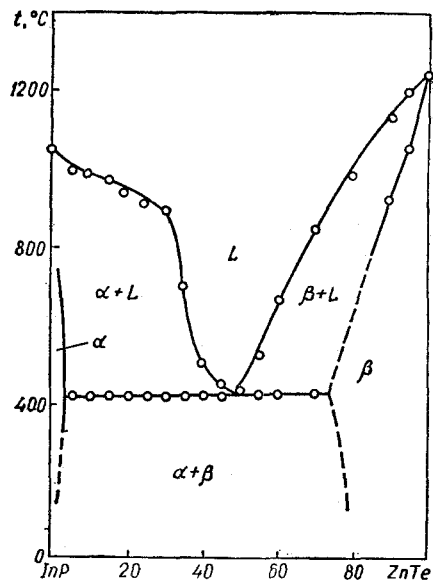


Рис. 52. Диаграмма состояния системы ZnTe — InP [81, 82].

## Система ZnTe — InAs

Диаграмма состояния (рис. 53, а) эвтектического типа [329]. Эвтектика содержит 95% InAs и кристаллизуется при  $920^\circ\text{C}$ . Сплавы, отожженные в течение 350 ч при 750, 800 и  $850^\circ\text{C}$  (рис. 53, б) и содержащие 1% ZnTe, являются двухфазными. В образцах, прошедших термическую обработку при 700, 800, 850 и  $900^\circ\text{C}$  в течение соответственно 1400, 1050, 700 и 350 ч (рис. 54), растворимость ZnTe в InAs превышает 2% [84]. Область твердых растворов на основе ZnTe достигает 30% [329].

Предельную растворимость ZnTe в InAs определяли [329] по излому на изотерме микротвердости образцов.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, микроструктурного и локального рентгеноспектрального анализов, а также измерением микротвердости [329].

## Система ZnTe — InSb

Диаграмма состояния (рис. 55, а) эвтектического типа [262]. Эвтектика содержит 2,4% (2 вес.%) ZnTe и кристаллизуется при  $520^\circ\text{C}$ . Максимальная растворимость ZnTe в InSb при  $450^\circ\text{C}$  составляет 2,0% (1,6 вес.%) (рис. 55, б). При увеличении концентрации ZnTe появляются первичные кристаллы твердого раствора на

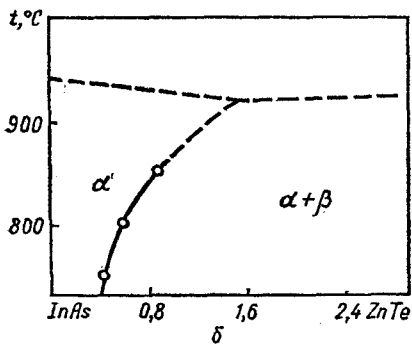
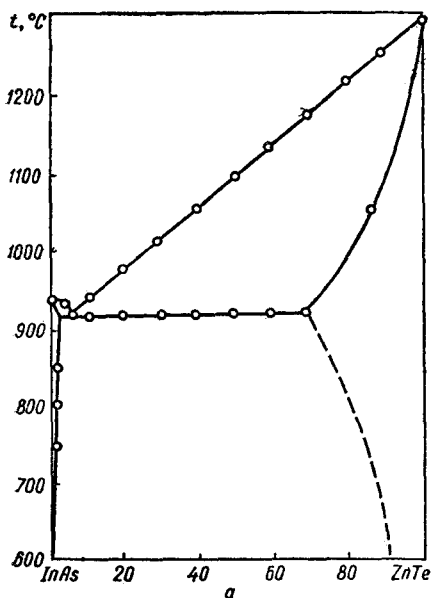


Рис. 53. Диаграмма состояния (а) и кривая солидуса (б) системы ZnTe — InAs [329].

основе ZnTe, количество которых постепенно возрастает, достигая максимального значения в сплаве, содержащем 99,6% (99,5 вес.%) ZnTe. Граница области твердых растворов со стороны ZnTe не определена [262].

Для определения протяженности твердого раствора на основе InSb измеряли период решетки и микротвердость отожженных образцов.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [262].

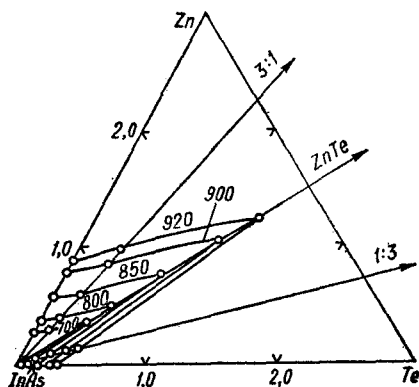


Рис. 54. Изотермы растворимости в системе Zn — Te — InAs [84].

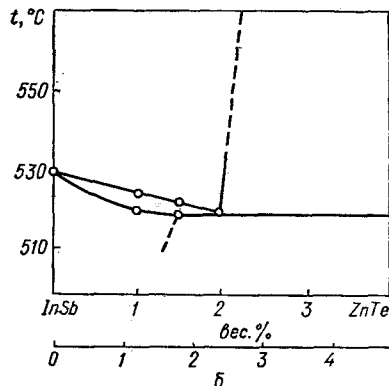
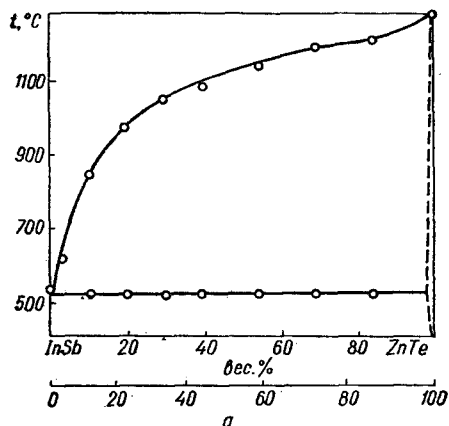


Рис. 55. Диаграмма состояния системы ZnTe — InSb (а) и область твердых растворов ZnTe в InSb (б) [262].

## Система ZnTe — InTe

Диаграмма состояния (рис. 56) эвтектического типа с перитектическим взаимодействием [277]. Эвтектика содержит 3,1% (2,5 вес.%) ZnTe и кристаллизуется при 666° С. Перитектическая точка лежит при 5,0% (4 вес.%) ZnTe и 686° С. При перитектической температуре образуется тройное химическое соединение, содержащее около 35% (30 вес.%) ZnTe. Обнаружено [119]

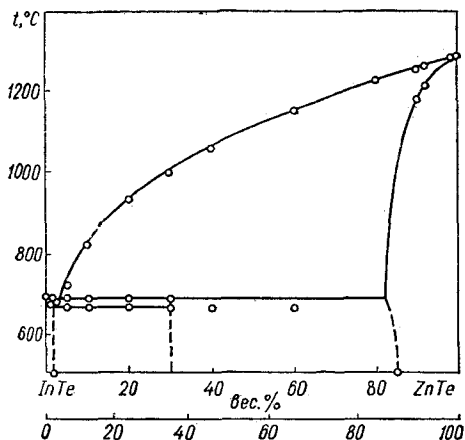


Рис. 56. Диаграмма состояния системы ZnTe — InTe [277].

также образование соединения  $\text{ZnInTe}_2$ , которое не отражено на диаграмме состояния. Указанное соединение имеет тетрагональную решетку с параметрами  $a = 12,18 \text{ \AA}$  и  $c = 6,00 \text{ \AA}$ , плотность его —  $6,39 \text{ г/см}^3$ , а ширина запрещенной зоны —  $0,39 \text{ эВ}$ . Растворимость InTe в ZnTe, определенная с помощью рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерений микротвердости, при 500° С достигает 12,7% (15,5 вес.%) InTe [277].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [277].

## Система ZnTe — $\text{In}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния (рис. 57) перитектического типа. В системе протекают четыре перитектические превращения: первое ( $\beta$ -фаза) при 50%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  и 795° С, второе ( $\gamma$ -фаза) при содержании  $\text{In}_2\text{Te}_3$  около 75% и 708° С, третье ( $\delta$ -фаза) при содержании  $\text{In}_2\text{Te}_3$  около 92% и 692° С и четвертое ( $\epsilon$ -фаза) при содержании  $\text{In}_2\text{Te}_3$  около 98% и 670° С [421].

$\beta$ -Фаза имеет неупорядоченную структуру халькопирита и, вероятно, является соединением  $\text{ZnIn}_2\text{Te}_4$  [489], которое кристаллизуется

в тетрагональной структуре типа халькопирита с параметрами решетки  $a = 6,110 \text{ \AA}$  и  $c = 12,22 \text{ \AA}$  [379], рентгенографическая плотность его  $5,826 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая —  $5,82 \text{ г/см}^3$ . Структуры  $\alpha$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -фаз — неупорядоченные типа цинковой обманки.

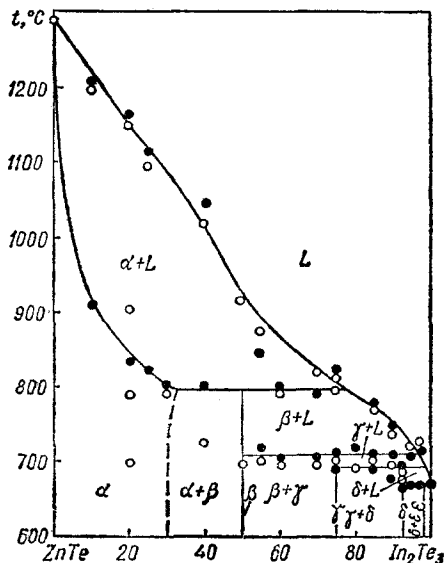


Рис. 57. Диаграмма состояния системы ZnTe —  $\text{In}_2\text{Te}_3$  [421]:

● — нагревание; ○ — охлаждение.

При 420° С обнаружен фазовый переход у образцов, содержащих 0; 30 и 50%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  [421]. Растворимость  $\text{In}_2\text{Te}_3$  в ZnTe составляет приблизительно 30%.

Система исследована с помощью дифференциально-термического анализа [421]. Образцы системы ZnTe —  $\text{In}_2\text{Te}_3$  отжигали одну неделю при 600° С.

## Система ZnTe — GeTe

Диаграмма состояния (рис. 58) эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии [85—87]. Эвтектика кристаллизуется при 705° С. Характер взаимодействия низкотемпературной модификации GeTe с ZnTe описывается диаграммой состояния эвтектоидного типа. Эвтектоидное превращение происходит при 380° С. Максимальная взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 5% [86].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [85—87].

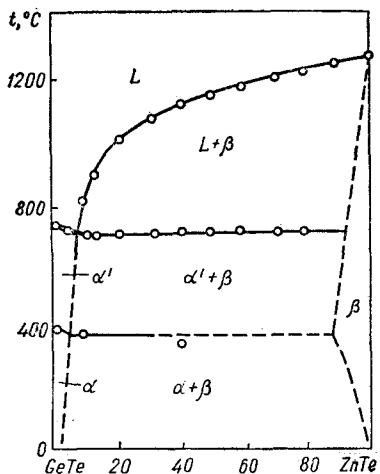


Рис. 58. Диаграмма состояния системы ZnTe — GeTe [85, 86].

### Система ZnTe — SnTe

Диаграмма состояния (рис. 59) эвтектического типа [288]. Эвтектика содержит около 10% ZnTe и кристаллизуется при 770° С. Растворимость ZnTe в SnTe равна приблизительно 2%, а растворимость SnTe в ZnTe — 1%.

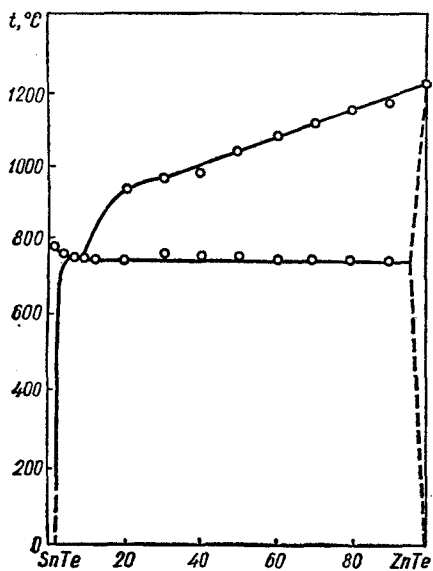


Рис. 59. Диаграмма состояния системы ZnTe — SnTe [288].

Фазовое равновесие в системе исследовано методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [288]. Для получения равновесных образцов сплавы отжигали 500 ч при 350° С.

### Система ZnTe — PbTe

Диаграмма состояния (рис. 60) эвтектического типа [117]. Эвтектика содержит  $17 \pm 1\%$  ZnTe и кристаллизуется при  $887 \pm 3^\circ \text{С}$ . Взаимная растворимость компонентов незначительна и составляет менее 1% при 720° С [444].

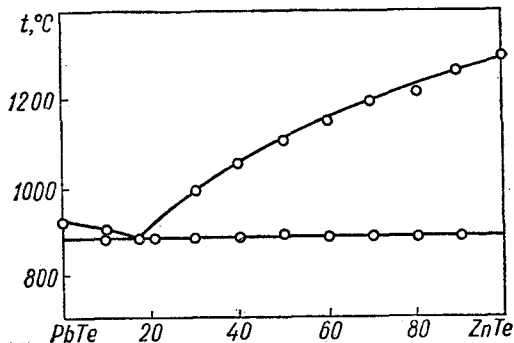


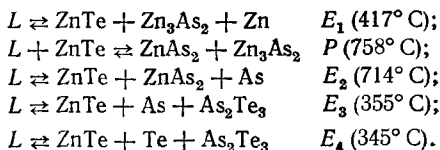
Рис. 60. Диаграмма состояния системы ZnTe — PbTe [117].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов. Образцы системы получены сплавлением бинарных соединений при температурах, на 50° С превышающих соответствующие температуры ликвидуса [117].

### Система ZnTe — As

Диаграмма состояния (рис. 61) эвтектического типа [244]. Эвтектика содержит 2,85% ZnTe и кристаллизуется при 795° С. Система является квазибинарным сечением тройной системы Zn — As — Te.

Тройная система триангулируется на пять вторичных систем (рис. 62), в инвариантных точках которых имеются следующие равновесия [244]:



Эвтектическая точка  $E_1$  вырождена с температурой плавления Zn. Более детально исследо-

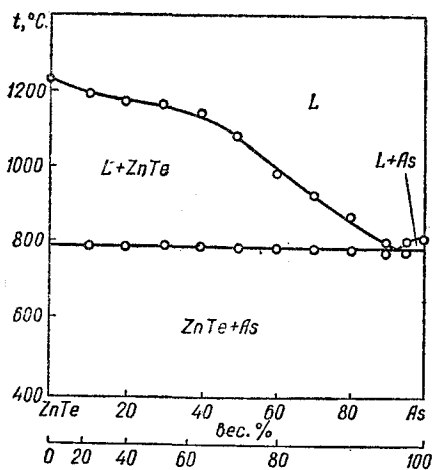


Рис. 61. Диаграмма состояния системы ZnTe — As [244].

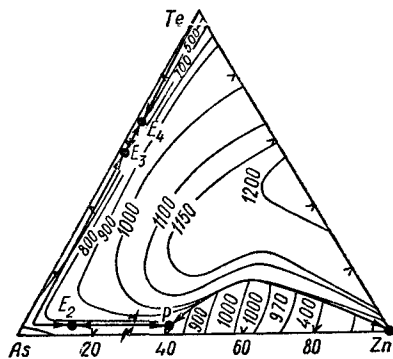


Рис. 62. Поверхность ликвидуса системы Zn — As — Te [244].

вано [244] изотермическое сечение тройной системы Zn — As — Te при 340° С (рис. 63). Определены границы областей твердых растворов на основе  $Zn_3As_2$ . Растворимость в  $\beta-Zn_3As_2$  значительно больше, чем в  $\alpha-Zn_3As_2$ , что связано с кристаллохимическими особенностями  $\beta-Zn_3As_2$ . Высокотемпературная модификация кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке, которая с введением ZnTe стабилизируется и является устойчивой даже при комнатной температуре. При 340° С растворимость фаз в  $\alpha-Zn_3As_2$  по исследованным сечениям имеет следующие значения: 0,4% Te; 4,85% ZnTe; 11,36%  $Zn_{0,6}Te_{0,4}$ ; 4,8%  $Zn_{0,8}Te_{0,2}$ ; 3,84%  $Zn_{0,9}Te_{0,1}$ , а растворимость фаз в  $\beta-Zn_3As_2$ : 7,18—33,56% ZnTe; 16,3—26,96%  $Zn_{0,6}Te_{0,4}$ .

Образцы системы ZnTe — As синтезировали прямым одготемпературным методом и отжига-

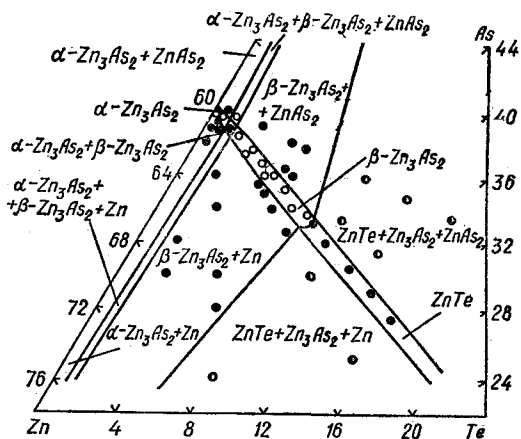


Рис. 63. Изотермический разрез при 340° С системы Zn — As — Te в области твердых растворов на основе  $Zn_3As_2$  [244]:

○ — однофазные образцы; ● — двухфазные образцы; ◐ — трехфазные образцы.

ли 200—1500 ч при температурах на 20—40° С ниже соответствующих температур солидуса [244].

### Система ZnTe — $As_2Te_3$

Диаграмма состояния (рис. 64) эвтектического типа [243]. Эвтектика содержит 6,6% [244] (около 2,5 вес.% [243]) ZnTe и кристаллизуется при 360° С [244] ( $355 \pm 5^\circ$  С [243]). Система

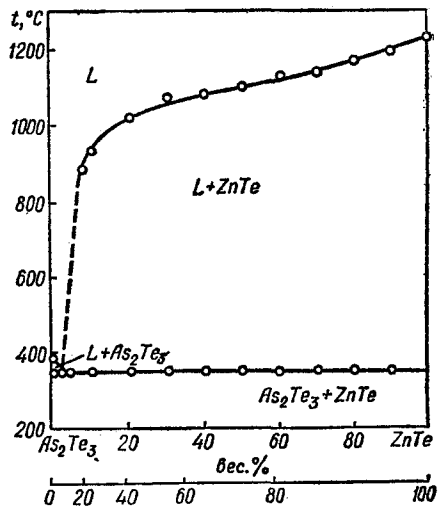


Рис. 64. Диаграмма состояния системы ZnTe —  $As_2Te_3$  [243].

является квазибинарным сечением тройной системы  $Zn - As - Te$ . Растворимость  $ZnTe$  в  $As_2Te_3$  составляет менее 2% [244] (менее 1 вес. % [243]).

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости [243, 244].

### Система $ZnTe - Bi$

Диаграмма состояния не построена. С помощью высокотемпературного фильтрования изучена [445] температурная зависимость растворимости  $ZnTe$  в жидком  $Bi$  (рис. 65). Смесь  $Bi$  и  $ZnTe$  выдерживали 16 ч при низких температурах и 6 ч при  $1300^\circ C$ . Поверхность образцов отмывали от  $Bi$  ртутью при  $150^\circ C$ . Количество растворенного образца определяли путем его взвешивания до и после обработки.

### Система $ZnTe - MnTe$

Диаграмма состояния не построена. Установлено [390] образование в системе широкой области твердых растворов на основе структуры

сфалерита, простирающейся до 86%  $MnTe$ . Экстраполяция дает для  $MnTe$  в гипотетической структуре сфалерита значения параметра решетки  $a = 6,276 \text{ \AA}$  и мольного объема  $37,3 \text{ см}^3$ .

Образцы системы отжигали 24 ч при  $800-900^\circ C$  или 12 ч при  $1000^\circ C$ , растирали и снова отжигали при  $600^\circ C$  [390].

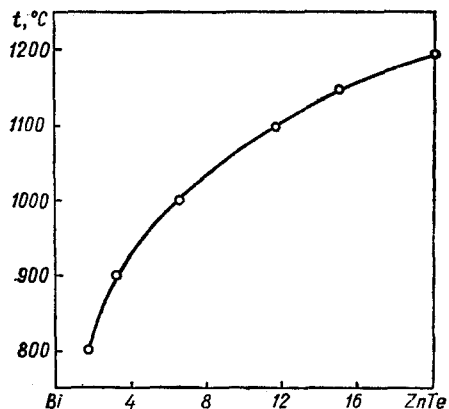
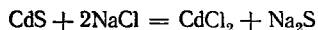


Рис. 65. Температурная зависимость растворимости  $ZnTe$  в  $Bi$  [445].

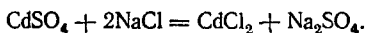
## СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ CdS

## Система CdS — NaCl

В химически инертной атмосфере CdS и NaCl не взаимодействуют [259]. Обменная реакция



термодинамически маловероятна (подтверждено химическим анализом). Если в CdS есть примеси сульфата кадмия, последний может вступать в химическое взаимодействие с NaCl по уравнению:



## Система CdS — Cu

Диаграмма состояния не построена. Методом микроструктурного анализа показано, что растворимость Cu в CdS не превышает  $4,5 \times 10^{-2}\%$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  вес.%) [365]. При более высоких концентрациях медь распределяется вдоль дислокаций.

Температурная зависимость растворимости Cu ( $\text{см}^{-3}$ ) в CdS не зависит от давления паров кадмия и выражается следующим уравнением [1]:

$$c_{\text{Cu}} = 3 \cdot 10^{24} \exp \frac{E}{kT},$$

где  $E$  — энергия активации, равная  $-0,94$  эВ.

При легировании монокристаллов CdS медью образуется  $\text{Cu}_2\text{S}$ , что подтверждает неквазибинарность разреза CdS — Cu [365].

## Система CdS — CuS

Попытки синтезировать сложные сульфиды в системе CdS — CuS не дали положительных результатов [352]. Образцы готовили из элемен-

тарных веществ или бинарных соединений путем отжига исходных смесей при  $800^\circ\text{C}$  в течение 15 дней, при  $1000^\circ\text{C}$  — восьми дней с последующей обработкой при  $1350^\circ\text{C}$  в течение 6 дней. В различных сериях опытов содержание CdS в образцах составляло 10, 50 и 90%. Рентгенофазовым анализом установлено, что в системе всегда присутствует смесь двух фаз, представляющих собой сульфиды меди и кадмия.

Система CdS —  $\text{Cu}_2\text{S}$ 

Диаграмма состояния не построена. В системе образуются кристаллы с параметрами элементарной ячейки  $a = b = 25,70 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $c = 20,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$  [352]. Однако при измельчении во всех случаях обнаружена смесь исходных сульфидов. С помощью рентгеновского микроанализа установлено, что кристаллы исследуемой системы всегда гетерогенны.

Растворимость CdS в  $\text{Cu}_2\text{S}$  определена с помощью дифференциально-термического анализа (рис. 66) [66], а растворимость  $\text{Cu}_2\text{S}$  в CdS — методом диффузионного насыщения (табл. 14) [220]. При  $900$  и  $1000^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{Cu}_2\text{S}$  в CdS составляет соответственно 1,7 и 2,6% [39].

Таблица 14. Температурная зависимость растворимости  $\text{Cu}_2\text{S}$  в CdS

$t, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{Cu}_2\text{S}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{Cu}_2\text{S}}, \%$
550	0,15 (0,0015)	750	1,09 (0,0110)
600	0,25 (0,0025)	850	3,29 (0,0340)
650	0,65 (0,0065)	900	4,31 (0,0450)

Примечание. В скобках указаны значения отношения грамм-атомов Cu к 1 г-моль CdS.

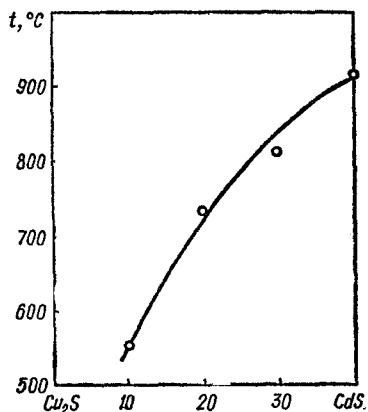


Рис. 66. Температурная зависимость растворимости CdS в Cu<sub>2</sub>S [66].

При нагревании образца, содержащего 50% CdS, расплав появляется при 980°С [66].

Образцы для изучения кристаллической структуры получали путем отжига в токе H<sub>2</sub>S смеси CdS и Cu<sub>1,8</sub>S, содержащей 10% Cd, при 700°С в течение 15 дней [352].

### Система CdS — Ag

Диаграмма состояния (рис. 67) эвтектического типа [301]. Эвтектика содержит 5,26% Ag и кристаллизуется при 920 ± 5°С. Система является квазибинарным разрезом тройной си-

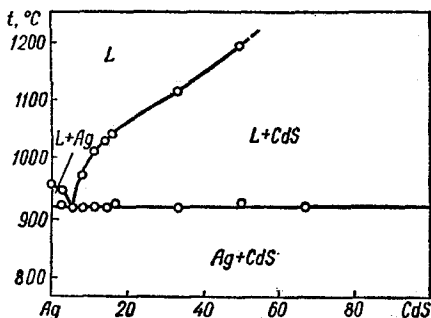


Рис. 67. Диаграмма состояния системы CdS — Ag [301].

стемы Cd — Ag — S. Растворимость Ag в CdS незначительна, введение  $2,7 \cdot 10^{-2}\%$  ( $2 \times 10^{-2}$  вес.%) Ag приводит к выпадению второй фазы, соответствующей Ag<sub>2</sub>S [365]. Несогласованность [365] с выводом о квазибинарности разреза CdS — Ag [301] может быть объяснена

особенностями условий получения монокристаллов из газовой фазы.

Зависимость растворимости Ag (см<sup>-3</sup>) в CdS от температуры и давления паров кадмия выражается следующим уравнением [1]:

$$c_{\text{Ag}} = 5 \cdot 10^{21} \rho_{\text{Cd}}^{-1/4} \exp \frac{E}{kT},$$

где  $E$  — энергия активации, равная —0,80 эВ.

С применением радиоактивных изотопов установлена [376] растворимость Ag в CdS при 700°С. При различных отклонениях CdS от стехиометрии растворимость Ag изменяется в пределах  $4,6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> ( $2,41 \cdot 10^{-3}\%$ ) до  $3,06 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup> ( $16,07 \cdot 10^{-3}\%$ ).

С помощью дифференциально-термического анализа построена [300] поверхность ликвидуса тройной системы Cd — Ag — S. Большую часть построенной на основании политермических сечений (рис. 68, а — в) поверхности ликвидуса (рис. 68, д) занимает поле первичной кристаллизации CdS, поле первичной кристаллизации Cd выроджено. В пределах подсистемы Ag — Ag<sub>2</sub>S — CdS находится область ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. Перитектическая точка содержит 60% Ag, 32% S и 8% Cd.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов, измерения электропроводности, а также с применением радиоактивных изотопов [1, 301, 365, 376].

### Система CdS — Ag<sub>2</sub>S

Диаграмма состояния (рис. 69) перитектического типа [301]. При 33% CdS и 893°С происходит перитектическое взаимодействие. Тепловой эффект при 175°С связан с полиморфным превращением Ag<sub>2</sub>S. В кристаллах, образующихся в системе, имеются две расположенные рядом элементарные ячейки с общими параметрами  $a$  и  $c$  ( $a_1 = a_2 = 5,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b_1 = 7,81 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b_2 = 3,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $c_1 = c_2 = 6,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ). Растворимость CdS в Ag<sub>2</sub>S при 600, 700, 800 и 893°С составляет соответственно 11, 18, 27 и 38%, а растворимость Ag<sub>2</sub>S в CdS при 893°С не превышает 0,2%. Линия солидуса со стороны CdS наиболее точно определена методом насыщения тонких слоев [65]: растворимость Ag<sub>2</sub>S в CdS при 600, 700 и 790°С составляет соответственно 0,055, 0,12 и 0,27%.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов, а также измерения электропроводности [301]. Кристаллы для структурных исследований образцов получали [352] перекристаллизацией смеси Ag<sub>2</sub>S + CdS, содержащей 10% Cd, при 700°С в токе H<sub>2</sub>S на протяжении 15 дней.



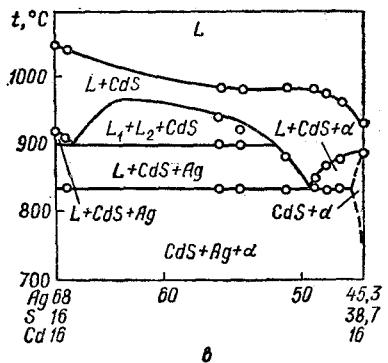
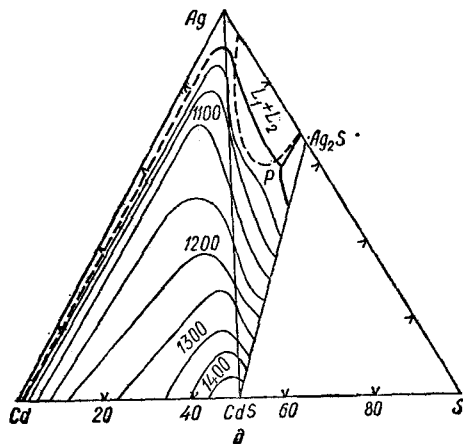
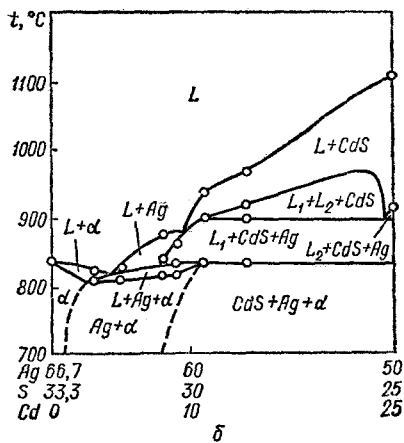
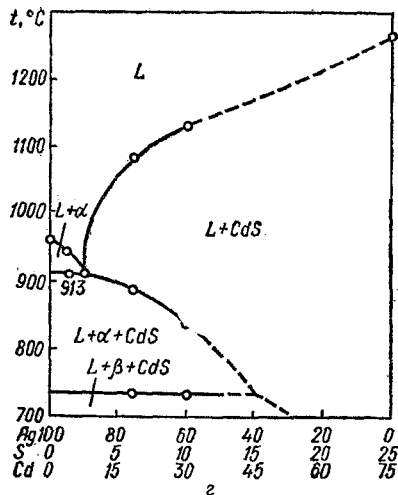
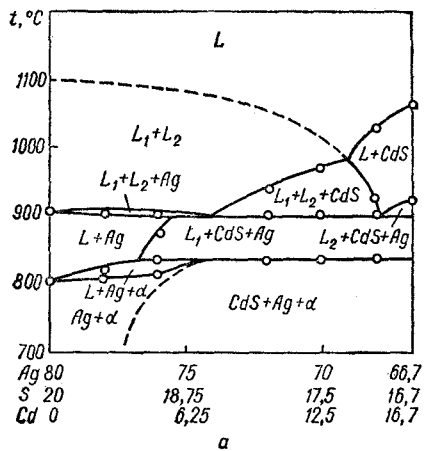


Рис. 68. Политермические сечения (а—г) и поверхность ликвидуса (д) системы Cd — Ag — S [300].

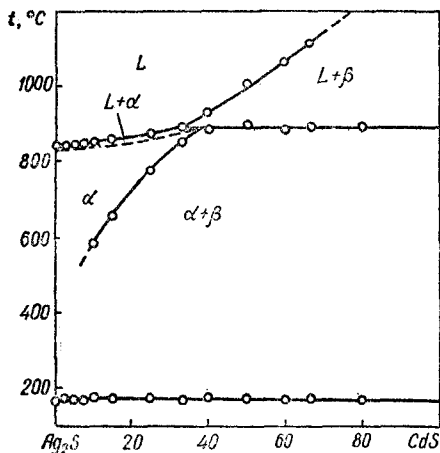


Рис. 69. Диаграмма состояния системы CdS — Ag<sub>2</sub>S [301].

Синтезировать тройные сульфиды в системе Cd — Ag — S из элементарных веществ при содержании Cd не выше 50% не удалось [352]. Образцы отжигали 15 дней при 800° С, 8 дней при 1000° С с последующей обработкой на протяжении 6 дней при 1350° С. Однако рентгенофазовым анализом в сплавах указанной системы всегда обнаруживалась смесь исходных сульфидов.

### Система CdS — Au

При введении в CdS  $1,4 \cdot 10^{-2}\%$  ( $2 \times 10^{-2}$  вес. %) Au выпадает вторая фаза [365].

### Система CdS — MgS

Диаграмма состояния не построена. С помощью микроструктурного анализа установлено [79, 289], что при небольших добавках MgS (12—22%, или 5—10 вес.%) образуются ненапряженные кристаллы. С увеличением концентрации MgS внутренние напряжения в кристаллах возрастают, и при 39—52% (20—30 вес.%) MgS в образцах обнаруживаются две отдельные фазы.

Рентгенофазовым анализом выявлено закономерное изменение параметров решетки с увеличением концентрации MgS. Соотношение *c/a* уменьшается при введении в CdS сульфида магния. Вюртцитная фаза с минимальным значением *c/a* = 1,619 получена при содержании 23,7% (10,8 вес.%) MgS. Микротвердость на базисной и боковых гранях почти не изменяется и остается в пределах значения микротвердости чистого CdS [289].

Введение MgS стабилизирует модификацию CdS, кристаллизующуюся в структуре NaCl и существующую при высоких давлениях и температурах. Стабилизированная модификация CdS устойчива при комнатной температуре и атмосферном давлении [396]. Растворимость MgS в CdS незначительна.

Монокристаллические образцы со структурой вюртцита получены до концентрации 16% MgS [17].

### Система CdS — CaS

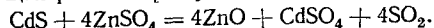
Введение CaS стабилизирует модификацию CdS, кристаллизующуюся в структуре NaCl и существующую при высоких давлениях и температурах [396]. Стабилизированная модификация CdS устойчива при комнатной температуре и атмосферном давлении. Растворимость CaS в CdS при 127° С и давлении выше  $1,04 \cdot 10^6$  кПа (выше 10 кбар) составляет 12%.

### Система CdS — SrS

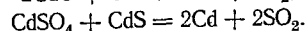
Введение SrS стабилизирует модификацию CdS, кристаллизующуюся в структуре NaCl и существующую при высоких давлениях и температурах [396]. Стабилизированная модификация CdS устойчива при комнатной температуре и атмосферном давлении. При давлении выше  $2,07 \times 10^6$  кПа (выше 20 кбар) в системе CdS — SrS обнаружена широкая область твердых растворов.

### Система CdS — ZnSO<sub>4</sub>

При 530—600° С в системе протекает следующая реакция [180]:



Образовавшийся в результате реакции CdSO<sub>4</sub> частично разлагается на CdO и SO<sub>2</sub>. При 700—750° С происходит взаимодействие между CdS, CdO и CdSO<sub>4</sub> по уравнениям:



Взаимодействие в системе CdS — ZnSO<sub>4</sub> исследовали методами дифференциально-термического и химического анализов [180]. Химический анализ проводили селективным растворением оксидов, сульфатов и сульфидов с последующим определением в полученных растворах металлов.

### Система CdS — CdAs<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 70) эвтектического типа [273]. Эвтектика вырождена, содержит около 1% CdS и кристаллизуется при 616° С

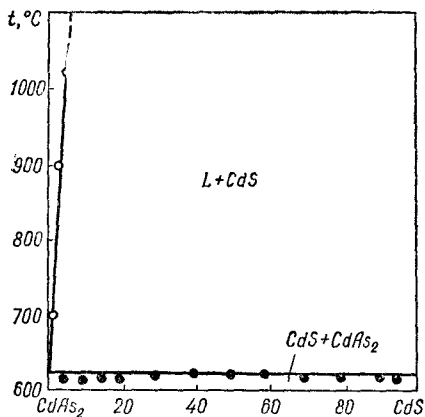


Рис. 70. Диаграмма состояния системы CdS — CdAs<sub>2</sub> [273]:

● — дифференциально-термический анализ;  
○ — микроструктурный анализ.

[239] (621°С [273]). Система является квазибинарным разрезом тройной системы Cd — As — S [273]. Методами микроструктурного и химического анализов взаимной растворимости компонентов в системе CdS — CdAs<sub>2</sub> не обнаружено.

Исходные образцы выдерживали в жидком состоянии 148—240 ч и после охлаждения отжидали в течение 840 ч при 300°С [99, 239, 273]. Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также измерением микротвердости.

### Система CdS — Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 71) перитектического типа [273]. Перитектика содержит 4% CdS и находится при 745 ± 5°С [273] (740 ± 5°С [239]). Система является квазибинарным разрезом тройной системы Cd — As — S.

При 602 ± 2°С α-твердый раствор по перитектоидной реакции превращается в α'-твердый раствор на основе низкотемпературной модификации Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (на диаграмме состояния этот процесс не отражен). Область α'-твердого раствора при 600°С достигает 15% CdS и 1,5% CdS при 240°С [239].

В интервалах концентраций 0 ≤ x ≤ 0,06 [система рассматривается как (2CdS)<sub>x</sub>(Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>] сплавы претерпевают полиморфные превращения, температура которых повышается от 580°С для чистого Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> до 595°С для сплава с x = 0,02 [99].

При перитектической температуре растворимость CdS в Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> составляет 18% [239, 273], а при 700 и 600°С — соответственно 4,5 и 3,5%

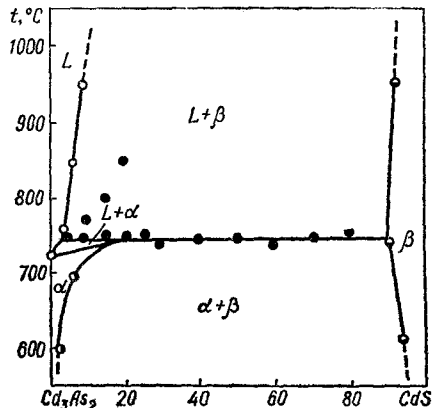


Рис. 71. Диаграмма состояния системы CdS — Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [273]:

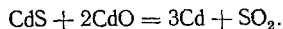
● — дифференциально-термический анализ;  
○ — микроструктурный анализ; ● — измерение микротвердости; ● — химический анализ.

[273] (2% [239]). Растворимость Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в CdS при перитектической температуре равна 9,4% [273] (около 10% [239]), а при 950, 620 и 240°С соответственно 7,5; 6% [273] и менее 0,5% [239].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также измерением микротвердости [99, 239, 273].

### Система CdS — CdO

В системе при взаимодействии CdS и CdO протекает реакция [113]:



При 600°С скорость ее незначительна, при 700°С существенно увеличивается, и при 800°С взаимодействие компонентов завершается в течение 30 мин.

### Система CdS — CdSe

Диаграмма состояния (рис. 72) принадлежит к типу I по классификации Розебома [295]. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. Линии ликвидуса и солидуса слегка вогнуты к оси составов, что указывает на небольшое отклонение изучаемой системы от идеальности. Параметры решетки изменяются линейно с увеличением содержания CdSe в исходной смеси [311].

С помощью масс-спектропии установлено, что при 13; 40; 60 и 80% CdS состав потока, покидающего эффузионную камеру, равен брутто-составу твердого раствора [152]. Такое поведение

ние твердых растворов указывает на то, что система CdS — CdSe близка к идеальной. Общее давление пара в системе линейно возрастает при увеличении содержания CdSe, что в свою очередь указывает на идеальность системы CdS — CdSe при 727° С [200].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [295]. Образцы твердых растворов синтези-

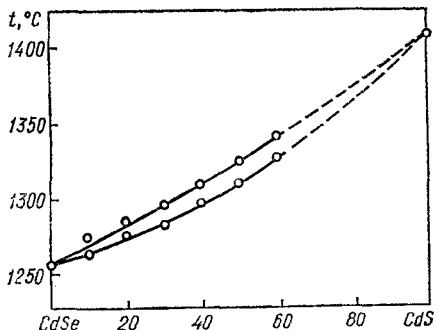


Рис. 72. Диаграмма состояния системы CdS — CdSe [295].

ровали из элементарных веществ в паровой фазе [60], из бинарных соединений, предварительно отожженных в вакууме при 600—650° С для удаления избыточного кадмия [34, 295], а также сплавлением и спеканием при 850—900° С [34]. Смеси отжигали при 900° С в течение 100 ч [295]. Эффекты ликвидуса и солидуса были зафиксированы вплоть до 60% CdS. При большем содержании CdS кривые солидуса и ликвидуса экстраполировали в точку плавления CdS, соответствующую  $1405 \pm 10^\circ \text{C}$  [290]. Твердые растворы получали также взаимодействием CdS и Se при 250—350° С [355].

### Система CdS — CdTe

Диаграмма состояния (рис. 73) принадлежит к типу III по классификации Розебома [33, 419]. В системе образуются твердые растворы с ограниченной взаимной растворимостью [33, 35, 61] и минимумом при 1071° С и 80% CdTe (рис. 73, а) [419]. При 1000° С двухфазная область, образованная фазами со структурами сфалерита и вюрцита, очень узкая. Параметры решеток как в сфалеритной, так и в вюрцитной области изменяются согласно закону Vegarda [33, 419].

При 800° С и содержании CdS до 20% [33] (22,5% [479]) твердые растворы имеют структуру сфалерита, а при 1025° С в интервале 22,5—100% CdS — структуру вюрцита [479]. Твердые растворы, содержащие 20—25% CdS, при 800° С являются двухфазными ( $\alpha + \beta$ ). Образующиеся

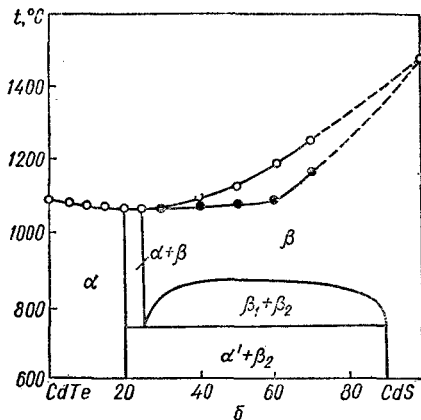
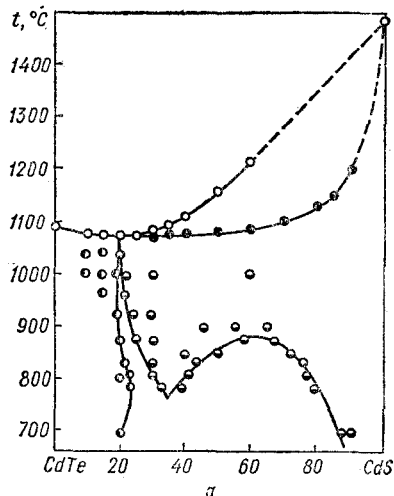


Рис. 73. Диаграмма состояния системы CdS — CdTe:

○ — ликвидус; ● — солидус; ◐ — вюрцит; ◑ — сфалерит (а — [419]; б — [33]).

фазы кристаллизуются в структурах сфалерита и вюрцита. В области 30—90% CdS имеется вторая двухфазная область, представляющая собой механическую смесь двух твердых растворов на основе CdS ( $\beta_1 + \beta_2$ ) [33].

Отжиг при 900° С в течение 50 ч приводит к исчезновению двухфазной области  $\beta_1 + \beta_2$ , а при 750° С — к образованию твердого раствора со структурой сфалерита (20% CdS) и  $\beta_2$ -твердого раствора, содержащего 90% CdS (рис. 73, б). При 900° С растворимость CdTe в CdS составляет 75% и с повышением температуры не увеличивается. Растворимость CdS в CdTe с изменением температуры также остается постоянной и соответствует 20%.

На кривой зависимости ширины запрещенной зоны от состава имеется минимум при 22,5% CdS [478].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [33, 419]. Фазовые превращения в твердом состоянии системы CdS — CdTe исследованы на поликристаллических образцах, отожженных в вакууме [33]. Монокристаллы твердых растворов системы CdS — CdTe получали методом сублимации [61], твердые растворы — путем отжига смесей порошкообразных халькогенидов [479]. Время, необходимое для получения гомогенных твердых растворов, контролировалось рентгеновским анализом и составляло 250 ч при 1025° С и 1000 ч при 800° С [479]. Для гомогенизации исходные смеси отжигали в течение 5 недель при 1080° С [359] или спрессовывали в таблетки и подвергали отжигу при 800—850° С на протяжении 100 ч [33, 35]. Исходные образцы готовили [419] из бинарных соединений путем отжига при 1000° С в течение 5—7 дней с последующей закалкой в воде. Гомогенность образцов проверяли рентгеновским анализом, а составы всех сплавов контролировали химическим анализом. Для установления фазовых превращений при температурах ниже линии солидуса проводили дополнительный отжиг в течение 5 недель.

### Система CdS — CdCl<sub>2</sub>

Наиболее достоверна диаграмма состояния (рис. 74) эвтектического типа [189]. Эвтектика содержит 40,8% CdCl<sub>2</sub> и кристаллизуется при 522° С. Растворимость CdS в CdCl<sub>2</sub> не превышает 0,64% (0,5 вес. %), а растворимость CdCl<sub>2</sub> в CdS незначительна.

С помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов исследована часть диаграммы состояния системы CdS — CdCl<sub>2</sub> в области 0—30,8% (0—26 вес. %) CdS (рис. 75) [7, 29]. Эвтектика содержит 26,4% (22 ± 1 вес. %) CdS и кристаллизуется при 500 ± 5° С. Растворимость CdS в CdCl<sub>2</sub> при 500 и 800° С составляет соответственно 15,3% (12,5 вес. %) [7, 199] и 35% (30 вес. %) [29].

### Система CdS — HgS

Диаграмма состояния (рис. 76, а) перитектического типа [187]. При 0—43% HgS твердые растворы имеют структуру вюрцитита с постоянными параметрами решетки ( $a = 4,13 \text{ \AA}$  и  $c = 6,74 \text{ \AA}$ ). В интервале 43—60% HgS в системе обнаружены гексагональная и кубическая фазы, а при содержании HgS более 60% существует только кубическая фаза ( $a = 5,83 \text{ \AA}$ ) [399]. В образцах полученных соосаждением CdS и HgS из водных растворов, образуются твердые растворы с пределом насыщения 34,2% CdS [272].

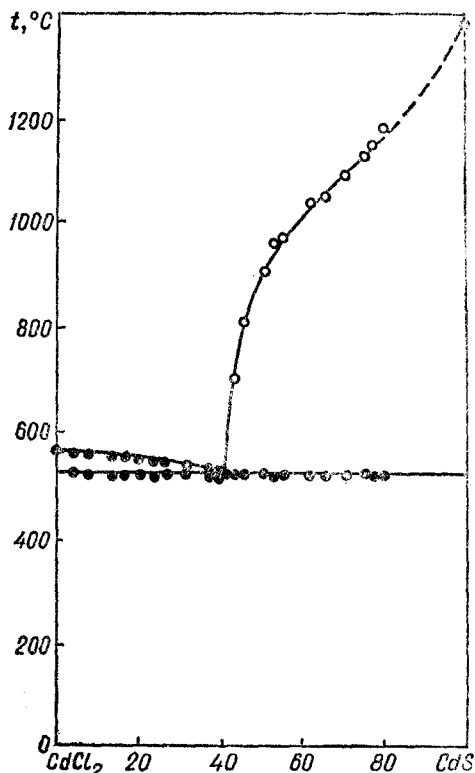


Рис. 74. Диаграмма состояния системы CdS — CdCl<sub>2</sub> [189]:

● — нагревание; ○ — охлаждение.

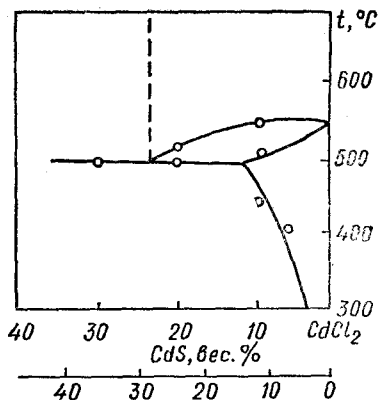
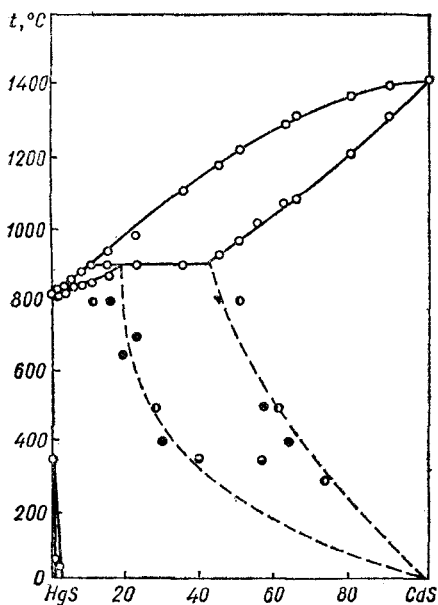
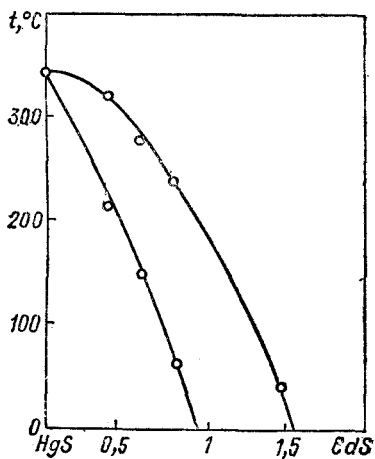


Рис. 75. Часть диаграммы состояния системы CdS — CdCl<sub>2</sub> [7, 29].



а



б

Рис. 76. Диаграмма состояния (а) и часть диаграммы состояния (б) системы CdS—HgS [187]:

○ — дифференциально-термический анализ;  
 ● — рентгенофазовый анализ; ○ — результаты [399]; ● — определение состава фаз микроанализатором.

При содержании HgS более 1,5% в зависимости от состава образцы состоят из фаз на основе кубического  $\alpha$ -HgS, гексагонального  $\alpha$ -CdS или представляют смесь этих двух фаз (рис. 76. б). Полученные образцы устойчивы при длительном хранении. Лишь составы при содержании CdS менее 1,5% после шестимесячной выдержки при комнатной температуре содержали гексагональную модификацию  $\beta$ -HgS (киноварь). С помощью дифференциально-термического анализа в системе при содержании CdS 0,8% обнаружен при нагревании слабый растянутый эндотермический эффект, начало и конец которого совпадают с началом и завершением фазового превращения. В чистом HgS  $\alpha$  —  $\beta$ -превращение происходит при 344° С [186]. Граничная растворимость CdS в киновари при 25° С составляет  $0,9 \pm 0,1\%$  [187].

Область несмешиваемости в твердом состоянии, определенная с помощью рентгенофазового анализа и микрондирирования, находится в пределах 18—42% CdS при 900° С, 35—67% CdS при 400° С и стремится к нулевому значению вблизи CdS при дальнейшем понижении температуры. При комнатной температуре в системе CdS — HgS имеются следующие фазы: гексагональные твердые растворы на основе CdS (100—45% CdS); смесь твердых растворов на основе гексагонального CdS и кубического HgS (45—33% CdS); твердые растворы на основе кубического HgS (33—10% CdS); смесь твердых растворов на основе кубического и гексагонального HgS (10—5% CdS) и твердые растворы на основе гексагонального HgS (5—0% CdS) [352].

Образование твердых растворов в системе CdS — HgS происходит вследствие термической обработки смеси исходных веществ при 350° С и давлении порядка  $10^4$  кПа (несколько сотен атмосфер) в течение 3—5 дней [399].

Кривые ликвидуса и солидуса определяли методом дифференциально-термического анализа на дериватографе с точностью регистрации температуры  $\pm 5^\circ$  С. При этом образцы, содержащие 0—63% CdS, помещали в вакуированные и запаянные сосуды Степанова, изготовленные из кварцевого стекла толщиной 1—1,2 мм, так как давление паров могло достигать  $10^3$  кПа (несколько десятков атмосфер). Образцы в области составов 63—100% CdS расплавляли в сосудах Степанова, помещенных в автоклав под давлением  $1,013 \cdot 10^4$  кПа (100 атм). С целью исследования взаимной растворимости исходные образцы отжигали при 300, 500 и 800° С в течение соответственно 1800, 750 и 200 ч [187].

### Система CdS — Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

В системе обнаружено соединение CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [379], которое кристаллизуется в тетрагональной структуре типа халькопирита с параметрами

решетки  $a = 5,553 \text{ \AA}$  и  $c = 10,30 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его  $3,062 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая —  $3,04 \text{ г/см}^3$ .

Соединение  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  синтезировано из  $\text{CdS}$  и порошкообразных алюминия и серы, взятых в эквивалентных количествах. Смесь прессовали в таблетки и отжигали в корундовых тиглях в течение 12—24 ч при  $800^\circ \text{C}$ .

### Система $\text{CdS} - \text{GaAs}$

Диаграмма состояния не построена. С помощью микроструктурного анализа обнаружены твердые растворы со структурой сфалерита [75]. Растворимость  $\text{CdS}$  в  $\text{GaAs}$  составляет 10% (с помощью рентгенофазового анализа получены более высокие значения растворимости).

Сплавы системы получали сплавлением стехиометрических количеств элементарных веществ при  $1250^\circ \text{C}$  без дополнительного отжига.

### Система $\text{CdS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$

Диаграмма состояния не построена. В системе существует соединение  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре типа халькопирита с параметрами решетки  $a = 5,566 \text{ \AA}$  и  $c = 10,06 \text{ \AA}$  [137, 379]. Рентгенографическая плотность его  $4,032 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая —  $3,97 \text{ г/см}^3$ .

Взаимодействие  $\text{CdS}$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  при соосаждении их с помощью  $\text{Na}_2\text{S}$  из водных растворов хлоридов сопровождается образованием сульфидов предположительного состава  $3\text{CdS} \cdot \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdS} \cdot \text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdS} \cdot 3\text{Ga}_2\text{S}_3$  [317, 318]. Наибольшей устойчивостью обладает  $\text{CdS} \cdot \text{Ga}_2\text{S}_3$ . Соединение  $3\text{CdS} \cdot \text{Ga}_2\text{S}_3$  имеет узкую область гомогенности. Взаимная растворимость исходных компонентов системы незначительна [317, 318, 379]. С помощью рентгенофазового и микроструктурного анализов установлено [137], что в системе однофазным является только сплав, соответствующий соединению  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .

Соединение  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  синтезировали отжигом смесей исходных бинарных компонентов при  $900^\circ \text{C}$  в течение 12—24 ч [379] или их сплавлением при  $1200^\circ \text{C}$  под давлением паров серы  $1,013 \cdot 10^3 \text{ кПа}$  (10 атм) [465], а также методом химических транспортных реакций [137].

### Система $\text{CdS} - \text{In}$

Диаграмма состояния (рис. 77) эвтектического типа [154]. Эвтектика вырождена при  $155 \pm 3^\circ \text{C}$ . Изученная часть поверхности ликвидуса тройной системы  $\text{Cd} - \text{In} - \text{S}$  (рис. 78) делится квазибинарными разрезами на пять вторичных подсистем [156]. В подсистеме  $\text{Cd} -$

$\text{CdS} - \text{In}$  практически всю площадь занимает поле первичной кристаллизации  $\text{CdS}$ . Поля первичной кристаллизации  $\text{Cd}$  и  $\text{In}$  вырождены.

Поле первичной кристаллизации  $\text{CdS}$  охватывает большую часть подсистемы  $\text{CdS} - \text{CdIn}_2\text{S}_4 - \text{In}$ , поле первичной кристаллизации  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  значительно меньше, а поле первичной кристаллизации  $\text{In}$  вырождено. Расслоение, наблюдаемое в системе  $\text{In} - \text{S}$ , распространяется

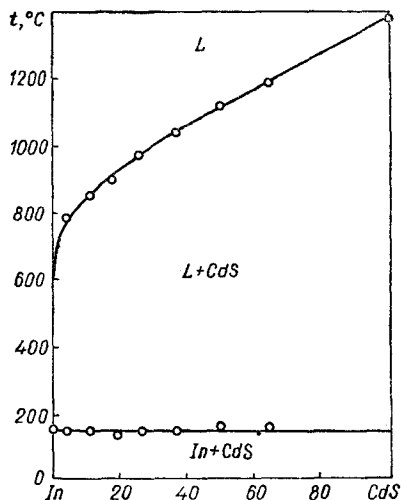


Рис. 77. Диаграмма состояния системы  $\text{CdS} - \text{In}$  [154].

до подсистемы  $\text{CdS} - \text{CdIn}_2\text{S}_4 - \text{In}$  и охватывает часть поля  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , а также небольшую часть поля  $\text{CdS}$ .

Подсистема  $\text{CdIn}_2\text{S}_4 - A (\text{CdIn}_3\text{S}_5?) - \text{In}$  образуется из двух двойных систем с вырожденной эвтектикой и одной системы, где, по-видимому, образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Подсистема  $A - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{In}$  образуется из двойной эвтектической системы с расслоением, системы с образованием инконгруэнтно плавящихся двойных соединений и системы с непрерывными твердыми растворами. Поле  $\alpha$ -фазы преобладает над полями остальных фаз.

Подсистема  $\text{CdIn}_2\text{S}_4 - A - \text{In}_2\text{S}_3$  образуется, по-видимому, из трех двойных систем с неограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Вблизи  $\text{CdS}$  в тройной системе имеется резкий максимум растворимости в твердом состоянии в направлении  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , достигающий 15%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ . Во всех остальных направлениях растворимость на несколько порядков ниже.

Сульфид кадмия находится в равновесии с  $\text{Cd}$ ,  $\text{In}$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , а также с двумя соединениями,

которые образуются в результате реакции в твердом состоянии.

Растворимость In в CdS не превышает 1% [154]. При 750—1100° С растворимость CdS в In описывается следующим уравнением:

$$\ln x_{\text{CdS}} = \frac{E}{RT} + 4,373,$$

где  $E$  — энергия активации, равная — 62296 Дж/моль (—14882 кал/моль).

Система исследована с помощью дифференциально-термического анализа [154]. Растворимость CdS в жидком индии определяли визуальным наблюдением за появлением (исчезновением) твердой фазы при понижении (повышении) температуры расплава [349].

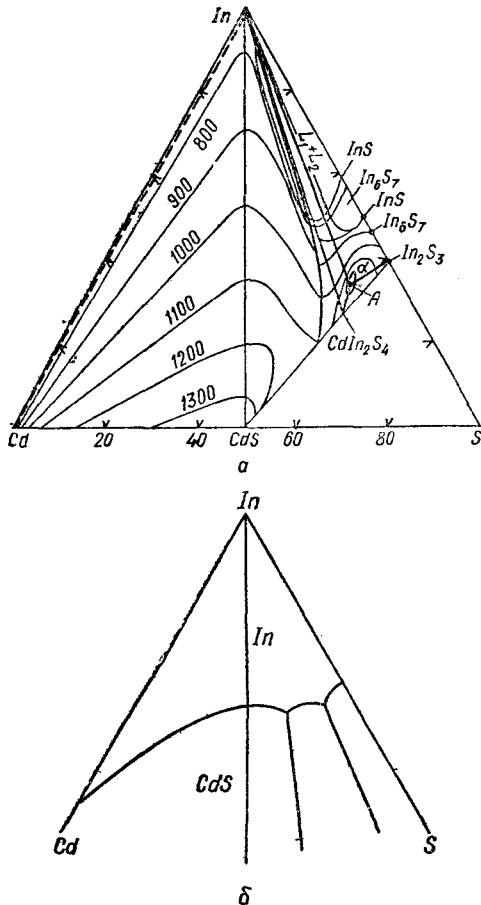


Рис. 78. Поверхность ликвидуса (а) и часть поверхности ликвидуса (схема) вблизи In (б) системы Cd — In — S [154].

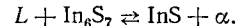
## Система CdS — InAs

Диаграмма состояния не построена. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при 25% CdS сплавы имеют структуру сфалерита, а при более высоком содержании CdS в указанной системе существует двухфазная область (сфалерит + вюрцит). Растворимость CdS в InAs, определенная с помощью микроструктурного анализа, достигает 20%. Параметр решетки твердых растворов почти линейно уменьшается от 6,045 Å для чистого InAs до 5,990 Å для образца, содержащего 20% CdS. Температуры солидуса и ликвидуса для образца, содержащего 5% CdS, составляют 925 и 937° С (при содержании 10% CdS — соответственно 907 и 935° С) [70, 72].

Твердые растворы в системе получали непосредственным синтезом из элементов высокой степени чистоты.

## Система CdS — InS

Система является неквазибинарным разрезом (рис. 79) тройной системы Cd — In — S [155]. При  $640 \pm 5^\circ \text{C}$  в системе протекает четырехфазная перитектическая реакция:



В области 22—31% CdS ниже  $690^\circ \text{C}$  наблюдается расслоение. Тройное соединение  $\text{CdInS}_3$  [119] в системе не обнаружено [155].

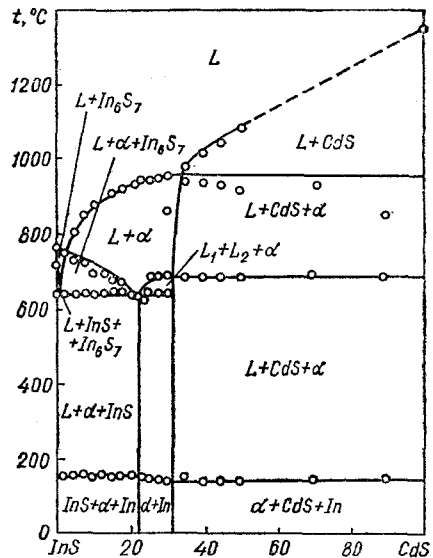


Рис. 79. Политермическое сечение CdS — InS [155].



## Система CdS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

В системе существует соединение CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, следовательно, ее можно рассматривать как состоящую из двух подсистем In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> — CdS. Диаграмма состояния подсистемы In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (рис. 80, а) принадлежит к типу I по классификации Розебома [153]. Температура плавления In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> составляет 1050° С [103, 153], а температура плавления CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> — 1125° С [103] (1087° С [473] и 1105° С [361]). В подсистеме In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Диаграмма состояния подсистемы CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> — CdS (рис. 80, б) эвтектического типа [153]. В подсистеме существуют две области расслоения в интервале 22—45 и 65—85% CdS соответственно при

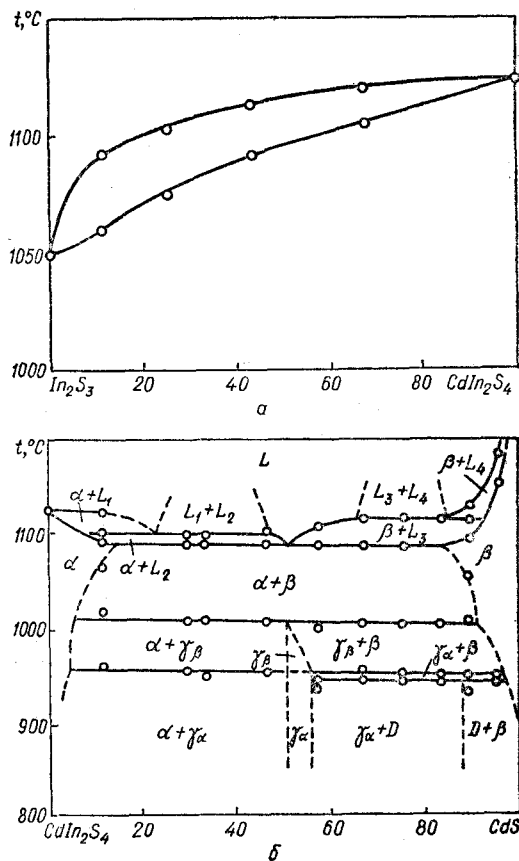


Рис. 80. Диаграмма состояния системы CdS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: а — подсистема In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; б — подсистема CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> — CdS [153].

1100 и 1120° С. Эвтектика кристаллизуется при 1090° С и эквимолярном соотношении компонентов.

С помощью микроструктурного анализа при 980° С обнаружено появление новой фазы, связанной, очевидно, с образованием в твердом состоянии соединения Cd<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, устойчивого ниже 1010° С и имеющего область гомогенности в направлении CdS (γ-фаза). При 958 ± 5° С для состава, соответствующего соединению Cd<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, наблюдается термический эффект с максимумом, который связан, по-видимому, с полиморфным превращением этого соединения.

В сплавах, содержащих более 50% CdS, при 950° С наблюдается еще один термический эффект с максимумом при 87—88% CdS. На микроструктуре образцов, отожженных при темпе-

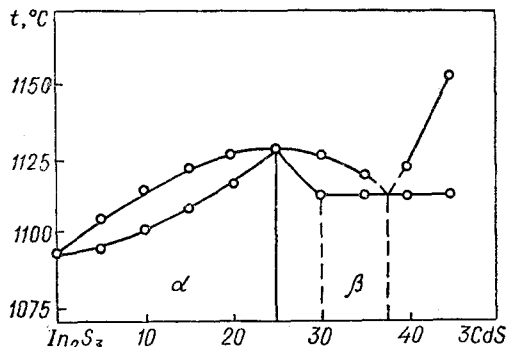


Рис. 81. Часть диаграммы состояния системы 3CdS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [302].

ратурах ниже 950° С, существует новая фаза с предполагаемой формулой Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>11</sub> [153].

Часть диаграммы состояния системы 3CdS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис. 81) построена [302] с помощью методов физико-химического анализа. В системе при  $x \leq 0,30$  образуются твердые растворы со структурой шпинели [48, 138, 302]. Ширина запрещенной зоны и плотность твердых растворов изменяются почти линейно в зависимости от состава [49, 266, 302], а микротвердость в пределах области твердых растворов от состава не зависит [48].

При соосаждении CdS и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образуются двойные сульфиды состава 4CdS · In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS × In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и CdS · 4In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [317]. Соединения 4CdS × In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и CdS · 4In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при кристаллизации из расплава методами физико-химического анализа не обнаружены.

Соединение CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> кристаллизуется в кубической структуре типа шпинели [138, 282, 335, 341, 380] с параметром  $a = 10,797 \pm 0,007 \text{ \AA}$  [380] ( $a = 10,822 \text{ \AA}$  [138]). Рентгенографическая плотность его 4,934 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая — 4,93 г/см<sup>3</sup>, ширина запрещенной зоны — 2,3 эВ [341].

### Система CdS — Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

В результате взаимодействия CdS и Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 1000° С образуется соединение CdEr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, которое кристаллизуется в кубической структуре типа шпинели с параметром  $a = 11,10 \text{ \AA}$  [482].

### Система CdS — YbS

В системе получены твердые растворы Cd<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>S в интервале концентраций 0,05 <  $x$  < 0,5 [257].

### Система CdS — SiS<sub>2</sub>

В системе при 800—1000° С образуется соединение Cd<sub>4</sub>SiS<sub>8</sub>, которое кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами  $a = 12,34 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,089 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,35 \text{ \AA}$  и  $\beta = 110^\circ 44'$  [451]. Плотность его равна 4,36 г/см<sup>3</sup>, что указывает на содержание в элементарной ячейке четырех формульных единиц.

### Система CdS — GeS<sub>2</sub>

Диаграмма состояния не построена. В системе образуется соединение Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>, которое кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами  $a = 12,36 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,107 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,38 \text{ \AA}$  и  $\beta = 110^\circ 08'$  [451]. Плотность его составляет 4,57 г/см<sup>3</sup>.

Соединение Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> диссоциирует в вакууме при 690° С с образованием CdS и GeS<sub>2</sub> [451]. При 800—1000° С в системе существуют следующие фазы: в интервале 0—66% CdS — фазы GeS<sub>2</sub> и Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>, в интервале 66—80% CdS — фаза Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> и в интервале 80—100% CdS — фазы Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> и CdS.

Соединение Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> синтезировали нагреванием при 850° С смеси CdS, Ge и S<sub>2</sub> [392], обменным взаимодействием между CdCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> в щелочной среде, путем длительного спекания смеси сульфидов при 600° С или прогреванием при 300—600° С соосажденных сероводородом CdS и GeS<sub>2</sub> [160]. Монокристаллы Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> получали методом химических транспортных реакций [392].

### Система CdS — Sn

Диаграмма состояния не построена. Определены с точностью  $\pm 5^\circ$  С температуры ликвидуса в тройной системе Cd — Sn — S вблизи Sn [349, 393] (табл. 15), построены кривая растворимости CdS в жидком Sn (рис. 82) и поверхность ликвидуса тройной системы Cd — Sn — S вблизи Sn (рис. 83) [393]. Граница между полями первич-

Растворимость CdS в CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> максимальна при 1090° С и составляет 14% CdS. Растворимость CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в CdS при эвтектической температуре достигает 15% и уменьшается до 9 и 2,5% при 1010 и 950° С. При 1010° С наблюдается термический эффект с максимальным выделением теплоты при 50% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [153]. Растворимость CdS в In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> достигает 54% [473]. Однако необходимо учитывать, что в этот предел растворимости входит также и растворимость в CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов [153]. Соединение CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> получали синтезом из элементов при 1110° С в течение 8 ч [153], сплавлением стехиометрических количеств CdS и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 1200—1250° С с последующей кристаллизацией методом Бриджмена [153, 197, 367], методом химических транспортных реакций [47, 138, 197, 341, 367], отжигом смесей CdS и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 900° С [380] (1150° С [397]) в течение 12 ч, сплавлением бинарных соединений при 1050° С под давлением паров серы  $1,013 \times 10^3$  кПа (10 атм) [379]. Монокристаллы твердых растворов системы синтезировали методом химических транспортных реакций [138].

### Система CdS — TlS

Диаграмма состояния не построена. В системе существует соединение CdTlS<sub>2</sub> [119, 121], кристаллическая структура которого окончательно не установлена. Согласно [119], CdTlS<sub>2</sub> кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами  $a = 11,784 \text{ \AA}$  и  $c = 6,668 \text{ \AA}$ , согласно [121] — в тригональной структуре с параметрами  $a = 3,645 \text{ \AA}$  и  $c = 6,81 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его 5,06 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая — 5,05 г/см<sup>3</sup>, ширина запрещенной зоны, определенная по максимуму фотопроводимости, составляет 1,56 эВ, по температурной зависимости электропроводности — 1,46 эВ и по температурной зависимости холловской постоянной — 1,52 эВ.

Соединение CdTlS<sub>2</sub> синтезировали сплавлением исходных бинарных соединений при 800—860° С, монокристаллы CdTlS<sub>2</sub> получали сублимацией из газовой фазы, а также кристаллизацией из раствора в расплаве при 450—550° С [121].

### Система CdS — Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

В системе образуется соединение CdY<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, которое кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами  $a = 12,70 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,49 \text{ \AA}$  и  $\beta = 106^\circ$  [372]. Рентгенографическая плотность его 4,28 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая — 4,15 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 15. Температуры ликвидуса тройной системы Cd—Sn—S вблизи Sn

$x_{Cd}, \%$	$x_S, \%$	$t, ^\circ\text{C}$
10,0	10,0	1090
	3,0	989
	1,0	896
3,0	0,3	803
	10,0	973
	3,0	892
	1,0	817
2,0	0,3	734
	10,0	929 *
	1,0	841 **
1,0	3,0	811
	1,0	747
	0,3	674
	10,0	859 **
	3,0	762 ***
	1,0	677
0,3	0,3	611
	3,0	
	1,0	

\* В области расслоения (первичная твердая фаза CdS). При 831° С наблюдается реакция  $\text{CdS} + L_1 + L_2 = \text{CdS} + \text{SnS} + L_1$ .

\*\* В области расслоения (первичная твердая фаза SnS).

\*\*\* Первичная твердая фаза SnS.

ной кристаллизации CdS и SnS проходит через двухфазную область.

Растворимость CdS в Sn [349] при 900—1250° С выражается следующим уравнением:

$$\ln x_{\text{CdS}} = \frac{E}{RT} + 3,795,$$

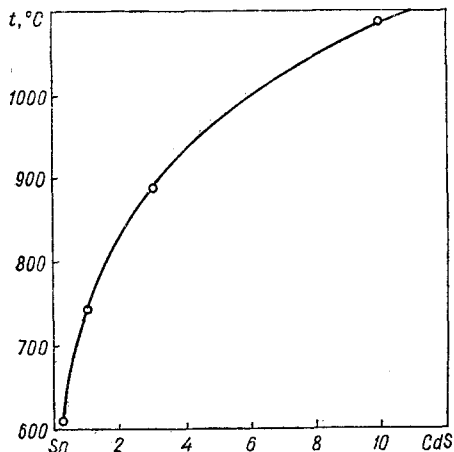


Рис. 82. Температурная зависимость растворимости CdS в Sn [393].

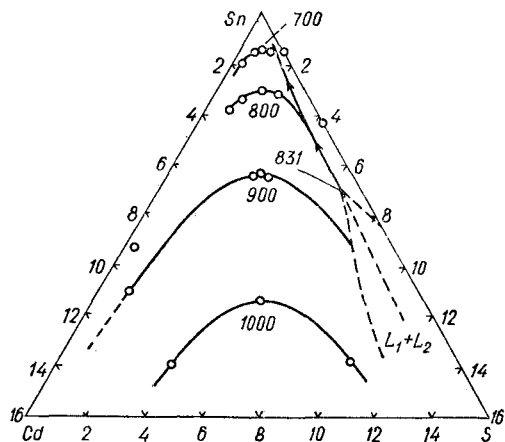


Рис. 83. Часть поверхности ликвидуса системы Cd — Sn — S вблизи Sn [393].

где  $E$  — энергия активации, равная —70086 Дж/моль (—16743 кал/моль).

Температуры ликвидуса определяли [349, 383] визуальным наблюдением за появлением (исчезновением) твердой фазы при охлаждении (нагревании) исследуемого образца.

### Система CdS — SnS<sub>2</sub>

При нагревании до 400° С сульфидов CdS и SnS<sub>2</sub>, полученных совместным осаждением H<sub>2</sub>S, в системе образуются ограниченные твердые растворы [160].

### Система CdS — PbS

Диаграмма состояния (рис. 84) эвтектического типа [350]. Температура ликвидуса монотонно уменьшается от 1113° С для чистого PbS до 1052° С для состава Cd<sub>0,42</sub>Pb<sub>0,58</sub>S. В области твердых растворов параметр решетки линейно изменяется с изменением состава [461].

Растворимость PbS в CdS при 500—800° С незначительна [350]. В метастабильных пленках твердых растворов содержание CdS может достигать 40% [461, 462]. В области 400—930° С растворимость CdS в PbS описывается следующим уравнением [340]:

$$\lg x_{\text{CdS}} = 5,216 \lg T - 14,677.$$

Растворимость CdS в PbS исследовали методом насыщения PbS из смеси CdS + PbS или Pb + Cd + S [340]. Состав твердых растворов определяли рентгенографически. Исходные образцы системы получали сплавлением CdS, Pb и S при 1165° С и гомогенизировали в течение 10 дней при 1000° С.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [350, 467]. Для определения растворимости CdS в PbS однофазные образцы  $Cd_xPb_{1-x}S$  с  $x = 0,25$ , полученные закалкой из расплавленного

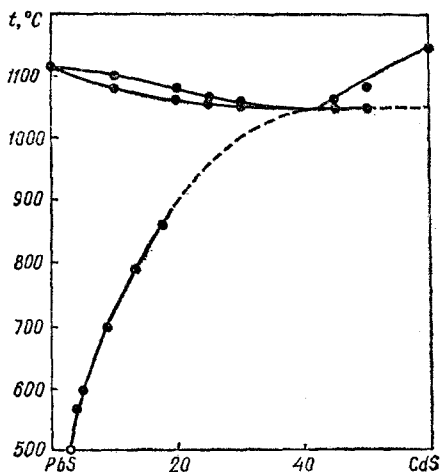


Рис. 84. Часть диаграммы состояния системы CdS — PbS [350].

состояния, отжигали при 500—800°С в течение 21—7 дней с целью достижения равновесия между твердым раствором и второй фазой, которая выделялась в процессе распада. Концентрацию CdS в твердом растворе определяли путем сравнения параметра решетки в отожженном образце с градуировочной кривой.

### Система CdS — PbSe

Установлено [408], что растворимость CdS в PbSe с повышением температуры увеличивается и при 1000°С составляет приблизительно 30%, а растворимость PbSe в CdS при этой температуре незначительна. Взаимную растворимость компонентов в системе определяли из концентрационных профилей, полученных методом электронного микроанализа спеченных пластинчатых образцов CdS и PbSe.

### Система CdS — P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

Диаграмма состояния не построена. Результаты исследования системы противоречивы. Выделить наиболее достоверные из них не представляется возможным. В продуктах взаимодействия стехиометрических количеств CdS и P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, выдержанных при 650°С в течение месяца, обнаружено соединение Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [395], которое кристаллизуется в моноклинной структуре с па-

раметрами  $a = 6,17 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,67 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,82 \text{ \AA}$  и  $\beta = 107,1^\circ$ . Плотность его равна 3,49 г/см<sup>3</sup>.

Единственным соединением, которое было выделено в результате взаимодействия различных количеств CdS и P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> при разных температурах, является CdPS<sub>3</sub> [31]. Это соединение имеет невысокую термическую устойчивость и при 500—550°С разлагается в вакууме с образованием CdS и летучих сульфидов фосфора. Реакция образования CdPS<sub>3</sub> является обратимой. Плотность его составляет 3,63 г/см<sup>3</sup>. Состав соединения не лежит на разрезе CdS — P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. По-видимому, формулы CdPS<sub>3</sub> и Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> соответствуют одному и тому же соединению.

При синтезе предполагаемых соединений Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, CdP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Cd<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>9</sub> и Cd<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, состав которых находится на разрезе CdS — P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, получено [95] соединение CdP<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, лежащее на разрезе CdS — P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Оно химически устойчиво и практически нерастворимо во всех минеральных кислотах и растворах щелочей. Кристаллы CdP<sub>2</sub>S<sub>4</sub> растворяются только в смесях HNO<sub>3</sub> + HCl при длительном нагревании. Полученное соединение принадлежит к тригональной сингонии и кристаллизуется в решетке с параметрами  $a = 6,211 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,757 \text{ \AA}$  и  $c = 19,61 \text{ \AA}$ . Температура плавления CdP<sub>2</sub>S<sub>4</sub> равна  $917 \pm 5^\circ \text{C}$ , пикнометрическая плотность 3,3 г/см<sup>3</sup>, ширина запрещенной зоны 3,76 эВ [95].

С помощью рентгенофазового, дифференциально-термического и химического анализов в системе при 40—50% P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и 750°С обнаружено [315] соединение CdP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (метатиофосфат кадмия), которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 9,240 \text{ \AA}$  и представляет собой блестящие чешуйчатые кристаллы, нерастворимые в разбавленных растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но растворимые в концентрированных растворах щелочей.

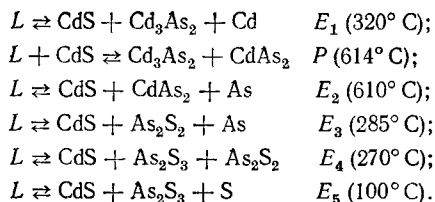
Существование соединения Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [395] и соединения CdPS<sub>3</sub> [31] не подтверждено [95], а правильность результатов определения состава CdP<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [95] ставится под сомнение [31]. Соединение CdP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [315] не было обнаружено [95].

Взаимодействие CdS и P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> проводили [31] при 500, 600, 700 и 800°С и соотношениях CdS : P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, равных 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2 и 1 : 1. После проведения синтеза содержимое ампул нагревали до 300°С для удаления непрореагировавших продуктов.

### Система CdS — As

Диаграмма состояния не построена. Система является квазибинарным сечением тройной системы Cd — As — S с эвтектической точкой около 2% CdS и 814°С [239].

Поверхность ликвидуса тройной системы Cd — As — S характеризуется шестью нонвариантными процессами:



Сплавы системы синтезировали при 650—1100°С и выдерживали 148—240 ч в жидком состоянии [239]. После охлаждения образцы 840 ч отжигали при 300°С. Исследовали их с помощью дифференциально-термического, рентгенографического и микроструктурного анализов, а также путем измерения микротвердости.

### Система CdS — As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Диаграмма состояния не построена. Система является квазибинарным сечением тройной системы Cd — As — S с эвтектикой при 1,5% CdS и 302 ± 2°С [239].

Образцы системы синтезировали аналогично образцам системы CdS — As. Однако, так как некоторые образцы на основе As<sub>2</sub>S<sub>2</sub> при 300°С находились в жидком состоянии, отжиг проводили при 240°С в течение 250 ч. Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости.

### Система CdS — As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Диаграмма состояния не построена. Система является квазибинарным сечением тройной системы Cd — As — S с эвтектической точкой при 0,5% CdS и 300 ± 5°С [239].

Образцы системы CdS — As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> синтезировали аналогично образцам системы CdS — As. Исследовали их с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов.

### Система CdS — Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 85) эвтектического типа [232]. Эвтектика содержит 12 ± 2% CdS и кристаллизуется при 537 ± 3°С. Твердые растворы на основе CdS кристаллизуются в гексагональной структуре типа вюртцита, а на основе Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — в ромбической структуре. Растворимость CdS в Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 450°С составляет 4%, а растворимость Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в CdS при этой же температуре равна 1,5% и достигает 2% при 700°С.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Образцы системы готовили нагреванием смеси CdS и Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> до 1200°С в течение 10—11 ч,

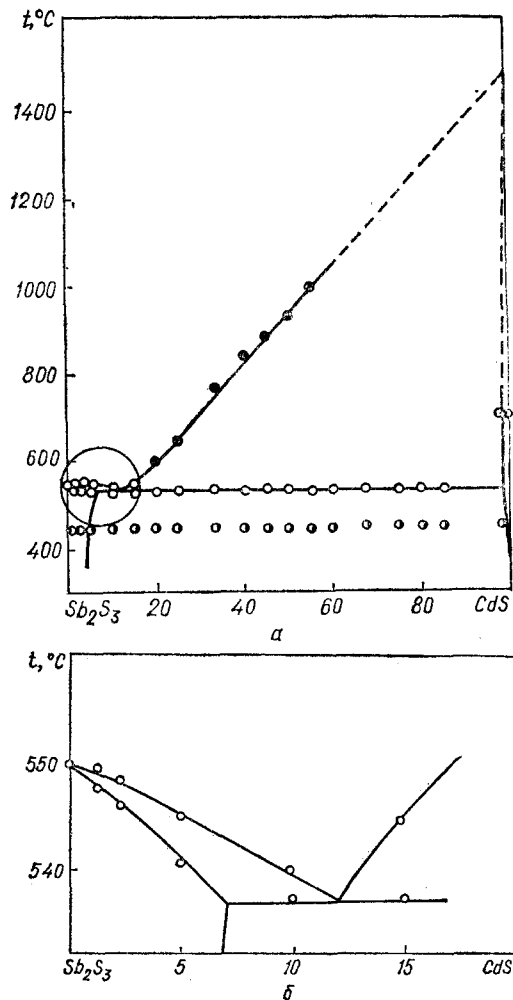


Рис. 85. Диаграмма состояния (а) и часть диаграммы состояния вблизи Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (б) системы CdS — Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [232]:

○ — нагревание; ● — охлаждение; ○ — однофазные образцы; ● — двухфазные образцы.

а при содержании в исходных смесях 85—100% CdS — путем спекания [232]. Полученные образцы отжигали при 450°С в течение 1000 ч, а затем при 700°С в течение 240 ч.

### Система CdS — Bi

Диаграмма состояния не построена. Определены температуры ликвидуса в тройной системе Cd — Bi — S (табл. 16), построена кривая

зависимости растворимости CdS в Bi от температуры (рис. 86) и часть поверхности ликвидуса тройной системы Cd — Bi — S вблизи Bi (рис. 87) [394]. При 750—1000° С растворимость CdS в Bi выражается следующим уравнением [349]:

$$\ln x_{\text{CdS}} = \frac{E}{RT} + 5,928,$$

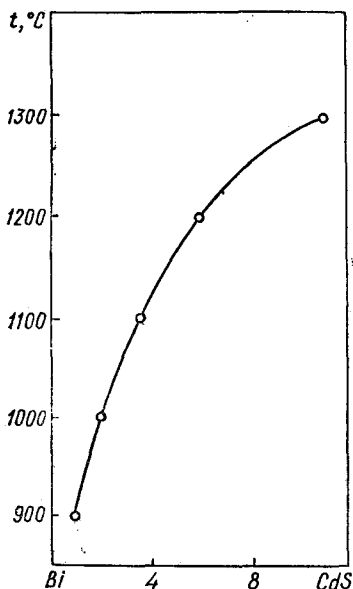


Рис. 86. Температурная зависимость растворимости CdS в Bi [445].

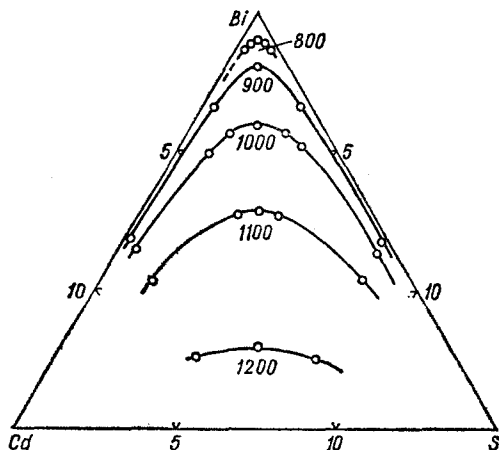


Рис. 87. Часть поверхности ликвидуса системы Cd — Bi — S вблизи Bi [394].

Таблица 16. Температуры ликвидуса тройной системы Cd—Bi—S вблизи Bi

$x_{\text{Cd}}, \%$	$x_{\text{S}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$
8,0	8,0	1254
	3,0	1160
	1,0	1050
4,0	0,3	946
	4,0	1125
	8,0	1163
3,0	3,0	1070
	1,0	981
	0,3	888
1,0	8,0	1053
	3,0	984
	1,0	906
0,3	0,3	820
	8,0	922
	3,0	892
	1,0	824
	0,3	757

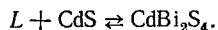
где  $E$  — энергия активации, равная —98 384 Дж/моль (—23 503 кал/моль).

Значительную часть поверхности ликвидуса тройной системы Cd — Bi — S занимает поле первичной кристаллизации CdS.

Растворимость CdS в Bi определяли путем визуального наблюдения за появлением или исчезновением твердой фазы при понижении или повышении температуры раствора CdS в расплавленном Bi [349, 394]. Температурную зависимость растворимости CdS в Bi изучали [445] методом высокотемпературного фильтрования. Смесь Bi и CdS выдерживали 16 ч при 900° С и 6 ч при 1300° С. Затем поверхность образца отмывали от Bi ртутью при 150° С. Количество растворенного CdS определяли взвешиванием.

### Система CdS — Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 88) перитектического типа [232]. В системе существуют соединения CdS · Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 3CdS · 5Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и 2CdS × 5Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Соединение CdBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [348] имеет область гомогенности 45—50% CdS. При 700° С область гомогенности более узкая и составляет 48—50% CdS [232]. Соединение CdBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> образуется по перитектической реакции при 843° С:



Соединение 3CdS · 5Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> находится в области 40% CdS [348] (35—40% CdS [232]), а формула 3CdS · 5Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> выбрана как имеющая наиболее рациональное соотношение компонентов. Указанное соединение образуется по перитектиче-

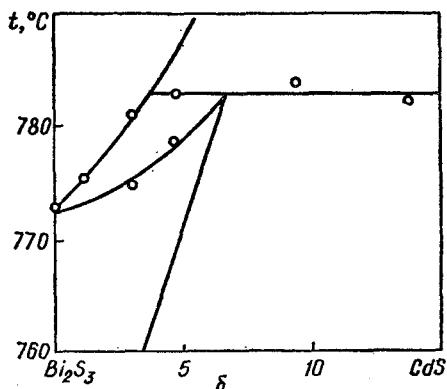
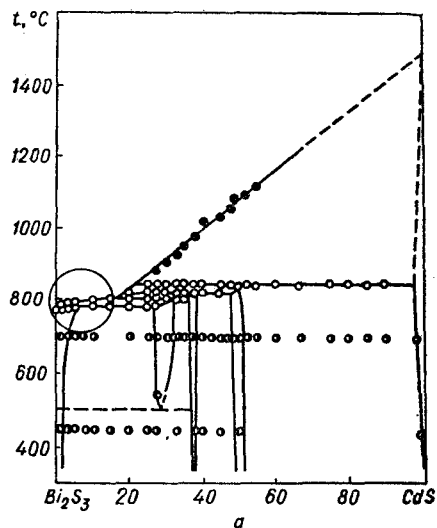
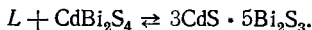


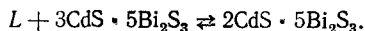
Рис. 88. Диаграмма состояния (а) и часть диаграммы состояния вблизи  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (б) системы  $\text{CdS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  [232]:

○ — нагревание; ● — охлаждение; ○ — однофазные образцы; ● — двухфазные образцы.

ской реакции при  $817^\circ\text{C}$ :

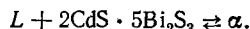


Соединение  $2\text{CdS} \cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $700^\circ\text{C}$  имеет область гомогенности от 27 до 32% [232] (31% [348])  $\text{CdS}$ . Состав  $2\text{CdS} \cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$  для этого соединения выбран как имеющий наиболее рациональное соотношение исходных компонентов. Соединение  $2\text{CdS} \cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$  образуется по перитктической реакции при  $808^\circ\text{C}$ :



В результате отжига при  $450^\circ\text{C}$  указанное соединение распадается на  $3\text{CdS} \cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$  и твердый

раствор на основе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [232]. При  $782^\circ\text{C}$  по перитктической реакции образуется твердый раствор  $\alpha$  на основе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :

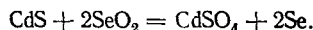


Протяженность твердых растворов на основе  $\text{CdS}$  достигает 0,75%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , а на основе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  — около 2%  $\text{CdS}$  [232]. Все тройные соединения в системе  $\text{CdS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  имеют псевдоромбическую структуру, подобную структуре  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [348].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [232].

### Система $\text{CdS} - \text{SeO}_2$

Основными твердыми продуктами взаимодействия  $\text{CdS}$  и  $\text{SeO}_2$  ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) являются  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdSO}_4$  и  $\text{CdSeO}_3$  [113, 213, 280], а основной селеносодержащей фазой —  $\text{CdSe}$ , которая при  $700^\circ\text{C}$  достигает 89%. В твердых продуктах реакции  $\text{CdSeO}_3$  появляется лишь тогда, когда содержание  $\text{CdSe}$  достигает максимального, а  $\text{CdS}$  — минимального значения. Между  $\text{CdS}$  и  $\text{SeO}_2$  предполагаются следующие реакции:



Образование  $\text{CdSeO}_3$  является результатом взаимодействия  $\text{CdSe}$  с  $\text{SeO}_2$ .

### Система $\text{CdS} - \text{Te}$

Путем насыщения жидкого теллура сульфидом кадмия определена растворимость  $\text{CdS}$  в теллуре в области  $600-1000^\circ\text{C}$  (рис. 89) [412].

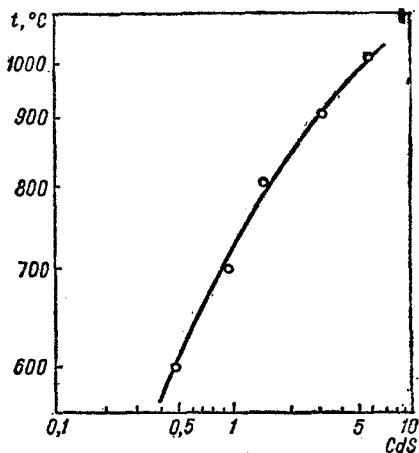


Рис. 89. Температурная зависимость растворимости  $\text{CdS}$  в  $\text{Te}$  [412].

## Система CdS — Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Диаграмма состояния не построена. В системе существует соединение CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [30, 276, 360, 361, 397, 430], которое кристаллизуется в кубической структуре типа шпинели с параметром  $a = 10,243 \text{ \AA}$  [30]. Температура плавления CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 1105° С [360, 361], пикнометрическая плотность 4,23 г/см<sup>3</sup> [30], а ширина запрещенной зоны 2,2 эВ [361, 397]. При 750—800° С за 50—60 ч реакция образования трихромата протекает практически до конца. Вначале CdS проникает в Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с образованием твердого раствора, перенасыщение которого приводит к образованию шпинели.

Соединение CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> получали сплавлением элементарных веществ [430] и исходных бинарных сульфидов [30, 430], методом твердофазного взаимодействия CdS и CrCl<sub>3</sub> [30], а также сплавлением эквимольных количеств CdS и Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 1150° С и давлении паров серы до  $5,065 \times 10^2 \text{ кПа}$  (до 5 атм) [397]. Монокристаллические образцы CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> синтезировали методом Бриджмена из чистых компонентов с добавкой серы, обеспечивающей давление 30,39—50,65 кПа (0,3—0,5 атм) [361].

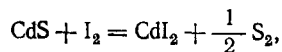
## Система CdS — MoO<sub>3</sub>

Диаграмма состояния не построена. Основным продуктом взаимодействия CdS и MoO<sub>3</sub> при 450—700° С на протяжении 2,5 ч в атмосфере азота является трудноразделимая смесь MoO<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub> (Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Содержание MoO<sub>2</sub> в смеси увеличивается по мере повышения температуры реакции. В атмосфере HCl при 400—600° С в течение 1 ч чистый MoS<sub>2</sub> также не образуется. Атомное соотношение S/Mo в продуктах реакции изменяется в пределах 0,38—0,81. В атмосфере NH<sub>3</sub> в течение 2 ч при 500—600° С образуются продукты с атомным соотношением S/Mo 0,21—0,42. Взаимодействие CdS и MoO<sub>3</sub> в присутствии смеси HCl + NH<sub>3</sub> при 450—550° С в течение 1 ч приводит к образованию продукта, соотношение S/Mo в котором составляет приблизительно 0,4. Добавление к смеси реагентов твердого NH<sub>4</sub>Cl дает возможность получить в течение 2 ч чистый MoS<sub>2</sub> с выходом 96,17% при 525° С [342].

Состав продуктов твердофазного взаимодействия CdS и MoO<sub>3</sub> изучали методом рентгенофазового анализа и измерением плотности [342].

## Система CdS — I<sub>2</sub>

Из температурной зависимости общего давления паров рассчитана [102] константа равновесия реакции:



которая в области 680—803° С описывается уравнением

$$\lg K = -5071/T + 4,94.$$

Предложены [102] параметры процесса получения монокристаллов методом химических транспортных реакций.

## Система CdS — MnS

Диаграмма состояния (рис. 90) эвтектического типа [357]. Термические эффекты солидуса и ликвидуса со стороны CdS не разделены, так как расстояние между ними находится в пределах 5° С. Эвтектика находится при  $1365 \pm 10^\circ \text{ С}$ .

Область твердых растворов со структурой NaCl увеличивается с ростом температуры, тогда как область твердых растворов со структурой

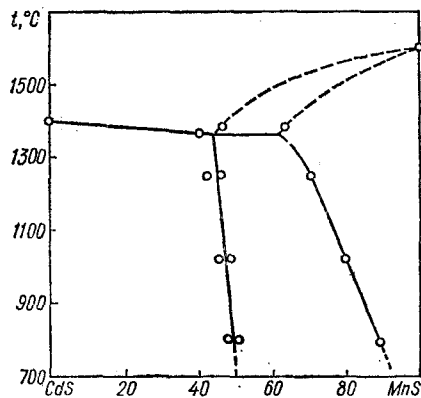


Рис. 90. Диаграмма состояния системы CdS — MnS [357].

вюрцита незначительно уменьшается. Растворимость MnS в CdS составляет 49% при 800° С и 44% при 1385° С. Растворимость CdS в MnS увеличивается от 11,5% при 800° С до 37% при 1390° С [357].

Взаимная растворимость CdS в MnS определена (табл. 17) по изменению параметров решетки, которые в пределах ошибки эксперимента линейно зависят от состава [487].

Фазовые равновесия изучены в области 100—600° С при давлениях до  $4,13 \cdot 10^6 \text{ кПа}$  (до 40 кбар) [414]. При атмосферном давлении растворимость MnS в CdS слабо зависит от температуры и составляет 45% при 100—400° С, уменьшаясь до 41% при 500° С. Растворимость CdS в MnS увеличивается от 4% при 100° С до 9% при 500° С [414].

Растворимость MnS в CdS при совместном осаждении сульфидом аммония из смеси раствором CdSO<sub>4</sub> и MnSO<sub>4</sub> [422, 423] составляет около



Таблица 17. Содержание MnS (%) в твердых растворах системы CdS—MnS

t, °C	Фаза типа NaCl	Двухфазная область	Фаза вюртцита	
			по $a_0$	по $c_0$
600	94,0	94,0—44,3	45,0	43,5
700	90,0	90,0—48,0	48,0	48,0
800	86,5	86,5—50,0	50,0	50,0
1000	82,5	82,5—53,0	52,5	53,5

0,1%. Термогравиметрическим анализом установлено, что при содержании MnS около 0,1% имеется критическая зона соосаждения, которая разделяет область образования твердых растворов и область совместного соосаждения насыщенных твердых растворов и избыточного MnS.

Образцы системы получали спеканием порошкообразных сульфидов в течение 18—24 ч при 1140—1175°С [357] и отжигали при 800 и 1000°С в течение 96 ч, а также при 600 и 700°С — 144 ч [487].

### Система CdS — CoS

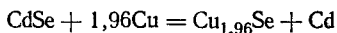
С помощью рентгенофазового анализа установлено, что предельная растворимость CoS в CdS достигает 20% при 1000°С, а растворимость CdS в CoS незначительна. Постоянные решетки твердых растворов подчиняются закону Вегарда.

Исходные образцы выдерживали в течение 10 дней при 600°С, а затем гомогенизировали при 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°С в течение 40—6 дней [339].

## СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ CdSe

## Система CdSe — Cu

Диаграмма состояния не построена. Статическим методом исследовано равновесие в реакции

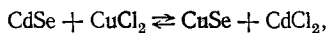


при 800° С [312]. Состав равновесной металлической фазы, которая представляла собой раствор Cd в Cu (растворимость селена была меньше 0,05%), определялся по изменению массы фольги. В интервале соотношений между реагентами Cu/CdSe от 2 до 10 состав металлической фазы оставался постоянным:  $0,55 \pm 0,07\%$  Cd. Это свидетельствует об установлении в системе моновариантного равновесия между раствором Cd в Cu указанного выше состава и фазами на основе CdSe и  $\text{Cu}_{1,96}\text{Se}$ . Растворимость Cu в CdSe при температуре 800° С не превышает 4% [312].

Реакцию проводили в вакуумированной ампуле из кварцевого стекла. В одной ее части помещали смесь CdSe и Cu, в другой — медную фольгу.

Система CdSe —  $\text{CuCl}_2$ 

Диаграмма состояния не построена. Смеси, содержащие 0,1%  $\text{CuCl}_2$ , не отличаются от чистого CdSe, тогда как в других образцах проявлялись рефлексы CdSe, CuSe и  $\text{CdCl}_2$ . Это свидетельствует о том, что CdSe и  $\text{CuCl}_2$  вступают в обменную реакцию:



сопровождающуюся частичным растворением CuSe в CdSe [441].

Для изучения взаимодействия в системе 0,1; 1,0; 5,0 и 20% безводного  $\text{CuCl}_2$  смешивали с CdSe и смеси различное время отжигали при 550 и 900° С в вакуумированных кварцевых ам-

пулах. Отожженные образцы закалывали или медленно охлаждали, после чего исследовали рентгенографически [441].

Система CdSe —  $\text{CuGaSe}_2$ 

Измерением микротвердости установлено, что при комнатной температуре в CdSe растворяется 1,3%  $\text{CuGaSe}_2$  [118].

$\text{CuGaSe}_2$  вводили в CdSe непосредственно в процессе выращивания монокристаллов.

Система CdSe —  $\text{CuInSe}_2$ 

При взаимодействии CdSe и  $\text{CuInSe}_2$  образуется химическое соединение  $\text{CuCdInSe}_3$ , которое кристаллизуется в кубической сингонии с постоянной решетки  $a = 11,407 \text{ \AA}$  и плавится при 1080° С [120]. Ширина запрещенной зоны  $\text{CuCdInSe}_3$  составляет 1,66 эВ.

## Система CdSe — CuSe

Растворимость CuSe в CdSe, определенная с помощью рентгенофазового анализа, при 550 и 900° С менее 1% [441].

Система CdSe —  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 

Промежуточные тройные соединения в системе рентгенофазовым и микроструктурным анализами не обнаружены. При 800° С твердый раствор CdSe в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  содержит  $42,2 \pm 6,4\%$  CdSe [312].

Растворимость CdSe в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  определена с помощью дифференциально-термического анализа (рис. 91) [66], а растворимость  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в CdSe — методом диффузионного насыщения тонких

## Система CdSe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 92) эвтектического типа [94]. Эвтектика содержит 55% 2CdSe и кристаллизуется при  $770 \pm 5^\circ \text{C}$ . В области твердых растворов на основе Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> изменение периода идентичности соответствует закону Вегарда, что свидетельствует об образовании твердых растворов замещения со структурой сфалерита (параметр решетки изменяется от 5,891 Å для Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> до 5,911 Å для сплава, содержащего

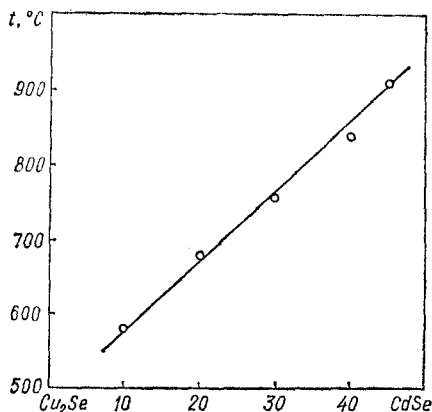


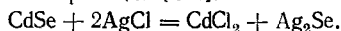
Рис. 91. Температурная зависимость растворимости CdSe в Cu<sub>2</sub>Se [66].

слоев [68]. При 600, 700, 800 и 850° С растворимость Cu<sub>2</sub>Se в CdSe составляет соответственно 0,40, 0,95, 1,74 и 2,71% Cu<sub>2</sub>Se [68].

При нагревании образца, содержащего 50% CdSe, расплав появляется при 920° С [66].

## Система CdSe — AgCl

При взаимодействии CdSe и AgCl происходит обменная реакция [441]:



## Система CdSe — Ag<sub>2</sub>Se

Растворимость Ag<sub>2</sub>Se в CdSe, определенная по насыщению тонких слоев, при 790° С составляет 0,94% Ag<sub>2</sub>Se [65].

## Система CdSe — MgSe

Диаграмма состояния не построена. С помощью рентгено- и микроструктурных исследований в системе в широком интервале концентраций со стороны CdSe обнаружены однофазные монокристаллы со структурой вюрцита [17, 234, 289]. В области твердых растворов параметр гексагональной решетки с монотонно уменьшается от 7,010 до 6,927 Å, параметр *a* — от 4,299 до 4,259 Å при изменении концентрации MgSe от 0 до 41% [234].

Ширина запрещенной зоны твердого раствора, содержащего 40,7% (27 вес.%) MgSe, составляет 2,6 эВ [289]. Микротвердость на базисной и боковой гранях в монокристаллах Cd<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Se почти не изменяется и лежит в пределах значений, характерных для чистого CdSe.

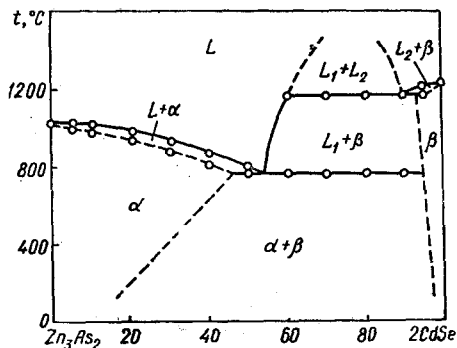


Рис. 92. Диаграмма состояния системы 2CdSe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [94].

10% 2CdSe). Для сплавов (2CdSe)<sub>x</sub>—(Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> в интервале концентраций  $0,9 < x < 1,0$  характерна вюрцитная структура с незначительным изменением межплоскостных расстояний. При 60—90% 2CdSe в системе обнаружена область несмешиваемости в жидком состоянии.

Предельная растворимость 2CdSe в Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, определенная по изменению периодов идентичности и данным микроструктурного анализа, при эвтектической температуре составляет приблизительно 45%, а при комнатной — приблизительно 10% 2CdSe. Растворимость Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в 2CdSe при тех же температурах уменьшается от 5 почти до 2,5% Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. На основе низкотемпературной модификации Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> возможно образование твердых растворов, содержащих до 5% 2CdSe.

Система исследована с помощью методов физико-химического анализа [94].

## Система CdSe — CdSnAs<sub>2</sub>

Диаграмма состояния не построена. С помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также на основании измерений микротвердости в системе 2CdSe — CdSnAs<sub>2</sub> обнаружены гомогенные твердые растворы в интервале 0—6% 2CdSe [134, 135]. При содержании 2CdSe 6%

образуются дополнительные включения в виде второй фазы в количестве 2—3%. С увеличением концентрации 2CdSe выше 6% твердые растворы не образуются.

### Система CdSe — Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 93) перитектического типа [98, 242]. Температура перитектической реакции составляет 825°С [98]. Система

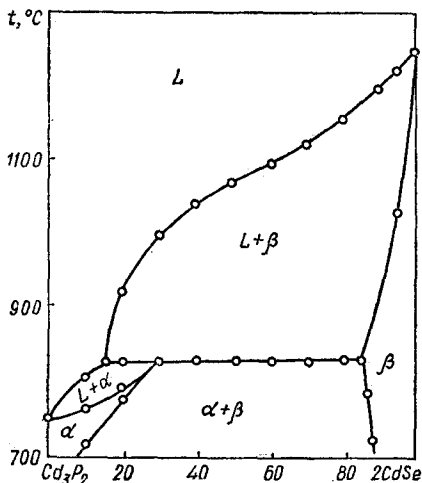


Рис. 93. Диаграмма состояния системы 2CdSe — Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> [98, 242].

(2CdSe)<sub>x</sub> — (Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> является квазибинарным разрезом тройной системы Cd — P — Se. В системе образуются ограниченные твердые растворы со стороны Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> до 0,5% 2CdSe и со стороны 2CdSe до 12% Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. В интервале 0,06 ≤ x ≤ 0,88 существует двухфазная область, образованная этими твердыми растворами. Растворимость 2CdSe в Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> уменьшается от 30% при 825°С до 0,5% при комнатной температуре [98]. Растворимость Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> в 2CdSe при тех же температурах уменьшается от 15 до 12%. Все однофазные образцы фотоэлектрически и имеют n-тип проводимости [242].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [98, 242].

### Система CdSe — Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 94) перитектического типа [100]. Система (2CdSe)<sub>x</sub> — (Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> является квазибинарным разрезом тройной системы Cd — As — Se. При рентгенофазовом ана-

лизе обнаружена одна система линий в интервале концентраций 0 ≤ x ≤ 0,15 и 0,9 < x ≤ 1,0. На дебаграммах сплавов с концентрацией 0,15 ≤ x ≤ 0,9 наблюдаются дополнительные линии, свидетельствующие о гетерофазности. Индексированием дебаграмм сплавов с 0 ≤ x ≤ 0,15 установлено, что все они кристаллизуются в тетрагональной структуре: параметры решетки изменяются от a = 8,96 Å и c = 12,66 Å для Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> до a = 8,98 Å и c = 12,74 Å для сплава с x = 0,12. Сплавы с концентрацией 0,98 ≤ x ≤ 1 кристаллизуются в структуре вюртцитной модификации CdSe с изменением параметров решетки от a = 4,300 Å и c = 7,033 Å для CdSe до a = 4,285 Å и c = 6,995 Å для сплава при x = 0,98. Таким образом, растворимость в твердом состоянии ограничена интервалами концен-

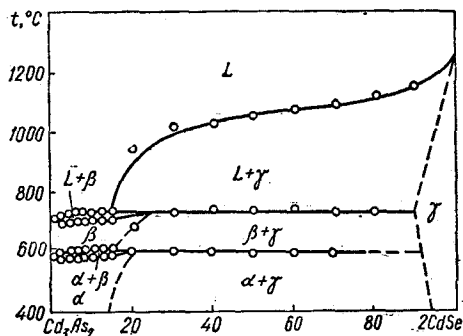


Рис. 94. Диаграмма состояния системы 2CdSe — Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [100].

траций 0 ≤ x ≤ 0,12 и 0,98 ≤ x ≤ 1,0 [100, 101].

Кристаллизация γ- и β-твердых растворов протекает по перитектической схеме, а превращение β-твердого раствора — по перитектоидной схеме. Кристаллизация γ-твердого раствора, богатого CdSe, заканчивается взаимодействием L + γ ⇌ β при перитектической температуре 735 ± 5°С. В дальнейшем он не претерпевает никаких превращений, кроме уменьшения предельной концентрации при понижении температуры приблизительно от 10% Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> при 735°С до 2% Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> при 200°С. β-Твердый раствор, богатый Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, при 600 ± 5°С превращается по перитектоидной схеме β + γ' ⇌ α в α-твердый раствор на основе низкотемпературной модификации Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. При дальнейшем понижении температуры α-твердый раствор не претерпевает никаких превращений; уменьшается лишь предельная концентрация приблизительно от 20% 2CdSe при 600°С до 12% 2CdSe ниже 200°С.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости и плотности [100].

## Система CdSe — CdTe

Диаграмма состояния (рис. 95) принадлежит к типу III по классификации Розебома [469]. При концентрациях CdSe от 0 до 25% различие между кривыми ликвидуса и солидуса составляет всего несколько градусов. Минимум находится вблизи состава 15% CdSe при  $1089 \pm 1^\circ\text{C}$  [235] ( $1091 \pm 1^\circ\text{C}$  [469]). Дальнейшее увеличение концентрации CdSe приводит к более крутому под-

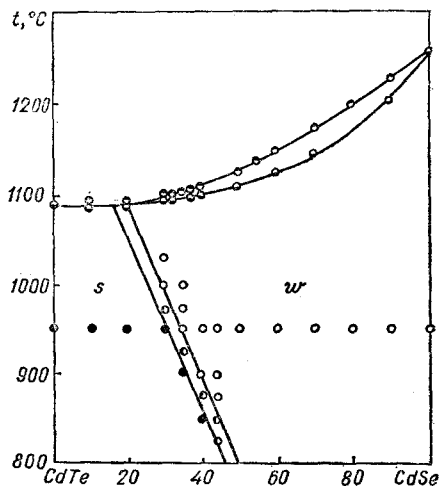


Рис. 95. Диаграмма состояния системы CdSe — CdTe [469]:

● — ликвидус; ○ — солидус; ○, ● — однофазные образцы со структурой соответственно вюрцита и сфалерита; □ — двухфазные образцы.

ему кривых ликвидуса и солидуса. В этой части диаграммы максимальное расстояние между точками солидуса и ликвидуса, находящимися в термодинамическом равновесии, не превышает 12% [235].

Твердые растворы, образующиеся в системе [410], имеют в зависимости от состава как гексагональную, так и кубическую структуру [446]. Твердые растворы  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  в пределах  $0,45 < x < 1,0$  и  $0 < x < 0,55$  (0—40% CdSe [235]) имеют соответственно гексагональную и кубическую решетку [62]. Постоянные решетки и для кубической и для гексагональной структуры закономерно возрастают по мере увеличения содержания в них CdTe [62, 63, 235, 325, 469].

Ширина двухфазной области, определенная рентгенографически, составляет всего 2,5—3%, и ее границы резко меняются с температурой: 26—29% CdSe при  $1000^\circ\text{C}$  и 46,5—49,5% CdSe при  $800^\circ\text{C}$  [469]. На дифференциальной кривой

нагревания образца, содержащего 10% CdSe, при помощи дифференциально-термического анализа, кроме большого пика, соответствующего фазовому превращению твердое тело — расплав, обнаружен маленький пик, соответствующий [235] фазовому превращению сфалерит — вюрцит. Температурное смещение двухфазной области в зависимости от концентрации твердых растворов является линейным и составляет примерно  $6,5^\circ\text{C}/\%$ . Термический эффект фазового перехода имеет тот же знак, что и эффект плавления, т. е. процесс превращения сфалеритной структуры в вюрцитную происходит с поглощением энергии. Для чистого CdTe фазовый переход сфалерит — вюрцит наблюдался вблизи точки плавления [235].

Большая протяженность двухфазной области (до 20%) [472], очевидно, связана с неравновесностью сплавов, полученных методом Бриджмена при больших скоростях роста (около 10 мм/ч).

При  $522\text{—}822^\circ\text{C}$  со стороны CdTe наблюдаются положительные, а со стороны CdSe — отрицательные отклонения от закона Рауля, что указывает на неидеальность твердых растворов [201].

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава имеет минимум, равный 1,32 эВ при содержании 40% CdSe [63, 261, 478].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [235, 469]. Для установления равновесия перед записью кривых охлаждения сплавы выдерживали в течение 10—15 ч при температурах, примерно на  $50^\circ\text{C}$  превышающих соответствующие температуры ликвидуса. Для получения линии солидуса использовали кривые нагревания предварительно гомогенизированных образцов [235], либо кривые охлаждения образцов, выдержанных в течение 16 ч при температурах на  $20^\circ\text{C}$  выше соответствующей температуры солидуса [469].

Величину двухфазной области определяли рентгенографически [469]. Образцы готовили отжигом порошкообразных смесей исходных соединений в атмосфере гелия в течение 21 дня при  $950^\circ\text{C}$  с последующей закалкой в воде. Часть образцов была получена также методом Бриджмена со скоростью роста кристаллов 1 мм/ч. Отклонения от закона Рауля определяли, измеряя общее давление пара над твердыми растворами методом Кнудсена [201].

## Система CdSe — CdCl<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 96) эвтектического типа [441]. Эвтектика содержит 77,5% CdCl<sub>2</sub> (22,2%, или 23 вес. % CdSe [199]) и кристаллизуется при  $521^\circ\text{C}$  [441] ( $510^\circ\text{C}$  [199]). Макси-

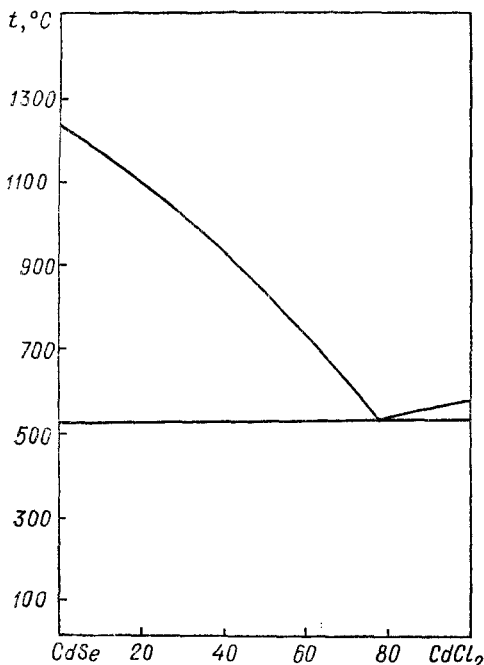


Рис. 96. Диаграмма состояния системы CdSe — CdCl<sub>2</sub> [441].

мальная растворимость CdCl<sub>2</sub> в CdSe составляет 0,5% [441].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенографического анализов [199, 441].

### Система CdSe — HgSe

Диаграмма состояния не построена. С помощью рентгенографических исследований в системе обнаружена широкая область твердых растворов с переходом структуры вюрцита (твердые растворы на основе CdSe) в структуру сфалерита (твердые растворы на основе HgSe). Двухфазная область при 500°С находится в интервале от 77 ± 1 до 81 ± 1% CdSe [359, 391]. В гексагональной области постоянные решетки изменяются линейно в зависимости от содержания CdSe, т. е. закон Вегарда соблюдается. В кубической области эта зависимость не является линейной: при составах, близких к границе растворимости CdSe, в кубической фазе наблюдается относительно резкое увеличение постоянной решетки [391].

Ширина запрещенной зоны в системе при комнатной температуре монотонно, но нелинейно изменяется от 1,68 эВ (CdSe) до 0,25 эВ (HgSe) [177, 179].

Для получения гомогенных смесей спрессованные образцы системы CdSe — HgSe предварительно отжигали в течение нескольких дней под давлением 13,3 кПа (100 мм рт. ст.) [391].

### Система CdSe — Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

В системе обнаружено образование соединения CdAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, которое кристаллизуется в тетрагональной структуре типа халькопирита с параметрами решетки  $a = 5,735 \text{ \AA}$  и  $c = 10,66 \text{ \AA}$  [379], рентгенографическая плотность его составляет 4,542 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая — 4,50 г/см<sup>3</sup>.

Для синтеза тройного соединения CdSe смешивали с эквивалентными количествами порошка алюминия и селена. Смесь спрессовывали в таблетки, помещали в корундовый тигель и отжигали 12—24 ч при 800°С.

### Система CdSe — Ga

Диаграмма состояния не построена. Система является неквазибинарным сечением тройной системы Cd — Ga — Se. Экспериментально установлен состав сплава Cd — Ga, равновесного с фазами CdSe и GaSe, а также изучено равновесие как в прямой CdSe + Ga, так и в обратной GaSe + Cd реакциях [124].

На рис. 97 приведена структурная схема диаграммы тройной системы Cd — Ga — Se, отра-

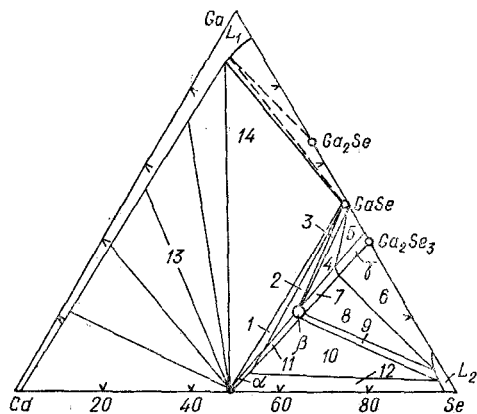


Рис. 97. Структурная схема изотермического сечения системы Cd — Ga — Se при 700—800°С [124]:

1 —  $\alpha$  + GaSe; 2 —  $\alpha$  + GaSe +  $\beta$ ; 3 — GaSe +  $\beta$ ; 4 —  $\beta$  + GaSe +  $\gamma$ ; 5 — GaSe +  $\gamma$ ; 6 —  $\gamma$  +  $L_2$ ; 7 —  $\beta$  +  $\gamma$ ; 8 —  $\beta$  +  $\gamma$  +  $L_2$ ; 9 —  $\beta$  +  $L_2$ ; 10 —  $\alpha$  +  $\beta$  +  $L_2$ ; 11 —  $\alpha$  +  $\beta$ ; 12 —  $\alpha$  +  $L_2$ ; 13 — CdSe +  $L_1$ ; 14 — CdSe + GaSe +  $L_1$  ( $\alpha$  — твердые растворы на основе CdSe;  $\beta$  — CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>;  $\gamma$  — твердые растворы на основе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>).

жающая взаимодействие при температурах ниже  $800^{\circ}\text{C}$  [124].

Для изучения равновесия в запаянные под вакуумом кварцевые ампулы, имеющие форму гантели, помещали смесь  $\text{CdSe} + \text{Ga}$  ( $\text{GaSe} + \text{Cd}$ ) и навеску металлического Ga. После высокотемпературной экспозиции в изотермических условиях по изменению массы металлической фазы определяли содержание Cd в сплаве.

### Система $\text{CdSe} - \text{GaAs}$

Диаграмма состояния (рис. 98) эвтектического типа [91]. Растворимость  $\text{CdSe}$  в  $\text{GaAs}$  составляет 10% [75]. Полученные твердые растворы кристаллизуются в решетке типа сфалерита и

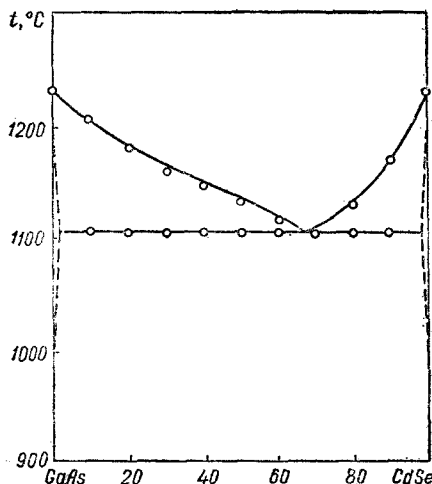


Рис. 98. Диаграмма состояния системы  $\text{CdSe} - \text{GaAs}$  [91].

имеют *n*-тип проводимости. Сплавы системы получали сплавлением элементарных веществ в вакууме при  $1250^{\circ}\text{C}$  [75].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов [91].

### Система $\text{CdSe} - \text{GaSe}$

Диаграмма состояния (рис. 99) эвтектического типа [124]. Эвтектика содержит  $36 \pm 1\%$   $\text{CdSe}$  и кристаллизуется при  $810 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Для определения растворимости  $\text{GaSe}$  в  $\text{CdSe}$  был проведен отжиг монокристаллов  $\text{CdSe}$  в контакте с  $\text{GaSe}$  при  $790^{\circ}\text{C}$ . Толщина кристалла составляла 0,8 мм, время отжига — 290 ч. Содержание Ga в кристалле после прокалки, по данным химического анализа, соответствовало

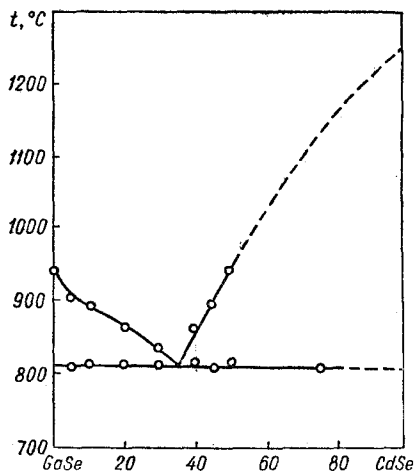


Рис. 99. Диаграмма состояния системы  $\text{CdSe} - \text{GaSe}$  [124].

2%  $\text{GaSe}$ , что указывает на небольшую растворимость  $\text{GaSe}$  в  $\text{CdSe}$ .

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [124].

### Система $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния (рис. 100) эвтектического типа [483]. На диаграмме состояния системы имеются две эвтектические точки, содержащие 38 и 59%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  и кристаллизующиеся соот-

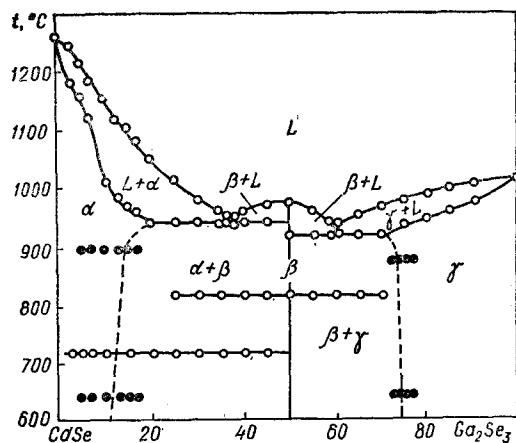


Рис. 100. Диаграмма состояния системы  $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  [483];

○ — дифференциально-термический анализ; ● — рентгенофазовый анализ.

ответственно при  $940 \pm 5$  и  $920 \pm 5^\circ \text{C}$ . Со стороны CdSe образуются твердые растворы, содержащие до 13%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  при  $650\text{--}900^\circ \text{C}$  ( $\alpha$ -фаза). Параметры кристаллической решетки линейно изменяются от  $a = 4,30 \text{ \AA}$  и  $c = 7,02 \text{ \AA}$  для CdSe до  $a = 4,19 \text{ \AA}$  и  $c = 6,88 \text{ \AA}$  для твердого раствора, содержащего 13%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

В системе при 50%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  образуется соединение  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , которое кристаллизуется в тетрагональной решетке, типа халькопирита с параметрами  $a = 5,73 \text{ \AA}$  и  $c = 10,72 \text{ \AA}$  [168, 379, 483]. Соединение  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  обладает высокой фоточувствительностью и люминесценцией [265].

Растворимость CdSe в  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  мало зависит от температуры и при  $880^\circ \text{C}$  составляет 25%. Параметр решетки твердых растворов ( $\gamma$ -фаза) при этом линейно изменяется от 5,52 до 5,43  $\text{ \AA}$  для чистого  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [483].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [483]. Образцы системы готовили сплавлением исходных бинарных компонентов при  $1020\text{--}1250^\circ \text{C}$  с последующим низкотемпературным отжигом в течение 200—400 ч [168, 483]. Кристаллы  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  получали методами газотранспортных реакций и направленной кристаллизации [208].

### Система CdSe — In

С помощью метода симплексных решеток с использованием дифференциально-термического анализа построена [284] поверхность ликвидуса тройной системы CdSe — Cd — In (рис. 101).

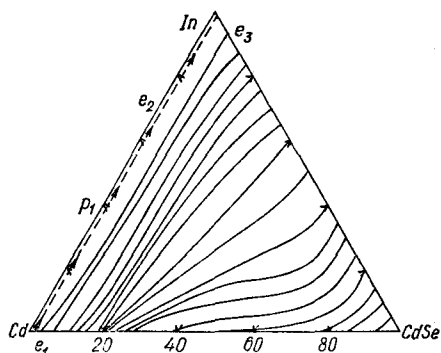


Рис. 101. Поверхность ликвидуса системы CdSe — Cd — In [284].

Исследование поверхности ликвидуса свидетельствует о квазибинарности разреза CdSe — In.

Фазовый состав сплавов определяли с помощью рентгенографического и микроструктурного анализов, а также методом измерения микротвердости.

### Система CdSe — InAs

Диаграмма состояния не построена. Твердые растворы в системе имеют структуру цинковой обманки с незначительным изменением параметра решетки в связи с близостью параметров решетки исходных соединений [72]. Растворимость CdSe в InAs, определенная с помощью рентгенофазового анализа и исследования микро-

Таблица 18. Температуры солидуса и ликвидуса в системе CdSe — InAs

%	$t_c, ^\circ\text{C}$	$t_l, ^\circ\text{C}$
5	930	940
10	913	935
20	910	940

структуры, достигает 30%. Указанную растворимость трудно связать с определенной температурой, поскольку сплавы специально не отжигались.

С помощью дифференциально-термического анализа определены температуры ликвидуса и солидуса (табл. 18) [72].

### Система CdSe — InSe

В системе образуется соединение  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ , которое кристаллизуется в тетрагональной решетке с параметрами  $a = 12,125 \text{ \AA}$  и  $c = 7,14 \text{ \AA}$ . Плотность его  $4,97 \text{ г/см}^3$ , ширина запрещенной зоны 1,40 эВ [119].

### Система CdSe — $\text{In}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния (рис. 102) эвтектического типа с перитектическими превращениями [130]. Эвтектика содержит 93,5%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и кристаллизуется при  $825^\circ \text{C}$ . Эвтектоидные реакции при 700, 525 и  $210^\circ \text{C}$  соответствуют полиморфным превращениям  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [130]. В системе обнаружены инконгруэнтно плавящиеся соединения  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$ , образующиеся по перитектической реакции соответственно при  $910 \pm 5$  и  $850 \pm 5^\circ \text{C}$ . На основе  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  в системе  $3\text{CdSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$  образуются ограниченные твердые растворы при содержании  $\text{In}_2\text{Se}_3$  от 73 до 77%, параметр решетки которых изменяется от 5,827 до 5,813  $\text{ \AA}$ .

Соединение  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  кристаллизуется в тетрагональной псевдокубической [379] или в сфалеритной [167] структурах, которые слабо различаются между собой [282], с параметрами ре-



шток  $a = c = 5,805 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  составляет  $5,548 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая —  $5,54 \text{ г/см}^3$  [379], а ширина запрещенной зоны равна  $1,3 \text{ эВ}$  (термическая) и  $1,45 \text{ эВ}$  (оптическая) [167].

Монокристаллы  $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$  кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами  $a = 4,07 \text{ \AA}$  и  $c = 19,83 \text{ \AA}$  [130]. Область гомогенности соединения  $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$  не обнаружена. Растворимость  $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$  в высокотемпературной модификации  $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$  составляет  $2\text{—}3\%$   $3\text{CdSe}$ .

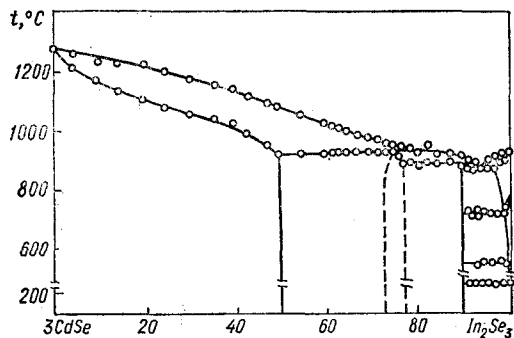


Рис. 102. Диаграмма состояния системы  $3\text{CdSe}\text{—}\text{In}_2\text{Se}_3$  [130].

В области  $0\text{—}50\%$   $\text{In}_2\text{Se}_3$  образуются твердые растворы со структурой вюрцитита, параметры решетки почти линейно изменяются с изменением состава от  $a = 4,33 \text{ \AA}$  и  $c = 7,03 \text{ \AA}$  для  $\text{CdSe}$  до  $a = 4,19 \text{ \AA}$  и  $c = 6,85 \text{ \AA}$  для сплава, содержащего  $50\%$   $\text{In}_2\text{Se}_3$  [130].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [130]. Образцы системы готовили прямым синтезом при  $1000\text{—}1280^\circ \text{C}$  с последующим гомогенизирующим отжигом при  $750\text{—}780^\circ \text{C}$  на протяжении  $500\text{—}700$  ч. Соединения  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$  получали методом транспортных реакций [47, 130].

### Система $\text{CdSe}\text{—}\text{Tl}_2\text{Se}$

В системе обнаружено [119, 121] соединение  $\text{CdTl}_2\text{Se}_4$ , которое кристаллизуется в тригональной структуре с параметрами  $a = 3,723 \text{ \AA}$  и  $c = 7,073 \text{ \AA}$  [121] (в тетрагональной структуре с параметрами  $a = 12,174 \text{ \AA}$  и  $c = 7,212 \text{ \AA}$  [119]). Плотность его  $5,91 \text{ г/см}^3$  [119], ширина запрещенной зоны —  $0,40 \text{ эВ}$  [119, 121].

### Система $\text{CdSe}\text{—}\text{Tl}_2\text{Se}_3$

В системе обнаружено соединение  $\text{CdTl}_2\text{Se}_4$ , плавящееся при  $927 \pm 50^\circ \text{C}$  [287], которое кристаллизуется в гексагональной структуре с па-

аметрами  $a = 4,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $c = 6,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$  [208, 287]. Термическая ширина запрещенной зоны указанного соединения составляет  $0,8 \text{ эВ}$ .

Монокристаллы  $\text{CdTl}_2\text{Se}_4$  получали методом газотранспортных реакций и направленной кристаллизации [208].

### Система $\text{CdSe}\text{—}\text{GeSe}_2$

Диаграмма состояния (рис. 103) эвтектического типа с перитектическим превращением [436]. В системе обнаружено соединение  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ , которое перитектически разлагается при  $840^\circ \text{C}$  и кристаллизуется в моноклинной решетке с параметрами  $a = 12,81 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,38 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $\beta = 109^\circ 34' \pm 0,1'$ . Между  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$  находится эвтектика, которая кристаллизуется при  $708^\circ \text{C}$ . Вблизи  $450^\circ \text{C}$  для составов, близких к  $\text{GeSe}_2$ , обнаружены экзотермические эффекты, характерные для расстеклования.

Кроме соединения  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$  в системе получены соединения  $\text{Cd}_2\text{GeSe}_4$  [381] и  $\text{CdGeSe}_3$  [267]. Соединение  $\text{Cd}_2\text{GeSe}_4$  кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами решетки  $a = 7,41 \text{ \AA}$  и  $c = 36,2 \text{ \AA}$ , рентгенографическая плотность его  $5,444 \text{ г/см}^3$  [381].

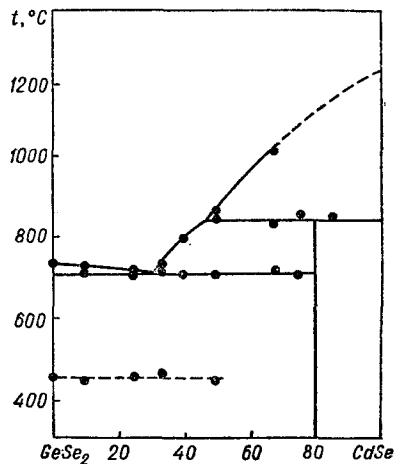


Рис. 103. Диаграмма состояния системы  $\text{CdSe}\text{—}\text{GeSe}_2$  [436].

В сплавах системы  $\text{CdSe}\text{—}\text{CdGeSe}_3$  при всех составах присутствуют две или несколько фаз с различными кристаллическими решетками [267].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [436].

## Система CdSe — SnSe<sub>2</sub>

Диаграмма состояния не построена. В системе обнаружено соединение CdSnSe<sub>3</sub>. С помощью рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерениями микротвердости установлено, что при взаимодействии CdSe и CdSnSe<sub>3</sub> в сплавах всех составов присутствуют две или более фазы с различными кристаллическими решетками [267].

## Система CdSe — PbS

При взаимодействии CdSe и PbS на границе раздела обнаружены PbSe и CdS [408], что указывает на неквазибинарность диагонального сечения CdSe — PbS тройной взаимной системы CdSe + PbS  $\rightleftharpoons$  CdS + PbSe.

## Система CdSe — PbSe

Диаграмма состояния (рис. 104) эвтектического типа [298]. Эвтектика содержит 46% CdSe и кристаллизуется при 995°С. Неквазибинарность системы [486] не подтверждается [298]. Сравнением термических эффектов [298, 486] установлено, что линия, принятая за эвтектическую [486], является линией солидуса [298] (табл. 19).

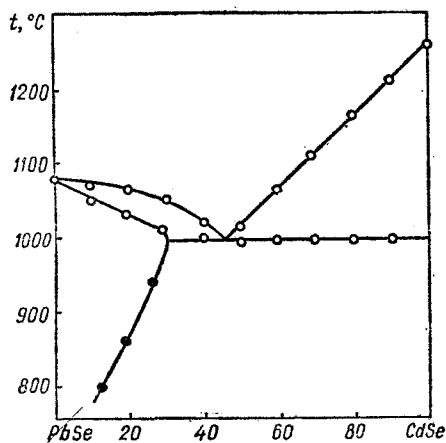


Рис. 104. Диаграмма состояния системы CdSe — PbSe:  
○ — [298]; ● — [486].

Растворимость CdSe в PbSe, по данным микроструктурного анализа, при эвтектической температуре составляет 30% [298], а при 940, 800 и 600°С (по изменению параметра решетки) — соответственно 26, 12 и 6% CdSe [450, 486].

Таблица 19. Данные дифференциально-термического анализа системы CdSe — PbSe [486]

xPbSe, %	Слабый термический эффект, °С	Сильный термический эффект, °С
100	—	1086
90	—	1051
80	981	1038
75	—	1023
70	1019	1008
60	979	992
50	989	983

Растворимость PbSe в CdSe при эвтектической температуре не превышает 1% [298].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и металлографического анализов [298].

## Система CdSe — PbTe

Диаграмма состояния не построена. Твердые растворы со стороны PbTe кристаллизуются в кубической структуре типа NaCl [418]. На кривых зависимости параметра решетки от состава обнаружен излом при 10% CdSe. С двух сторон от этого излома изменение параметра решетки *a* (Å) линейно и может быть представлено следующими уравнениями: для  $x < 0,1$  —  $a = 6,459 - 0,8x$ ; для  $x \geq 0,1$  —  $a = 6,496 - 1,17x$ , где  $x$  — мольная доля CdSe.

При 600°С растворимость CdSe в PbTe достигает 30%.

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава также характеризуется изломом при 10% CdSe [418].

## Система CdSe — P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

Диаграмма состояния не построена. При сплавлении CdSe и P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> образуется соединение CdPSe<sub>3</sub> [31]. Нагревание при 450—500°С в ампуле с холодной зоной приводит к полному разложению его на CdSe и летучие селениды фосфора. После термообработки при 700°С под небольшими давлениями паров фосфора и селена изменяется плотность соединения (5,14—5,11 г/см<sup>3</sup>) и параметры решетки уменьшаются. При значительных количествах фосфора и селена (температура нагрева не выше 800°С) образуется гетерогенный продукт, содержащий CdSe.

Соединение CdPSe<sub>3</sub> можно представить в виде Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> [395]. Соединение Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> кристаллизуется в ромбоэдрической структу-

ре с параметрами  $a = 6,49 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,97 \text{ \AA}$  и  $\gamma = 120^\circ$ .

В качестве исходных компонентов при изучении взаимодействия в системе  $\text{CdSe} - \text{P}_2\text{Se}_5$  использовали  $\text{CdSe}$ ,  $\text{P}$  и  $\text{Se}$ . Реакции проводили в эвакуированных кварцевых ампулах при соотношениях  $\text{CdSe} : \text{P}_2\text{Se}_5$ , равных 3 : 1; 2 : 1; 3 : 2; 1 : 1, и температурах 500, 600, 700 и 800° С. После окончания нагрева и охлаждения в режиме выключенной печи ампулы вскрывали и их содержимое прогревали приблизительно до 300° С в вакууме для отгонки непрореагировавших соединений фосфора с селеном. Полученные таким образом образцы исследовались методами микроскопии, количественного химического анализа и рентгенографии [31].

### Система $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния (рис. 105) эвтектического типа [232]. Эвтектика содержит  $15 \pm 2\%$   $\text{CdSe}$  и кристаллизуется при  $592 \pm 3^\circ \text{C}$ . При 450° С растворимость  $\text{CdSe}$  в  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  составляет 6%, а  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  в  $\text{CdSe}$  — 1,5%, достигая 2% при 700° С.

На кривых охлаждения при 20—95%  $\text{CdSe}$  и  $610 \pm 3^\circ \text{C}$  обнаружены термические эффекты, природа которых, по-видимому, связана с метастабильными превращениями.

Сплавы системы готовили из бинарных соединений, выдерживая их в расплаве 10—11 ч и далее отжигая при 450° С 1000 ч [232]. Степень гомогенизации контролировали дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализами.

### Система $\text{CdSe} - \text{Bi}$

Диаграмма состояния (рис. 106, а) эвтектического типа [326]. В системе имеется разрыв растворимости в жидком состоянии в интервале 25—85%  $\text{CdSe}$  при монотектической температуре 1210° С. Эвтектическая точка резко сдвинута в сторону  $\text{Bi}$ . Сплавы состава 1—99,9%  $\text{CdSe}$  двухфазны и содержат  $\text{CdSe}$  и  $\text{Bi}$ . Параметры элементарных ячеек фаз на основе  $\text{CdSe}$  и  $\text{Bi}$  практически остаются постоянными.

Политермические разрезы  $\text{Cd}_{0,4}\text{Se}_{0,6} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CdSe} - \text{Cd}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$ ,  $\text{CdSe} - \text{Bi}_{0,67}\text{Se}_{0,33}$  (рис. 106, б, в) и  $\text{Cd} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  являются неквазибинарными сечениями тройной системы  $\text{Cd} - \text{Bi} - \text{Se}$ . На политермическом сечении  $\text{CdSe} - \text{Bi}_{0,67}\text{Se}_{0,33}$  (рис. 106, в, г) кривая  $DF$  является линией первичного выделения  $\text{CdSe}$ , а линии  $AF$  и  $BG$  — линиями вторичного выделения. Кристаллизация заканчивается в тройной эвтектике (ниже линии  $CH$  существуют твердые фазы  $\text{CdSe}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ).

Следовательно, на указанном разрезе имеются следующие фазовые поля:

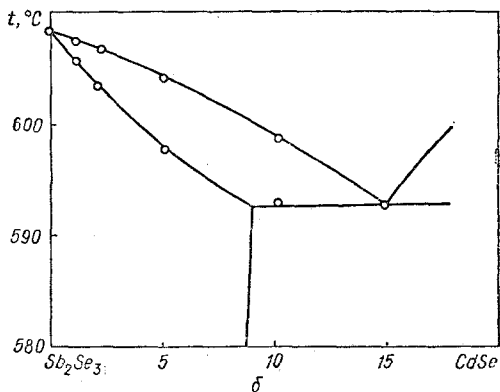
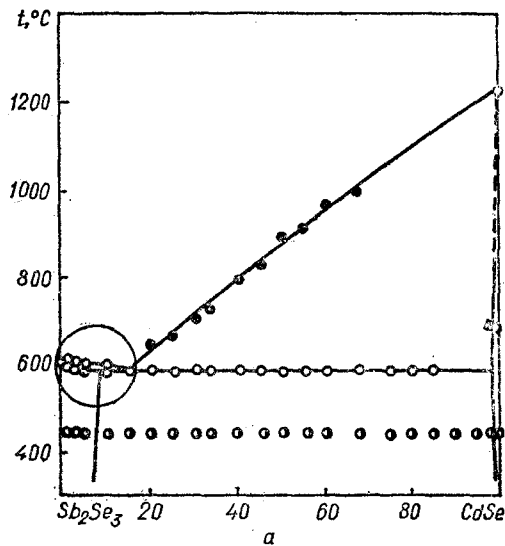
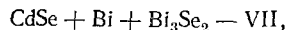
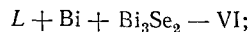
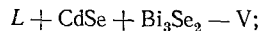
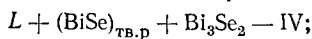
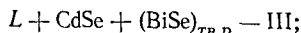
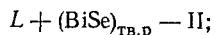
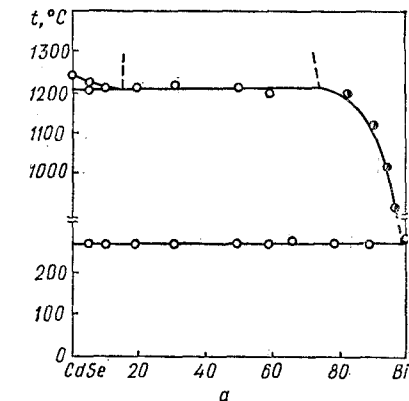


Рис. 105. Диаграмма состояния (а) и часть диаграммы состояния (б) системы  $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  [232]:

○ — нагревание; ● — охлаждение; ○ — однофазные образцы; ● — двухфазные образцы.

где  $(\text{BiSe})_{\text{тв.р}}$  — твердый раствор на основе  $\text{BiSe}$ . Разрез  $\text{CdSe} - \text{Bi}_{0,67}\text{Se}_{0,33}$  подтверждает отсутствие соединения  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а также свидетельствует о том, что наиболее богатое висмутом соединение, плавящееся по перитектической реакции при  $470^\circ\text{C}$ , имеет состав, более богатый селеном, чем  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [326].



превращений  $p_1, P_1, P_2, p_2$ ; поля  $\text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{BiSe}, \text{Bi}_3\text{Se}_2$ . В системе имеется широкая область расслоения, захватывающая поля первичной кристаллизации  $\text{CdSe}$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а также относительно узкая область расслоения, расположенная в треугольнике вдоль разреза  $\text{CdSe} - \text{Bi}$ . Фазовые равновесия в системе  $\text{Cd} - \text{Bi} - \text{Se}$  обусловлены инвариантными процессами (табл. 20).

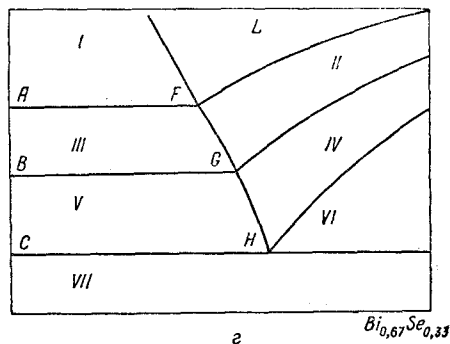
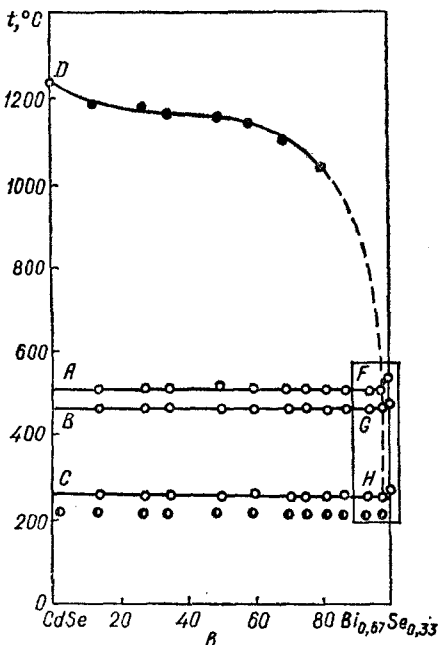
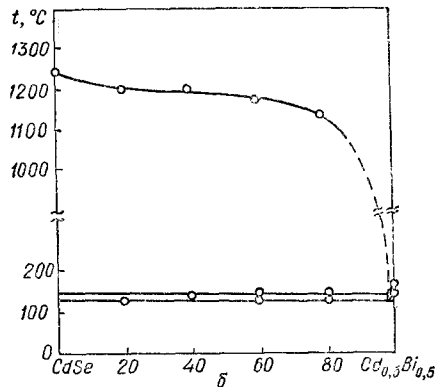


Рис. 106. Диаграмма состояния системы  $\text{CdSe} - \text{Bi}$  (а), политермические сечения  $\text{CdSe} - \text{Cd}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$  (б) и  $\text{CdSe} - \text{Bi}_{0,67}\text{Se}_{0,33}$  (в), часть политермического сечения (схема)  $\text{CdSe} - \text{Bi}_{0,67}\text{Se}_{0,33}$  (г) [326]:

○ — нагревание; ● — охлаждение; ⊙ — трехфазные образцы; ⊙ — [445].

На поверхности ликвидуса системы  $\text{Cd} - \text{Bi} - \text{Se}$  (рис. 107) имеются восемь полей первичной кристаллизации: вырожденные поля  $\text{Cd}, \text{Bi}, \text{Se}$ ; занимающее почти всю площадь поле  $\text{CdSe}$ ; поле соединения  $\text{CdSe} \cdot \text{Bi}_2\text{Se}_3$ , ограниченное линиями, соединяющими точки инвариантных

На изотермическом сечении системы  $\text{Cd} - \text{Bi} - \text{Se}$  при  $450^\circ\text{C}$  (рис. 108) соединение  $\text{CdSe} \times \text{Bi}_2\text{Se}_3$  не обнаружено, так как оно существует при более высоких температурах [326]. Область твердого состояния ограничивается треугольником с вершинами  $\text{CdSe}, \text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Se}_2$ , а очень

Таблица 20. Нонвариантные равновесия в системе Cd — Bi — Se

Обозначение	Тип реакции	$t$ , °C	Реакция
$e_1$	Двойная эвтектика	213	$L \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{Se}$
$e_2$		217	$L \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$
$e_3$		317	$L \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{Cd}$
$e_4$		146	$L \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{Bi}$
$e_5$		265	$L \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{Bi}$
$e_6$		270	$L \rightleftharpoons \text{Bi}_3\text{Se}_2 + \text{Bi}$
$p_1$	Двойная перитектика	736	$L + \text{CdSe} \rightleftharpoons \text{CdSe} \cdot \text{Bi}_2\text{Se}_3$
$p_2$		712	$L + \text{CdSe} \cdot \text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightleftharpoons (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{\text{ТВ.П}}$
$p_3$		607	$L + \text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightleftharpoons (\text{BiSe})_{\text{ТВ.П}}$
$p_4$		468	$L + (\text{BiSe})_{\text{ТВ.П}} \rightleftharpoons \text{Bi}_3\text{Se}_2$
$M''$	Монотектика	618	$L_1 \rightleftharpoons L + (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{\text{ТВ.П}}$
$M'$		991	$L_1 \rightleftharpoons L + \text{CdSe}$
$M'''$		1210	$L_1 \rightleftharpoons L + \text{CdSe}$
$E_1$	Тройная эвтектика	210	$L \rightleftharpoons (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{\text{ТВ.П}} + \text{CdSe} + \text{Se}$
$E_2$		253	$L \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{CdSe} + \text{Bi}_2\text{Se}_3$
$E_3$		128	$L \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{CdSe} + \text{Cd}$
$P_1$	Тройная перитектика	~700	$L + \text{CdSe} \cdot \text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightleftharpoons \text{CdSe} + (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{\text{ТВ.П}}$
$P_2$		~700	$L + \text{CdSe} \cdot \text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightleftharpoons \text{CdSe} + (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{\text{ТВ.П}}$
$P_3$		576	$L + (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{\text{ТВ.П}} \rightleftharpoons \text{CdSe} + (\text{BiSe})_{\text{ТВ.П}}$
$P_4$		460	$L + (\text{BiSe})_{\text{ТВ.П}} \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{Bi}_3\text{Se}_2$

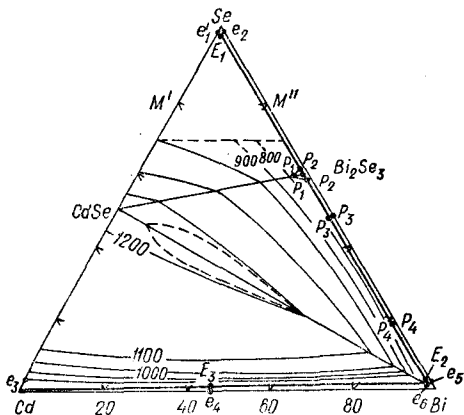


Рис. 107. Поверхность ликвидуса системы Cd — Bi — Se [326].

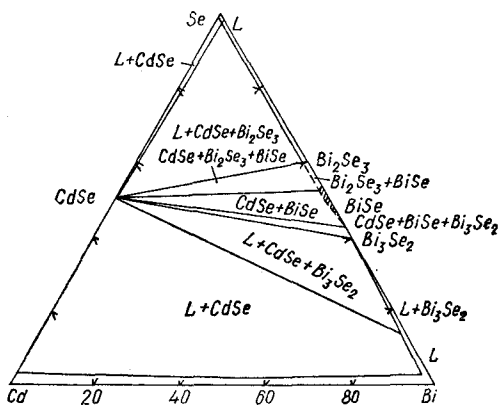


Рис. 108. Изотермическое сечение системы Cd — Bi — Se при 450° C [326].

узкие области жидкого состояния примыкают к стороне Cd — Bi и к углу вблизи Se.

Характер физико-химического взаимодействия в системах CdSe — Bi и Cd — Bi — Se исследован с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [326]. Сплавы разрезов CdSe — Bi

и CdSe —  $\text{Bi}_{0,67}\text{Se}_{0,33}$  отжигали 1000 ч при 230° C. Образцы, состав которых соответствовал треугольнику CdSe — BiSe —  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (CdSe — BiSe —  $\text{Bi}_3\text{Se}_2$ ), отжигали 1000 ч при 450° C (400° C).

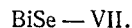
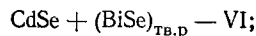
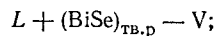
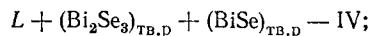
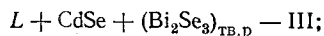
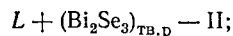
Температурная зависимость растворимости CdSe в жидком висмуте изучена методом высокотемпературного фильтрования [445]. Смесь Bi

и CdSe выдерживали 16 ч при низких температурах и 6 ч при 1300° С. Поверхность полученных образцов очищали от Вi ртутью при 150° С. Количество растворенного образца определяли его взвешиванием до и после обработки.

## Система CdSe — BiSe

Система является неквазибинарным разрезом тройной системы Cd — Bi — Se [326], поскольку BiSe плавится конгруэнтно. При содержании 5—99% CdSe и 450° С наблюдаются две фазы: CdSe и BiSe. Область твердых растворов на основе BiSe составляет около 2% CdSe, а на основе CdSe — менее 1% BiSe.

Линия AF (рис. 109, а) является линией вторичного выделения. Кристаллизация заканчивается в тройной перитектике при 576° С. Ниже линии BG существуют твердые растворы на основе CdSe (незначительной протяженности) и BiSe (до 3% CdSe). Таким образом, на разрезе CdSe — BiSe имеются следующие фазовые поля (рис. 109, б):



Поскольку экспериментальное исследование разреза CdSe — BiSe в интервале 97—100% BiSe связано с большими трудностями, построение в этой области проведено на основании представлений, вытекающих из применения правила фаз для тройной системы [326].

## Система CdSe — Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 110) перитектического типа [232]. В системе обнаружено соединение CdBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, образующееся по перитектической реакции при 736° С и распадающееся ниже 604° С на CdSe и Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. На кривых охлаждения отсутствуют эффекты, связанные с распадом указанного соединения, что обусловлено медленным протеканием твердофазной реакции: CdBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> полностью распадается при 550° С в течение 50 ч. Растворимость Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в CdSe составляет 0,25% при 450° С и около 1% при 700° С, а растворимость CdSe в Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при 450° С составляет приблизительно 3% [232].

Синтез образцов системы проводили аналогично синтезу образцов в системе CdSe — Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [232].

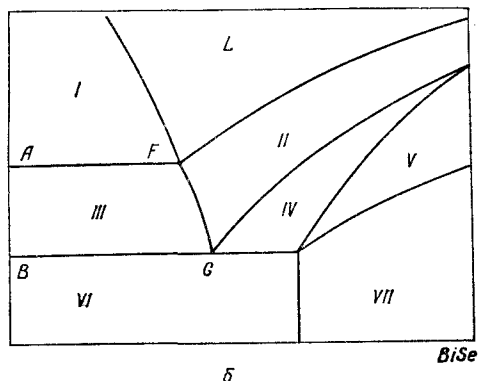
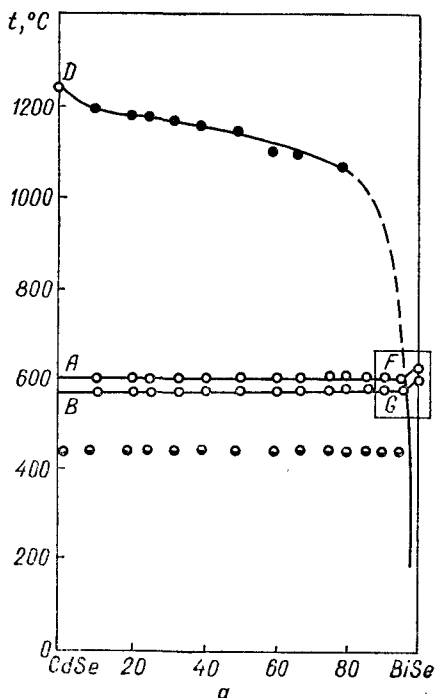


Рис. 109. Политермическое сечение (а) и часть (схема) политермического сечения (б) CdSe — BiSe [326]:

○ — нагревание; ● — охлаждение; ◐ — двухфазные образцы.

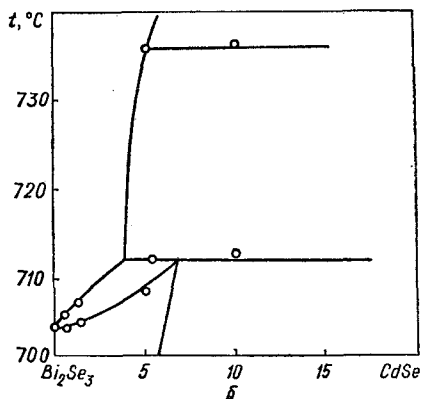
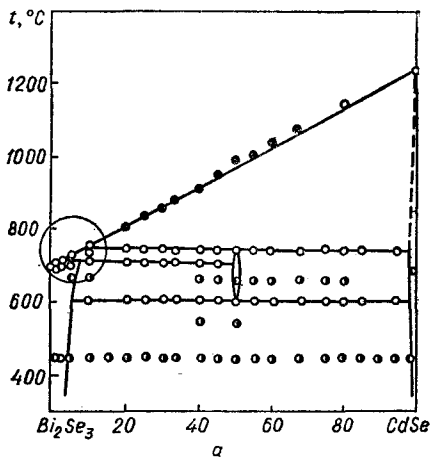
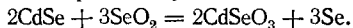


Рис. 110. Диаграмма состояния (а) и часть диаграммы состояния (б) системы  $\text{CdSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  [232];

○ — нагревание; ● — охлаждение; ◐, ◑ — соответственно одно- и двухфазные образцы.

### Система $\text{CdSe} - \text{SeO}_2$

Диаграмма состояния не построена. Селенид кадмия окисляется оксидом селена до  $\text{CdSeO}_2$  уже при  $400^\circ\text{C}$ , с повышением температуры интенсивность процесса увеличивается [113]:



### Система $\text{CdSe} - \text{Cr}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния (рис. 111) эвтектического типа [338]. Эвтектика содержит  $7 \pm 1\%$  ( $12 \pm 1$  вес.%)  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  и кристаллизуется при  $1185 \pm 5^\circ\text{C}$ .

В системе по перитектической реакции при  $885 \pm 10^\circ\text{C}$  [338] ( $810 \pm 5^\circ\text{C}$  [319]) образуется

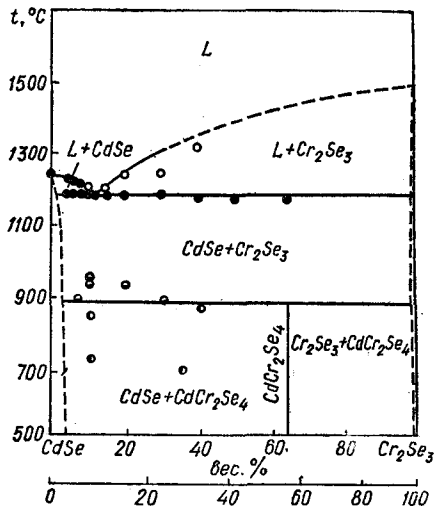


Рис. 111. Диаграмма состояния системы  $\text{CdSe} - \text{Cr}_2\text{Se}_3$  [338];

● — нагревание; ○ — охлаждение; ◐ —  $\text{CdSe} + \text{Cr}_2\text{Se}_3$ ; ◑ —  $\text{CdSe} + \text{CdCr}_2\text{Se}_4$ .

соединение  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  со структурой шпинели. Однако перитектоидное превращение с помощью дифференциально-термического анализа не обнаружено [338]. Параметр решетки кристаллов, полученных из расплава, равен  $10,700 \text{ \AA}$ , а из газовой фазы —  $10,745 \text{ \AA}$  [430] ( $10,741 \text{ \AA}$  [362] и  $10,755 \text{ \AA}$  [214]). Нелегированные монокристаллы  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  обладают *p*-типом проводимости [407]. Рентгенографическая плотность  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  равна  $5,702 \text{ г/см}^3$ , а пикнометрическая  $5,51 \text{ г/см}^3$  [382].

В системе обнаружена также перитектическая реакция образования фазы, близкой к составу  $\text{Cd}_3\text{Cr}_2\text{Se}_6$  [319].

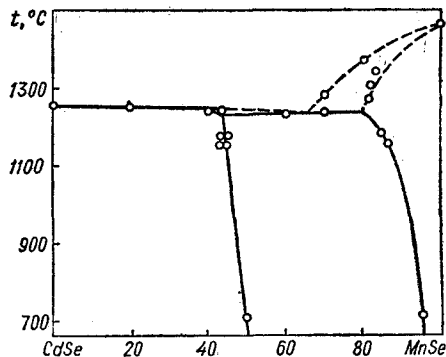


Рис. 112. Диаграмма состояния системы  $\text{CdSe} - \text{MnSe}$  [357].

Максимальная растворимость  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  в  $\text{CdSe}$  составляет 2,3% (4 вес.%)  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ , а растворимость  $\text{CdSe}$  в  $\text{Cr}_3\text{Se}_5$  незначительна [338].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и металлографического анализов [338]. Монокристаллы  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  получали методом химических транспортных реакций [398] либо кристаллизацией из раствора в расплаве [430].

### Система $\text{CdSe} - \text{MnSe}$

Диаграмма состояния (рис. 112) эвтектического типа [357]. Область твердых растворов со структурой типа  $\text{NaCl}$  увеличивается с повыше-

нием температуры, тогда как область твердых растворов со структурой вюртцита слабо уменьшается. Максимальная растворимость  $\text{MnSe}$  в  $\text{CdSe}$  достигает 50% при  $700^\circ\text{C}$  и 44%  $\text{MnSe}$  при  $1175^\circ\text{C}$ . Предельная растворимость  $\text{CdSe}$  в  $\text{MnSe}$  увеличивается от 5% при  $700^\circ\text{C}$  до 19%  $\text{CdSe}$  при  $1265^\circ\text{C}$ .

Расстояние между кривыми ликвидуса и солидуса со стороны  $\text{CdSe}$  находится в пределах  $5^\circ\text{C}$ . Минимальная температура на линии ликвидуса составляет  $1231^\circ\text{C}$  [357].

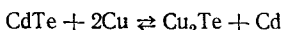
Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [357]. Образцы системы готовили путем отжига в течение 18—24 ч при  $1140-1175^\circ\text{C}$ .



## СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ CdTe

## Система CdTe — Cu

Диаграмма состояния не построена. Исследовано взаимодействие в системе и определена растворимость Cu в монокристаллическом CdTe. Выше 727° С изменение свободной энергии Гиббса для реакции



принимает отрицательные значения, что указывает на термодинамическую возможность обменной реакции. Образовавшийся в результате реакции Cd может вступать во взаимодействие с Cu [248, 249]:

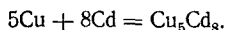


Таблица 21. Температуры (°С) эффектов на кривых нагрева и охлаждения сплавов системы CdTe—Cu

$x_{\text{Cu}}$ %	I	II	III	IV	V
0	—	—	—	—	1092
10	—	—	829	—	1038
20	—	—	820	838	1001
30	—	—	806	828	927
40	—	—	807	824	920
50	—	—	804	827	876
60	—	—	806	829	857
65	550	—	804	826	—
70	549	560	806	826	—
75	546	560	806	825	—
80	548	562	804	826	—
85	550	561	806	—	—
87	548	560	806	—	921
90	546	561	804	—	963
95	—	—	806	—	1004

Протекание этой реакции переводит систему в энергетически более выгодное состояние.

Рентгенофазовым анализом во всех сплавах обнаружены фазы Cu и CdTe, а в области 80—95% Cu — также  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . В области 50—95% Cu в системе наблюдается расслоение.

Температуры термических эффектов системы CdTe — Cu представлены в табл. 21. Наиболее

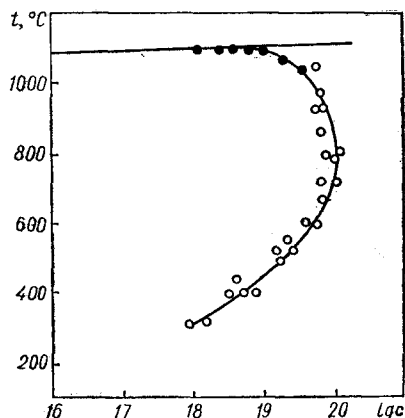


Рис. 113. Солидус системы CdTe — Cu [115]:

● — рассчитано по равновесному коэффициенту распределения; ○ — получено методом радиоактивных изотопов.

вероятно, что температуры термических эффектов (I) соответствуют кривой ликвидуса. По мере кристаллизации CdTe система обогащается медью и происходит монотектическая реакция ( $825 \pm 5^\circ \text{C}$ ). Эффекты при  $561 \pm 3^\circ \text{C}$  и  $548 \pm 3^\circ \text{C}$  связаны соответственно с кристаллизацией  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  и превращением  $\beta\text{-Cu}_2\text{Te}$  в  $\alpha$ -модификацию.

Зависимость растворимости Cu в монокристаллическом CdTe от температуры под давлением паров кадмия, близком к максимальному, носит ярко выраженный ретроградный характер с максимальным значением  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  при  $700 \pm 10^\circ \text{C}$  (рис. 113) [115]. Выше  $1000^\circ \text{C}$  растворимость рассчитана по известным значениям ликвидуса и равновесного коэффициента распределения. В области  $200\text{--}700^\circ \text{C}$  растворимость Cu ( $\text{см}^{-3}$ ) в CdTe описывается следующим уравнением:

$$c_{\text{Cu}} = 2,40 \cdot 10^{22} \exp \frac{E}{kT},$$

где  $E$  — энергия активации, равная  $-0,48 \text{ эВ}$ .

Физико-химическое взаимодействие в системе CdTe — Cu исследовано с помощью рентгенофазового, микроструктурного, дифференциально-термического анализов и измерения микротвердости [248, 249]. Направление протекания обменной реакции между компонентами определено термодинамическим методом.

Растворимость Cu в монокристаллическом CdTe изучена методом радиоактивных изотопов с использованием  $^{64}_{29}\text{Cu}$  [115]. Время отжига подбирали в зависимости от температуры и при толщине монокристаллов 2 мм увеличивали от 3 ч при  $1000^\circ \text{C}$  до 60 ч при  $450^\circ \text{C}$ .

### Система CdTe — CuInTe<sub>2</sub>

Наиболее вероятная диаграмма состояния (рис. 114) принадлежит к типу I по классификации Розебома [322]. Сплавы являются гомогенными твердыми растворами. В твердом состоянии существует двухфазная область, причем в одной из фаз наблюдается упорядочение в структуре халькопирита [69, 321, 322]. На термограммах образцов системы  $(\text{CuInTe}_2)_x\text{—}(2\text{CdTe})_{1-x}$  со-

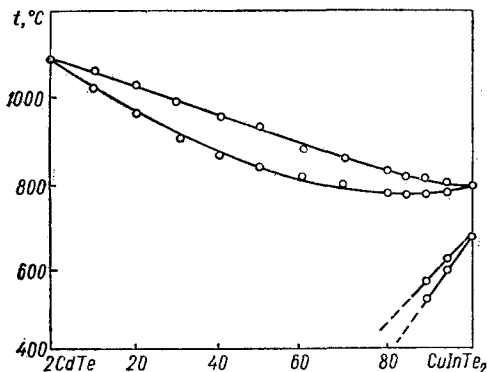


Рис. 114. Диаграмма состояния системы  $2\text{CdTe} - \text{CuInTe}_2$  [322].

става  $0,9 \leq x \leq 1$  наблюдаются дополнительные термические эффекты ниже точек солидуса, величина которых уменьшается при переходе от  $\text{CuInTe}_2$  к сплаву с  $x = 0,9$ .

Зависимость параметра решетки от состава образцов носит линейный характер, а на кривой зависимости микротвердости от состава наблю-

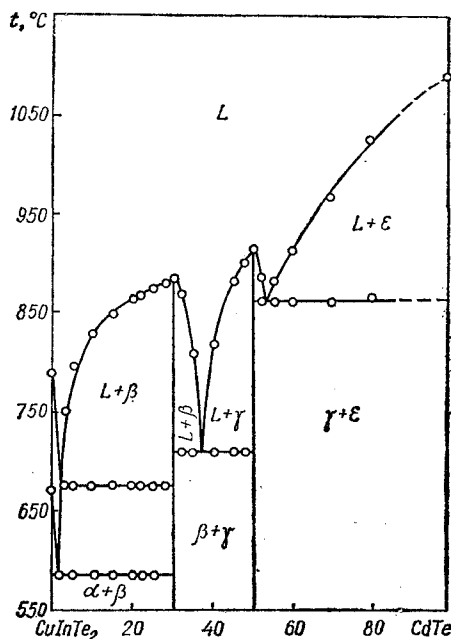


Рис. 115. Диаграмма состояния системы  $\text{CdTe} - \text{CuInTe}_2$  [120].

дается смещение максимума в сторону более твердого компонента, как это обычно бывает в системах, образующих твердые растворы [322].

Диаграмма состояния (рис. 115) эвтектического типа [120]. В системе обнаружены два химических соединения  $\text{CuCdInTe}_3$  и  $\text{Cu}_7\text{Cd}_3\text{In}_7\text{Te}_{17}$ . Соединение  $\text{CuCdInTe}_3$  плавится при  $915^\circ \text{C}$ , имеет параметр решетки  $a = 11,410 \text{ \AA}$  и ширину запрещенной зоны —  $0,70 \text{ эВ}$ .

По-видимому, в системе  $\text{CdTe} - \text{CuInTe}_2$  более вероятно образование непрерывного ряда твердых растворов, так как структуры исходных соединений близки друг к другу. Кроме того, CdTe образует широкие области твердых растворов с соединением  $\text{CuGaTe}_2$  [336, 491], которое изоморфно соединению  $\text{CuInTe}_2$ .

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также путем измерения микротвердости [321, 322].

## Система CdTe — CuGaTe<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 116) эвтектического типа [336]. Левая часть диаграммы состояния системы  $(2\text{CdTe})_x - (\text{CuGaTe}_2)_{1-x}$  ( $x < 0,33$ ), за исключением небольшой области твердых растворов со структурой халькопирита, характеризуется гетерогенностью и наличием двух отдельных фаз, плавящихся при 850° С.

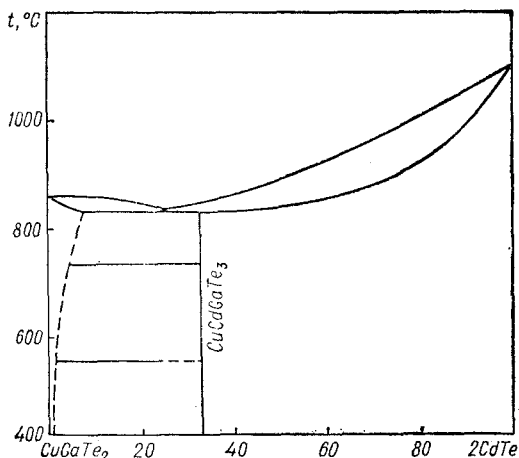


Рис. 116. Диаграмма состояния системы  $2\text{CdTe} - \text{CuGaTe}_2$  [336].

Все фазовые переходы ниже линии солидуса исчезают вблизи состава  $x = 0,33$ . Двухфазная область состоит из смеси тетрагональной (халькопирит) и кубической (сфалерит) структур.

Нижняя граница растворимости отвечает составу  $\text{CuCdGaTe}_3$  (эквимольные количества  $\text{CuGaTe}_2$  и  $\text{CdTe}$ ), где проявляется максимальное значение микротвердости и минимальное — параметра решетки.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [336].

## Система CdTe — Cu<sub>2</sub>Te

С помощью дифференциально-термического анализа определена растворимость CdTe в  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (рис. 117) [66]. В образцах, содержащих более 40% CdTe, расплав появляется при 820° С.

## Система CdTe — Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>

Диаграмма состояния (рис. 118) эвтектического типа [115]. Эвтектика содержит 3,9% CdTe и кристаллизуется при 556° С. Растворимость  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  в CdTe при 1000° С менее 1%.

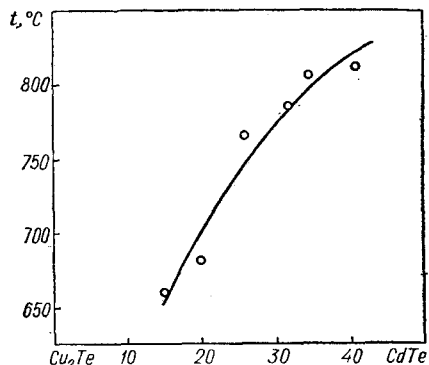


Рис. 117. Температурная зависимость растворимости CdTe в  $\text{Cu}_2\text{Te}$  [66].

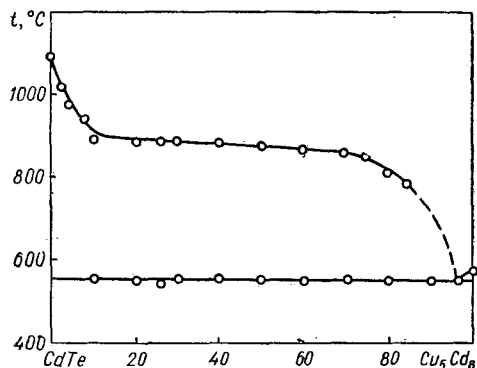
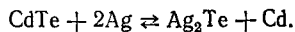


Рис. 118. Диаграмма состояния системы  $\text{CdTe} - \text{Cu}_5\text{Cd}_8$  [115].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [115]. Образцы системы получали непосредственным сплавлением исходных соединений и отжигали при 520° С в течение 600 ч.

## Система CdTe — Ag

Система является неквазибинарным разрезом (рис. 119) тройной системы  $\text{Cd} - \text{Ag} - \text{Te}$  [251]. В области 50—70% Ag в системе наблюдается расслоение. С увеличением концентрации Ag выше 20% в сплавах появляется новая фаза, соответствующая  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . Следовательно, при сплавлении исходных компонентов протекает обменная реакция:



Кадмий, выделившийся в процессе реакции, растворяется в серебре.

Температурная зависимость растворимости Ag в CdTe *n*-типа под давлением паров кадмия, близком к максимальному, носит ретроградный характер (рис. 120) [250] с максимальным значением  $3,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $793 \pm 5^\circ \text{C}$ . В обла-

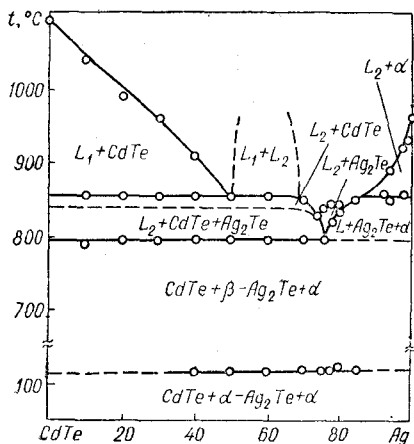


Рис. 119. Диаграмма состояния системы CdTe — Ag [251].

ти  $1000\text{--}1092^\circ \text{C}$  кривая солидуса рассчитана по известному значению равновесного коэффициента распределения, величина которого для Ag составляет  $2,14 \cdot 10^{-3}$ . Участок кривой солидуса с положительным температурным коэффициентом описывается уравнением:

$$c_{\text{Ag}} = 1,29 \cdot 10^{27} \exp \frac{E}{RT},$$

где  $E$  — энергия активации, равная  $-148,5 \text{ кДж}$  ( $-35,48 \text{ ккал}$ ).

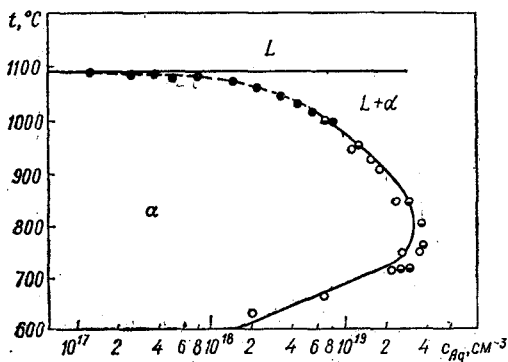


Рис. 120. Салидус системы CdTe — Ag [250]: ● — полное насыщение; ○ — послышное секционирование образцов; ● — расчетные значения с учетом коэффициента распределения.

Сплавы системы синтезировали при  $1150^\circ \text{C}$  в течение 3—5 ч из исходных компонентов и отжидали 500 ч при  $750^\circ \text{C}$  [251]. Растворимость Ag в CdTe изучена на образцах CdTe с различным отклонением от стехиометрии [250], что достигалось отжигом образцов под контролируемым давлением паров компонентов. Концентрацию Ag определяли методом радиоактивных изотопов с использованием изотопа  $^{110}_{47}\text{Ag}$ .

### Система CdTe — AgInTe<sub>2</sub>

Диаграмма состояния не построена. В области 0—50% AgInTe<sub>2</sub> в системе наблюдается одна фаза со структурной цинковой обманки (температура отжига  $600^\circ \text{C}$ ), а при содержании AgInTe<sub>2</sub> более 60% структура становится халькопиритной [491].

В системе образуется соединение AgCdInTe<sub>3</sub>, которое кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки  $a = 11,49 \text{ \AA}$ , имеет ширину запрещенной зоны 0,47 эВ и плавится при  $700^\circ \text{C}$  [120].

### Система CdTe — Au

Диаграмма состояния (рис. 121) эвтектического типа [116]. Эвтектика содержит  $75 \pm 3\%$  Au и кристаллизуется при  $810^\circ \text{C}$ . В области 30% Au наблюдается тенденция к расслоению. Рентгенофазовым и микроструктурным анализом

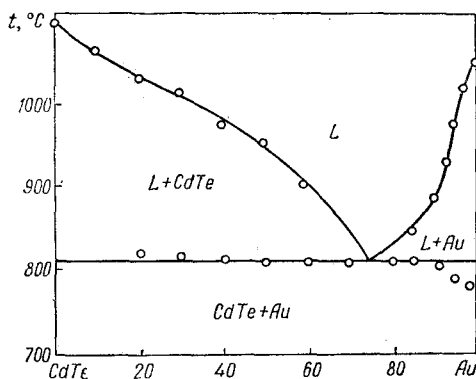


Рис. 121. Диаграмма состояния системы CdTe — Au [116].

во всей области концентраций обнаружены только две фазы, соответствующие CdTe и Au.

При  $600\text{--}1000^\circ \text{C}$  растворимость Au ( $\text{см}^{-3}$ ) в CdTe увеличивается более чем на порядок и описывается уравнением:

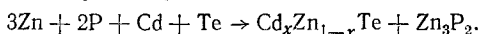
$$c_{\text{Au}} = 6,2 \cdot 10^{20} \exp \frac{E}{kT},$$

где  $E$  — энергия активации, равная  $-0,59 \text{ эВ}$ .

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов. Образцы системы готовили сплавлением CdTe и Au при температурах на 70—100° С выше температуры ликвидуса и гомогенизировали при 800° С в течение 600 ч [116].

### Система CdTe — Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

Диаграмма состояния не построена. С помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и химического анализов обнаружен сложный характер взаимодействия полупроводниковых соединений CdTe и Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> [105]. Вероятно, при синтезе образцов из элементов протекает следующая реакция:



Образовавшийся в процессе реакции ZnTe растворяется в CdTe.

### Система CdTe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Система является неквазибинарным диагональным сечением (рис. 122) [196] тройной взаимной системы  $3\text{CdTe} + \text{Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons 3\text{ZnTe} + \text{Cd}_3\text{As}_2$ . На рентгенограммах сплавов в интервале 30—95% 2CdTe наблюдаются две группы

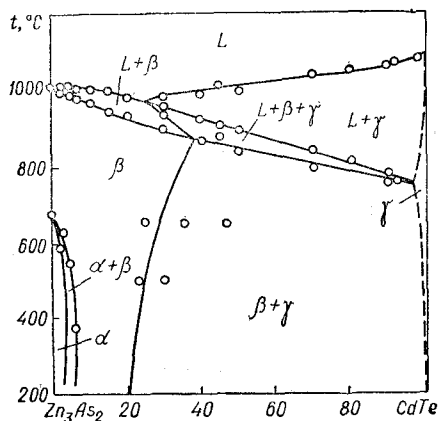


Рис. 122. Политермическое сечение CdTe — Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [196].

рефлексов, что свидетельствует о гетерофазности образцов. В интервале 0—20% 2CdTe обнаружена одна система линий. Индексированием рентгенограмм установлено, что в интервале 0—3% 2CdTe для твердых растворов характерна тетрагональная решетка, а в интервале 7—20% 2CdTe — кубическая.

В системе наблюдается неограниченная растворимость в жидком и ограниченная в твердом состоянии. С ростом температуры растворимость в твердом состоянии со стороны Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> несколько увеличивается и достигает при 870° С приблизительно 40% 2CdTe. Растворимость Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в CdTe, по данным микроструктурного анализа, не превышает 1% и с повышением температуры незначительно растет.

Температура полиморфного превращения  $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightarrow \alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2$  при увеличении концентрации 2CdTe понижается и величина эффекта уменьшается. После длительного отжига (720 ч) при 500° С и последующей закалки сплавы при 2% 2CdTe имеют тетрагональную структуру, а при 6% 2CdTe — кубическую. Это свидетельствует об эвтектидном характере превращения. При комнатной температуре область тетрагональных  $\alpha$ -растворов лежит в интервале 0—3% 2CdTe; интервал 3—6% 2CdTe соответствует двухфазной ( $\alpha + \beta$ )-смеси с тетрагональной и кубической структурой. Растворимость на основе  $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$  достигает 20% 2CdTe. Сплавы выше 20% 2CdTe гетерофазны и содержат смесь  $\beta$ - и  $\gamma$ -твердых растворов.

Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации твердых растворов на основе  $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$  и CdTe, пересекающихся в перитектической точке, состав которой соответствует 25% 2CdTe. Салидус представлен в виде трех кривых: кристаллизации  $\beta$ -твердых растворов, кристаллизации  $\gamma$ -твердых растворов и трехфазной перитектической реакции  $L + \gamma \rightarrow \beta$  (с исчезновением жидкой фазы). Между ликвидусом и солидусом находятся две промежуточные линии: кривая начала перитектической реакции  $L + \gamma \rightarrow \beta$  и прямая, соответствующая концу этой реакции, протекающей с избытком жидкости.

Система исследована с помощью методов дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также путем измерения микротвердости [181, 196, 278, 279].

### Система CdTe — CdGeTe<sub>3</sub>

Диаграмма состояния не построена. На диаграммах сплавов всех составов наблюдаются линии, соответствующие двум или более фазам с различными кристаллическими решетками. Микроструктурные исследования и измерение микротвердости образцов подтверждают результаты рентгенофазового анализа [267].

### Система CdTe — CdSnAs<sub>2</sub>

Диаграмма состояния не построена. С помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а

также исследованием микротвердости в системе обнаружены твердые растворы в интервале 0—6% 2CdTe [134, 135]. В сплавах, содержащих 6% 2CdTe, наблюдаются дополнительные включения (2—3%) в виде второй фазы. Выше 6% 2CdTe твердые растворы не образуются.

### Система CdTe — CdSnTe<sub>3</sub>

Диаграмма состояния не построена. С помощью рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости в системе во всей области концентраций обнаружены две или несколько фаз с различными кристаллическими решетками [267].

### Система CdTe — Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 123) перитектического типа [269]. Система является квазибинарным разрезом тройной системы Cd — P — Te. Результаты определения фазового состава сплавов системы разными методами несколько отличаются [105]. В системе (2CdTe)<sub>x</sub> — (Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> в области 0,7 < x < 1,0 с помощью рентгенофазового анализа обнаружены твердые растворы с кубической гранцентрированной решеткой,

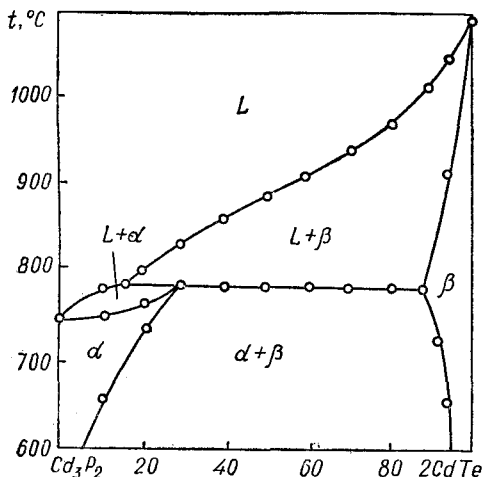


Рис. 123. Диаграмма состояния системы 2CdTe — Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> [269].

параметр которой изменяется от  $6,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$  для CdTe до  $6,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$  для состава  $x = 0,2$ . Область твердых растворов Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> в CdTe, определенная с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов при комнатной температуре, лежит в интервале 0,95 <

< x < 1,0. Растворимость CdTe в Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> при этих же условиях не превышает 1% 2CdTe. При повышении температуры до 780° С растворимость увеличивается до 10% Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> и 30% 2CdTe.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов [269].

### Система CdTe — CdAs<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 124) эвтектического типа [246]. Эвтектика содержит 6% CdTe и кристаллизуется при 618° С. Система является квазибинарным разрезом тройной системы Cd — As — Te.

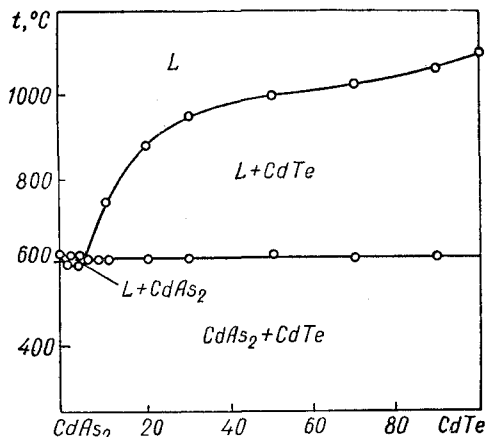


Рис. 124. Диаграмма состояния системы CdTe — CdAs<sub>2</sub> [246].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [246]. Образцы системы синтезировали из бинарных соединений и из элементарных веществ. При синтезе сплавов из элементарных веществ температуру повышали до 600° С и выдерживали в течение 12 ч. Затем температуру со скоростью 100° С/ч поднимали до 1150° С и образцы отжигали 2 ч. После этого сплавы охлаждали до 600° С и снова отжигали в течение 75 ч. Дополнительный отжиг проводили при 250° С на протяжении 240 ч.

### Система CdTe — Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Диаграмма состояния (рис. 125) перитектического типа [195]. В системе обнаружены широкие области твердых растворов на основе исход-

ных бинарных соединений. Первичная кристаллизация  $\gamma$ -твердого раствора заканчивается взаимодействием по перитектической реакции  $L + \gamma \rightleftharpoons \beta$  при  $765^\circ\text{C}$ . Состав перитектики равен приблизительно 40% CdTe. При  $610^\circ\text{C}$  наблюдается полиморфное превращение  $\beta$ -твердого раствора в  $\alpha$ -твердый раствор.

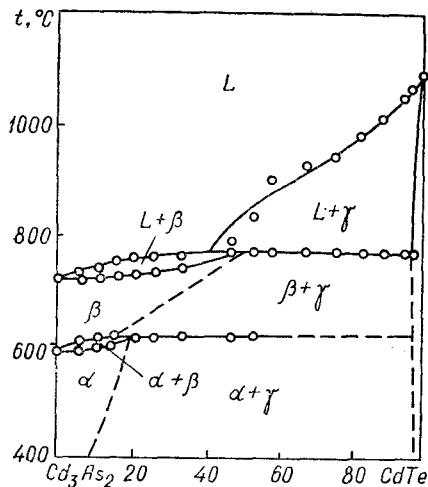


Рис. 125. Диаграмма состояния системы CdTe —  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  [195].

Растворимость CdTe в  $\alpha$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  составляет приблизительно 8%, а растворимость  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  в CdTe — около 3% [195, 242, 246]. Твердые растворы на основе CdTe имеют кубическую решетку, а на основе  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  — тетрагональную [242].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [101, 195, 242, 246]. Сплавы системы синтезировали аналогично сплавам системы CdTe —  $\text{CdAs}_2$  [246].

### Система CdTe — CdSb

Диаграмма состояния не построена. С помощью рентгенофазового и микроструктурного анализов заметная взаимная растворимость компонентов при комнатной температуре в системе не обнаружена [27, 28]. Сплавы в интервале концентраций 1—90% CdTe представляют собой механическую смесь.

Измерениями удельной электропроводности в зависимости от исходного содержания CdTe в сплавах, полученных зонным выравниванием, установлено [27], что растворимость CdTe в CdSb при  $410^\circ\text{C}$  не превышает 0,04%.

### Система CdTe — $\text{CdCl}_2$

Диаграмма состояния (рис. 126) эвтектического типа [476]. Эвтектика содержит 74%  $\text{CdCl}_2$  и кристаллизуется при  $505^\circ\text{C}$  [476] ( $490 \pm 5^\circ\text{C}$  [11, 67]). Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии в пределах чувствительнос-

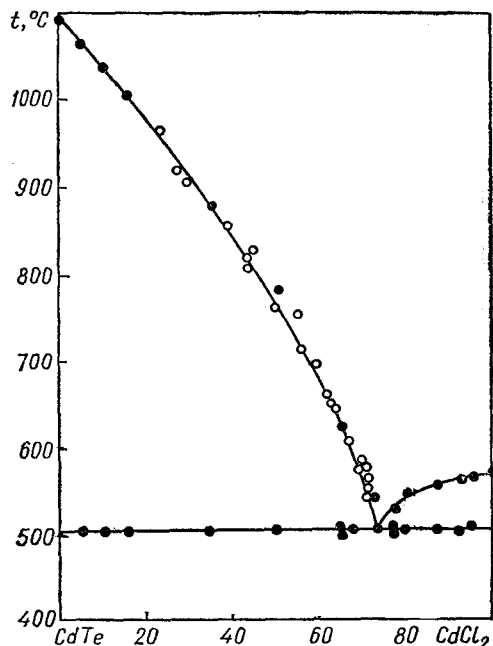


Рис. 126. Диаграмма состояния системы CdTe —  $\text{CdCl}_2$  [476]:

● — дифференциально-термический анализ; ○ — метод растворения.

ти использованных методов исследования не обнаружена.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также путем измерения растворимости исходных компонентов в жидком состоянии [11, 67, 260, 476].

### Система CdTe — $\text{CdBr}_2$

Диаграмма состояния (рис. 127) эвтектического типа [476]. Эвтектика содержит 73%  $\text{CdBr}_2$  и кристаллизуется при  $513^\circ\text{C}$ . Взаимной растворимости CdTe и  $\text{CdBr}_2$  методом рентгенофазового анализа не обнаружено.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов и путем измерения растворимости исходных компонентов в жидком состоянии [476].

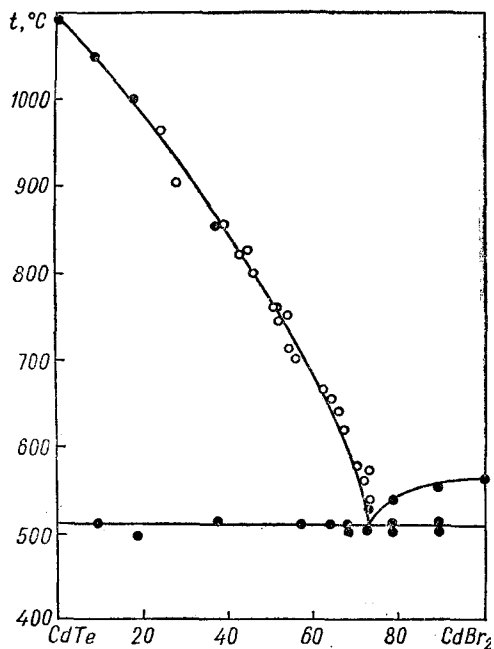


Рис. 127. Диаграмма состояния системы CdTe — CdBr<sub>2</sub> [476]:  
● — дифференциально-термический анализ; ○ — метод растворения.

### Система CdTe — CdI<sub>2</sub>

Полностью диаграмма состояния не построена. С помощью термического анализа [271] исследована часть ее (рис. 128). Между компонентами CdTe и CdI<sub>2</sub> происходит взаимодействие, в результате которого образуется соединение (CdI)<sub>2</sub>Te. Оно неустойчиво: с повышением температуры диссоциирует и разлагается.

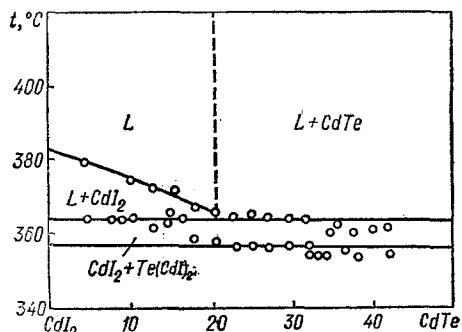


Рис. 128. Часть диаграммы состояния системы CdTe — CdI<sub>2</sub> [271].

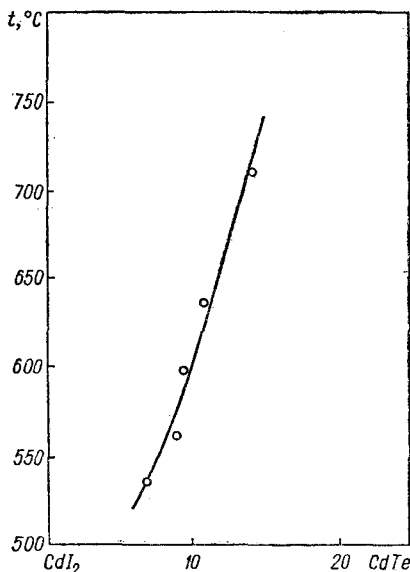


Рис. 129. Температурная зависимость растворимости CdTe в CdI<sub>2</sub> [260].

Методом фильтрации определена растворимость CdTe в расплаве CdI<sub>2</sub> при 500—700°С (рис. 129) [260]. Время насыщения CdI<sub>2</sub> теллуридом кадмия в указанном интервале температур не превышает 3 ч.

### Система CdTe — Hg

Диаграмма состояния не построена. Определена температурная зависимость растворимости CdTe в Hg (рис. 130) [50] и часть поверхности

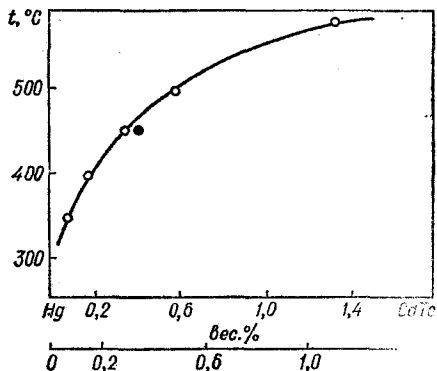


Рис. 130. Температурная зависимость растворимости CdTe в Hg [50]:  
○ — метод разделения фаз; ● — метод «точки росы».



ликвидуса тройной системы Cd — Hg — Te вблизи Hg (рис. 131) [51].

Растворимость CdTe в Hg исследована методом разделения фаз после насыщения [50]. Количество растворенного вещества определяли химическим анализом насыщенного ртутного раствора или взвешиванием монокристаллического слитка CdTe до и после его растворения в Hg.

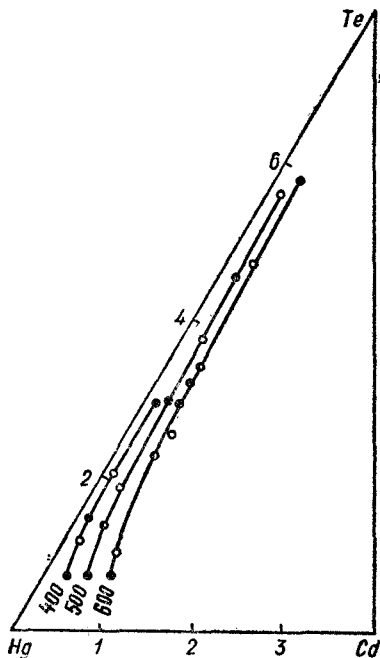


Рис. 131. Часть поверхности ликвидуса системы Cd — Hg — Te вблизи Hg [51]:

● — метод фильтрации; ○ — дифференциально-термический анализ; ○ — метод визуального наблюдения за началом кристаллизации.

Время, необходимое для насыщения Hg теллуридом кадмия при 600° С, составляет 6 ч, а при 350° С — 24 ч.

Изотермы поверхности ликвидуса в системе Cd — Hg — Te определены с помощью метода фильтрации [51]. Образцы  $Cd_xHg_{1-x}Te$  выдерживали в жидкой ртути в течение времени, достаточного для установления динамического равновесия (10—12 ч при 400° С). Затем расплав сливали и химическим анализом определяли в нем содержание Cd и Te. Полученные результаты проверяли методом дифференциально-термического анализа и путем визуального наблюдения за появлением первых кристаллов на поверхности расплава при охлаждении.

## Система CdTe — HgTe

Диаграмма состояния (рис. 132) принадлежит к типу I по классификации Розебома [439]. С помощью микроскопического и рентгенофазового анализов, а также метода «затравок» (ускорение превращения белого олова в серое) установлено, что сплавы теллуридов кадмия и ртути представляют собой твердые растворы [111] сфалеритной структуры с близкими периодами идентичности [328]. Зависимость параметра решетки, определенная с точностью 0,0005 Å, от состава в системе CdTe — HgTe незначительно отклоняется от закона Вегарда (не выше 0,002 Å) [490].

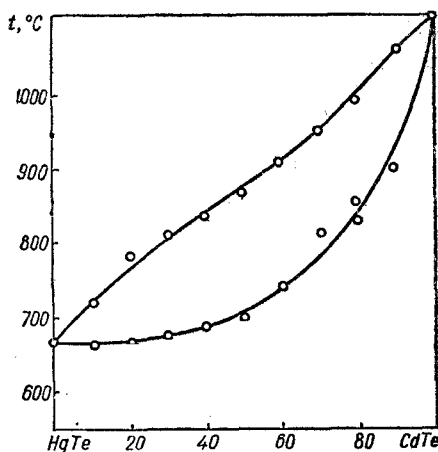


Рис. 132. Диаграмма состояния системы CdTe — HgTe [439].

Термодинамически рассчитаны линии ликвидуса и солидуса [22] (твердые растворы приняты идеальными) и с помощью метода «точки росы» построена [50] часть поверхности ликвидуса тройной системы CdTe — HgTe — Hg (рис. 133). Расстояние между кривыми ликвидуса и солидуса в средней части диаграммы состояния превышает 100° С, что создает определенные трудности при выращивании однородных монокристаллов. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава имеет линейный характер [147, 179].

Значительные расхождения между температурными эффектами ликвидуса и солидуса [22, 114, 343, 439, 447] объясняются [447] весьма существенной зависимостью исследуемых температурных эффектов, и особенно солидуса, от давления паров ртути.

Для получения монокристаллов использовали метод Бриджмена [176] и вертикальную [366] или горизонтальную зонную перекристаллизацию [207]. Высокому качеству и однородности кристаллов твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  пре-

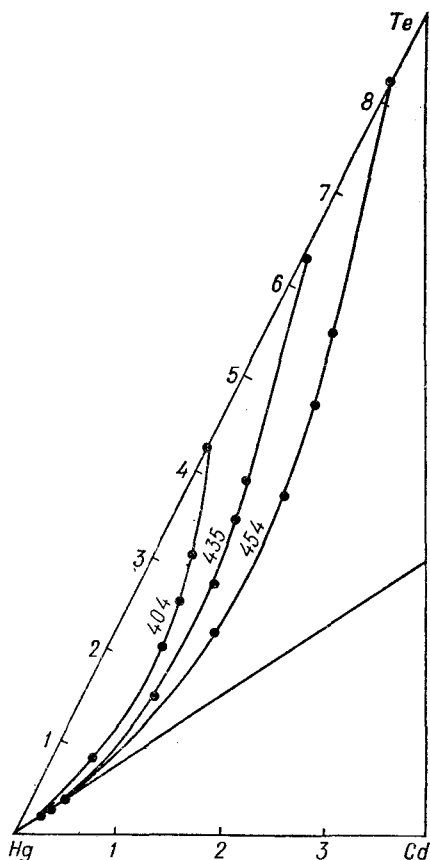


Рис. 133. Часть поверхности ликвидуса в системе Cd — Te — Hg вблизи Hg [50].

пятствует большой коэффициент сегрегации HgTe в CdTe, а также избыток теллура в расплаве вследствие большой летучести ртути. С целью получения более однородных кристаллов монокристаллы выращивали с использованием ультразвукового поля определенной интенсивности [139].

### Система CdTe — AlSb

Диаграмма состояния (рис. 134) принадлежит к типу III по классификации Розебома [184]. В системе во всей области концентраций существуют твердые растворы. Однако на кривых нагревания и охлаждения при температуре, близкой к 450°С, обнаружены эффекты, которые, возможно, соответствуют образованию антимонида кадмия, плавящегося при 456°С. Это предположение подтверждается данными рентгенофазового анализа.

При низких температурах обнаружена неравновесность твердых растворов [185]. Твердые растворы со стороны CdTe при больших скоростях кристаллизации имеют гексагональную структуру.

Гомогенные образцы получали путем высокотемпературного отжига с последующей закалкой

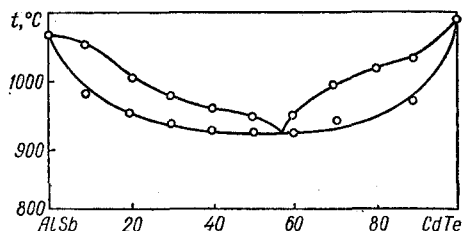


Рис. 134. Диаграмма состояния системы CdTe — AlSb [184].

кой или непосредственной закалкой от температур, близких к температуре кристаллизации [185].

Система исследована с помощью дифференциально-термического анализа [184].

### Система CdTe — Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

В системе получено соединение CdAl<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, которое кристаллизуется в тетрагональной решетке с параметрами  $a = 5,999 \text{ \AA}$  и  $c = 12,19 \text{ \AA}$  (6,095 Å). Рентгенографическая плотность его 5,099 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая 5,10 г/см<sup>3</sup> [379].

С целью получения CdAl<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> теллурид кадмия смешивали с эквивалентными количествами порошка алюминия и теллура, смесь прессовали в таблетки, помещали в корундовый тигель и отжигали 12—24 ч при 800°С [379].

### Система CdTe — Ga

Диаграмма состояния (рис. 135) эвтектического типа [127] с вырожденной эвтектикой, кристаллизующейся при 28°С. Взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии не обнаружено. Растворимость CdTe в жидком Ga, начиная с 650°С, резко возрастает, о чем свидетельствует изменение наклона кривой (рис. 136) [10].

С использованием метода математического планирования эксперимента построена поверхность ликвидуса тройной системы Cd — Ga — Te (рис. 137) [125]. В треугольнике CdTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> — Ga области первичной кристаллизации всех фаз построены качественно. Точное положение всех линий моновариантных равновесий не определено. В области CdTe — GaTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> по кривой  $e_2P_1$  изменяется состав жидкой фазы при

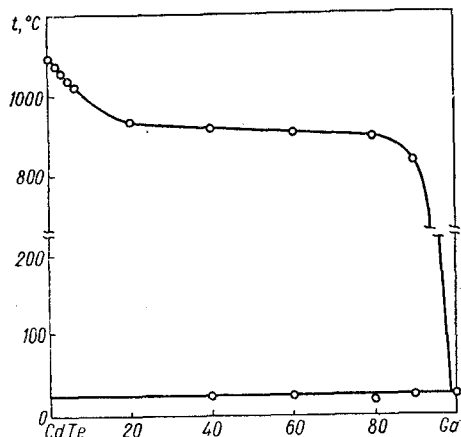


Рис. 135. Диаграмма состояния системы CdTe — Ga [127].

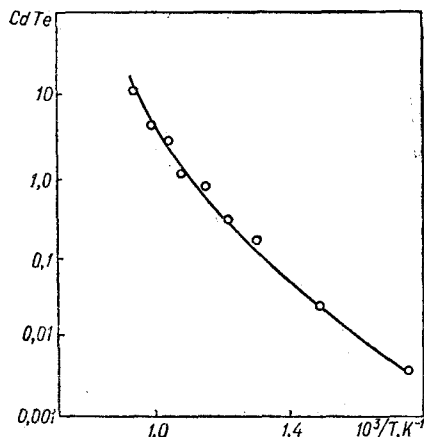
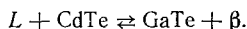


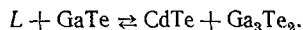
Рис. 136. Температурная зависимость растворимости CdTe в Ga [10].

кристаллизации двойной эвтектики CdTe + GaTe. По кривой  $p_1P$  изменяется состав жидкой фазы при трехфазной перитектической реакции  $L + CdTe \rightleftharpoons \beta$ . Точка  $P$  определяет состав жидкой фазы и температуру четырехфазной перитектической реакции:



По ломаной линии  $p_1PE$  изменяется состав жидкой фазы при кристаллизации двойных эвтектик с участием фаз, образующихся в квазибинарной системе CdTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> по перитектическим реакциям. В точке  $E$  кристаллизуется тройная эвтектика. В области CdTe — Ga — GaTe эвтектическая кривая  $e_2P_4$  разделяет поля первичной кристаллизации CdTe и GaTe. Точка  $p_4$  соответ-

ствует составу жидкой фазы, участвующей в четырехфазной перитектической реакции:



Ниже точки  $p_4$  эвтектическая кривая разделяет поля первичной кристаллизации CdTe и Ga<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>. Пунктиром показана область расслоения в жид-

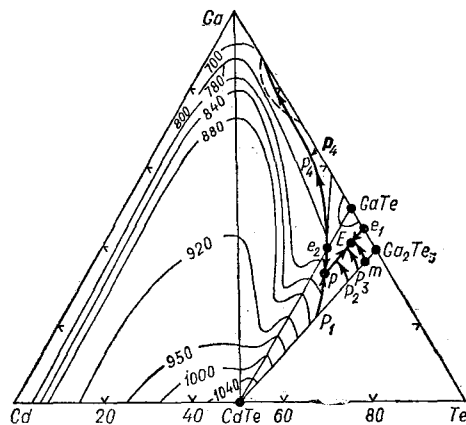


Рис. 137. Поверхность ликвидуса системы Cd — Ga — Te [125].

ком состоянии. Точками  $e_1$ ,  $p_2$  и  $p_3$  обозначены соответственно эвтектика в системе Ga — Te и перитектики в системе CdTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [127]. Для определения температурной зависимости растворимости CdTe в галлии твердый образец CdTe 3 ч выдерживали в контакте с расплавом Ga, что вполне достаточно для насыщения растворителя теллуридом кадмия при соответствующей температуре и энергичном перемешивании [10].

### Система CdTe — GaAs

Диаграмма состояния не построена. Установлено, что твердые растворы кристаллизуются в решетке типа сфалерита. Растворимость CdTe в GaAs, определенная с помощью микроструктурного анализа, составляет 5% [75]. Растворимость GaAs в CdTe не превышает 15% [90].

Образцы системы получали сплавлением стехиометрических количеств элементов в вакууме при 1250°С без дополнительного отжига [75].

### Система CdTe — GaSb

Диаграмма состояния (рис. 138) эвтектического типа [89] с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Эвтектика

содержит приблизительно 95% GaSb и кристаллизуется при 670° С. В системе с помощью микроструктурного анализа обнаружены две структурные составляющие: первичные кристаллы и мелкодисперсная смесь двух фаз, которая по своему характеру, очевидно, является эвтектической структурной составляющей [88, 89].

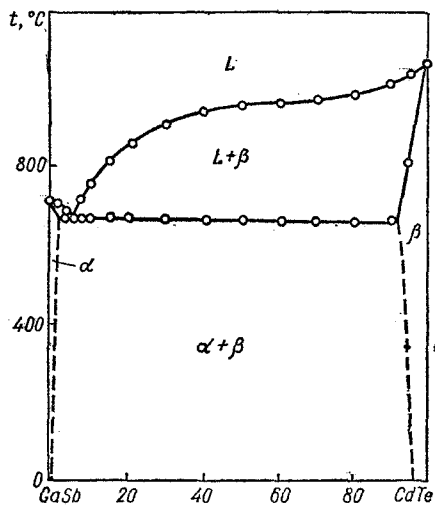


Рис. 138. Диаграмма состояния системы CdTe — GaSb [89].

Растворимость GaSb в CdTe, определенная с помощью микроструктурного и дифференциально-термического анализов, а также измерения микротвердости, не превышает 10% [88, 89]. Более высокая растворимость CdTe в GaSb (до 15%) [45] объясняется, по-видимому, неравномерностью исследуемых образцов.

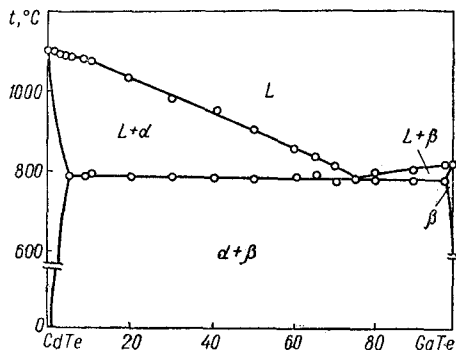


Рис. 139. Диаграмма состояния системы CdTe — GaTe [127].

## Система CdTe — GaTe

Диаграмма состояния (рис. 139) эвтектического типа [127]. Эвтектика содержит 25% CdTe и кристаллизуется при 785° С. Растворимость GaTe в CdTe при эвтектической температуре не превышает 4%.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [127]. Для определения растворимости в твердом состоянии со стороны CdTe закаленные от 1100° С сплавы, содержащие 2, 3, 4, 5, 8 и 10% GaTe, отжидали при 790° С в течение 300 ч.

## Система CdTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 140) эвтектического типа с перитектическими превращениями [128]. В системе по перитектической реакции при 810 ± 5° С образуется соединение CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. Сплавы, содержащие 73—77% Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и полу-

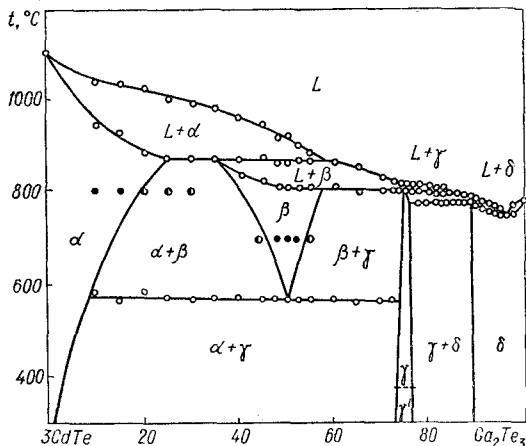


Рис. 140. Диаграмма состояния системы 3CdTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [128]:

○ — дифференциально-термический анализ; ●, ○ — рентгенофазовый анализ соответственно одно- и двухфазных образцов.

ченные при медленном охлаждении, имеют объемноцентрированную тетрагональную решетку с параметрами  $a = 8,56 \text{ \AA}$  и  $c = 48,24 \text{ \AA}$  [128]. Отжигом при 350° С в течение 250 ч получена вторая модификация CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> с тигаллатной структурой, характерной для соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ . Параметры ее решетки составляют  $a = 6,117 \text{ \AA}$  и  $c = 11,80 \text{ \AA}$  [128] ( $a = 6,081 \text{ \AA}$  и  $c = 11,79 \text{ \AA}$  [379]), рентгенографическая плотность 5,771 г/см<sup>3</sup> [379], пикнометрическая 5,63 г/см<sup>3</sup>.

Образование модификации тиагаллатного типа наблюдается при медленном охлаждении двухфазных сплавов, содержащих менее 73%  $Ga_2Te_3$ , и не обнаруживается в двухфазных сплавах с содержанием более 77%  $Ga_2Te_3$  [128].

В области 100—90%  $Ga_2Te_3$  образуется твердый раствор с плавным изменением параметра решетки от 5,90 до 5,953 Å. Предельный твердый раствор образуется по перитектической реакции при  $780 \pm 5^\circ C$ . Минимум на кривой ликвидуса соответствует сплаву с содержанием 96%  $Ga_2Te_3$ .

При  $870 \pm 10^\circ C$  по перитектической реакции образуется высокотемпературная  $\beta$ -фаза, область гомогенности которой при  $700^\circ C$  лежит в интервале 47—53%  $Ga_2Te_3$ .  $\beta$ -Фаза распадается по эвтектической реакции при  $570 \pm 5^\circ C$  [128].

Растворимость  $Ga_2Te_3$  в  $3CdTe$ , определенная с помощью изменения параметра решетки, составляет 42% при  $765^\circ C$ . Гомогенные твердые растворы при той же температуре со стороны  $Ga_2Te_3$  образуются в интервале концентраций 0—13%  $3CdTe$  и 17—28%  $3CdTe$  [488].

Система исследована с помощью методов физико-химического анализа [128]. Методика получения монокристаллических образцов  $CdGa_2Te_4$  из расплава, содержащего 87%  $Ga_2Te_3$ , разработана [126] на основании [128].

### Система $CdTe - In$

Диаграмма состояния (рис. 141) эвтектического типа [252]. Эвтектика вырождена и практически совпадает с температурой плавления  $In$  ( $156^\circ C$ ). Методом дифференциально-термического анализа взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии не обнаружено. Микроструктурными исследованиями установлено, что сплав, содержащий 1%  $In$ , двухфазен. Растворимость  $CdTe$  в  $In$ , начиная с  $500^\circ C$ , резко

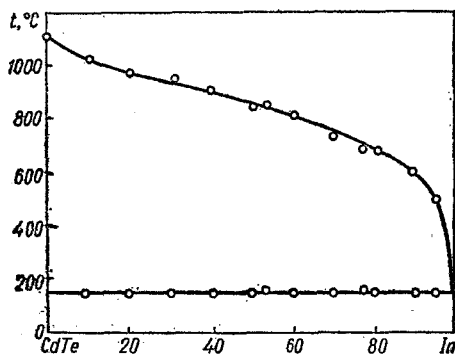


Рис. 141. Диаграмма состояния системы  $CdTe - In$  [252].

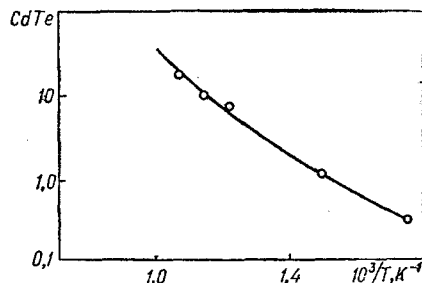


Рис. 142. Температурная зависимость растворимости  $CdTe$  в  $In$  [10].

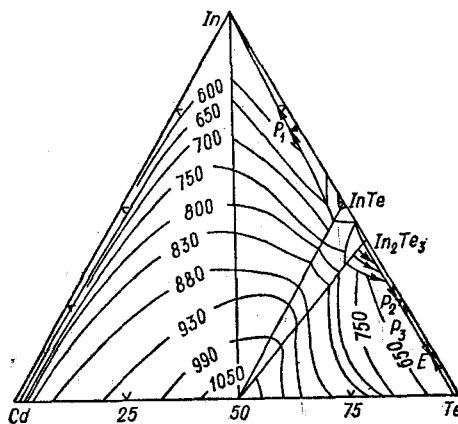


Рис. 143. Поверхность ликвидуса системы  $Cd - In - Te$  [141].

увеличивается, о чем свидетельствует изменение наклона кривой растворимости (рис. 142) [10].

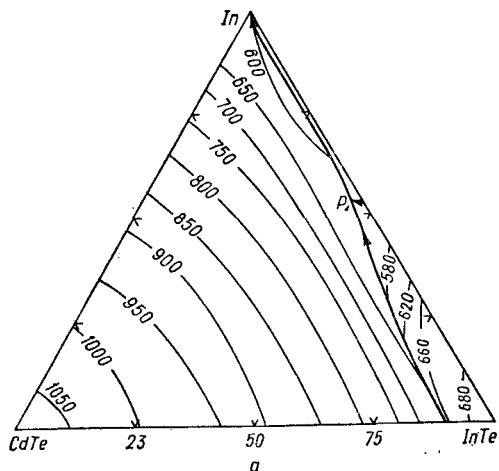
На основе экспериментальных данных с использованием метода математического планирования эксперимента построена [141] поверхность ликвидуса системы  $Cd - In - Te$  (рис. 143).

Поверхность ликвидуса тройной системы  $CdTe - In - InTe$  (рис. 144, а), являющейся частью системы  $Cd - In - Te$ , состоит из трех полей первичной кристаллизации:  $CdTe$ ,  $InTe$ ,  $In_2Te_3$  и области расслоения в жидком состоянии вблизи  $In$  [264]. Область первичной кристаллизации  $CdTe$  занимает основную часть исследованной поверхности ликвидуса.

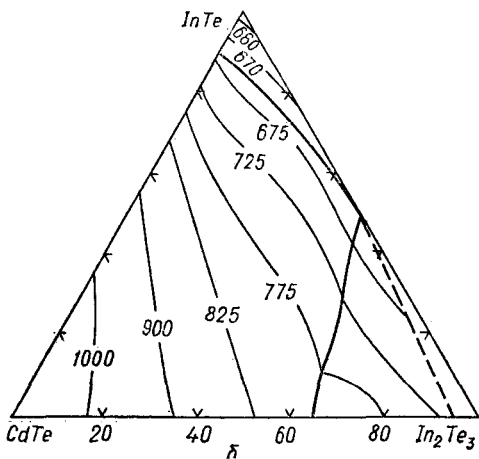
Поверхность ликвидуса системы  $CdTe - InTe - In_2Te_3$  (рис. 144, б), построенная с помощью дифференциально-термического анализа и метода математического планирования эксперимента, состоит в основном из трех полей первичной кристаллизации  $CdTe$ ,  $InTe$  и  $CdIn_2Te_4$  [142].

Поверхность ликвидуса системы  $CdTe - In_2Te_3 - Te$ , являющейся частью системы  $Cd -$

In — Te, состоит из восьми полей первичной кристаллизации фаз на основе CdTe,  $CdIn_2Te_4$ ,  $CdIn_8Te_{13}$ ,  $CdIn_{30}Te_{46}$ ,  $In_2Te_3$ ,  $In_3Te_5$ ,  $In_2Te_5$  и Te (рис. 144, а) [140]. Как и в системе CdTe — In — InTe, область первичной кристаллизации CdTe занимает основную часть поверхности ликвидуса. В области  $\delta - In_3Te_5 - P_1$  проте-

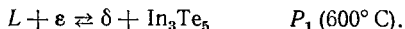


а



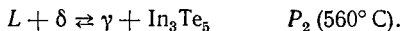
б

кает четырехфазная невариантная реакция (рис. 145, а):



В области  $\delta - In_3Te_5 - In_2Te_3$  кристаллизация сплавов заканчивается при  $600^\circ C$ . В области  $\delta - In_3Te_5 - P_1$  указанная реакция заканчивается исчезновением  $\varepsilon$ -фазы при избытке жидкой фазы, после чего происходит кристаллизация двойной эвтектики  $\delta + In_3Te_5$  в интервале  $600-560^\circ C$ .

При  $560^\circ C$  в области  $\gamma - \delta - In_3Te_5 - P_2$  происходит четырехфазная невариантная реакция (рис. 145, б):



После завершения реакции в области  $\gamma - In_3Te_5 - P_2$  при  $560-455^\circ C$  кристаллизуется двойная эвтектика  $\gamma + In_3Te_5$ . При составе

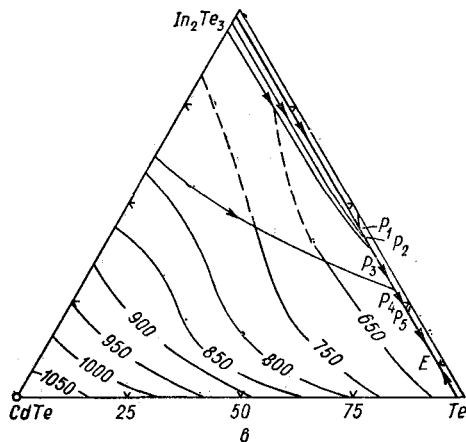
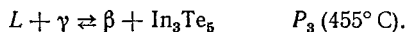
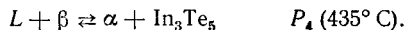


Рис. 144. Поверхности ликвидуса систем: а — CdTe — In — InTe [264]; б — CdTe — InTe —  $In_2Te_3$  [142]; в — CdTe —  $In_2Te_3$  — Te [140].

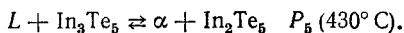
жидкости, отвечающей перитектической точке  $P_3$  (рис. 145, в), в области  $\beta - \gamma - In_3Te_5 - P_3$  протекает четырехфазная невариантная реакция:



В области  $\beta - \gamma - In_3Te_5$  кристаллизация сплавов заканчивается при  $455^\circ C$ , а в области  $\beta - In_3Te_5 - P_3$  с понижением температуры до  $435^\circ C$  из жидкости выделяется двойная эвтектика  $\beta + In_3Te_5$ . При достижении состава жидкости, отвечающего перитектической точке  $P_4$  (рис. 145, г), в области CdTe —  $\beta - In_3Te_5 - P_4$  происходит четырехфазная невариантная перитектическая реакция:



В области CdTe —  $In_3Te_5 - P_4$  указанная реакция заканчивается исчезновением  $\beta$ -фазы, после чего с понижением температуры до  $430^\circ C$  кристаллизуется двойная эвтектика  $\alpha + In_3Te_5$ . При  $430^\circ C$  в сплавах четырехугольника CdTe —  $In_3Te_5 - In_2Te_5 - P_5$  (рис. 145, д) протекает четырехфазная реакция:



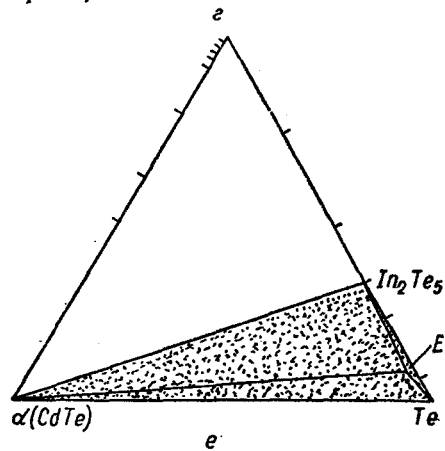
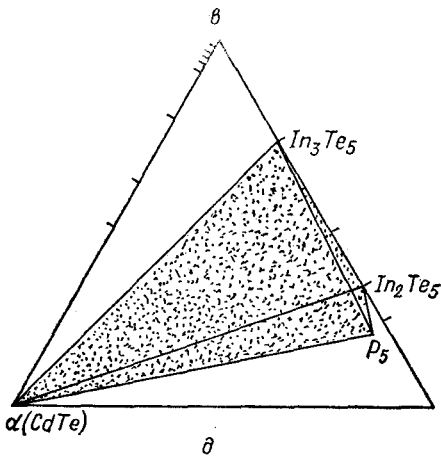
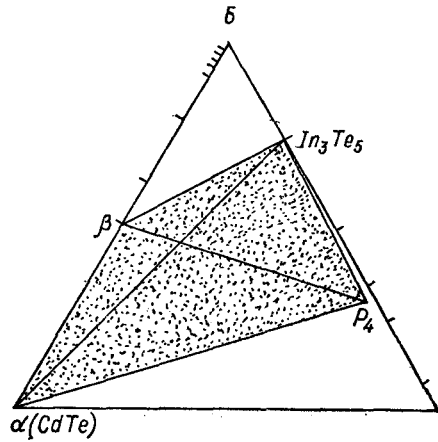
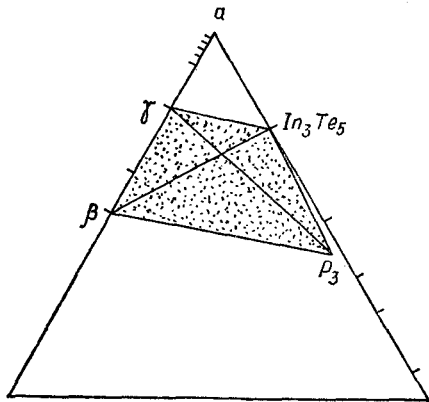
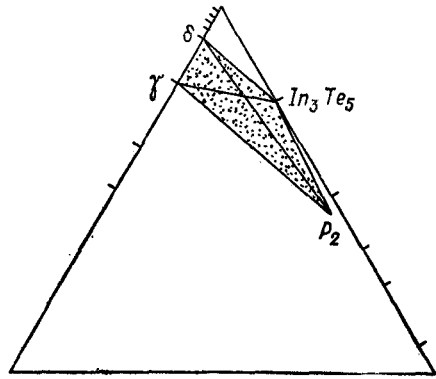
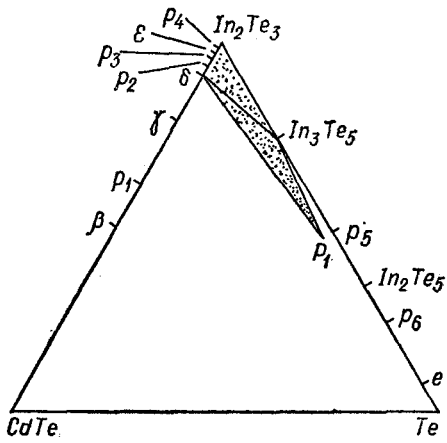
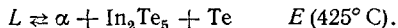


Рис. 145. Плоскости невариантных реакций в системе  $\text{CdTe} - \text{In}_2\text{Te}_3 - \text{Te}$  [140]:  
 $a - L + \varepsilon \rightleftharpoons \delta + \text{In}_3\text{Te}_5$ ;  $b - L + \delta \rightleftharpoons \gamma + \text{In}_3\text{Te}_5$ ;  $c - L + \gamma \rightleftharpoons \beta + \text{In}_3\text{Te}_5$ ;  $d - L + \beta \rightleftharpoons \alpha + \text{In}_3\text{Te}_5$ ;  $e - L + \text{In}_3\text{Te}_5 \rightleftharpoons \alpha + \text{In}_2\text{Te}_5$ ;  $e - L \rightleftharpoons \alpha + \text{In}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$ .

В области  $\text{CdTe} - \text{In}_3\text{Te}_5 - \text{In}_2\text{Te}_3$  кристаллизация сплавов завершается после окончания этой реакции. В области  $\text{CdTe} - \text{In}_2\text{Te}_3 - \text{P}_5$  при  $430-425^\circ\text{C}$  кристаллизуется двойная эвтектика  $\alpha + \text{In}_2\text{Te}_3$ .

Сплавы, заключенные в области  $\text{CdTe} - \text{In}_2\text{Te}_3 - \text{Te}$  (рис. 145, e), закристаллизуются с образованием тройной эвтектики по реакции:



Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализа, а также измерения микротвердости [252, 264]. С целью изучения температурной зависимости растворимости CdTe в In твердый образец CdTe находился 3 ч в расплаве индия при соответствующей температуре и энергичном перемешивании [10].

### Система CdTe — InP

Диаграмма состояния (рис. 146) эвтектического типа [82]. Эвтектика содержит 50% InP и кристаллизуется при  $410 \pm 10^\circ\text{C}$ . В системе

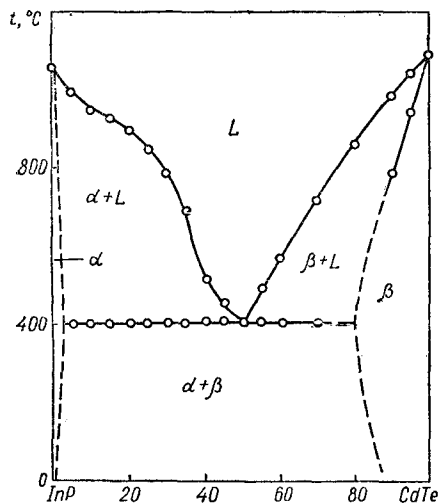


Рис. 146. Диаграмма состояния системы CdTe — InP [82].

применяются две структурные составляющие — первичные кристаллы и мелкодисперсная смесь двух фаз, которая, очевидно, является эвтектикой. Растворимость на основе InP невысокая (3%), со стороны CdTe — более значительная (20—25%).

Температура эвтектического превращения очень низкая по сравнению с температурами плавления исходных компонентов. Природа этого

явления не выяснена, поэтому диаграммы подобного типа представляют теоретический интерес [82].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализа [81—83].

### Система CdTe — InAs

Диаграмма состояния (рис. 147) эвтектического типа [222]. Эвтектика содержит  $33 \pm 2\%$  CdTe и кристаллизуется при  $874 \pm 3^\circ\text{C}$  [20, 21, 38, 222] ( $870^\circ\text{C}$  [471]). В системе наблюдается широкая область твердых растворов на основе InAs, достигающая 30% CdTe при эвтектической температуре [20, 21, 71, 161]. Растворимость InAs в CdTe при той же температуре не превышает 5% [21].

Температурная зависимость растворимости CdTe в InAs в интервале  $780-874^\circ\text{C}$  удовлетворительно описывается следующим уравнением [21]:

$$\ln x_{\text{CdTe}} = -13,08 \cdot 10^3/T + 9,02.$$

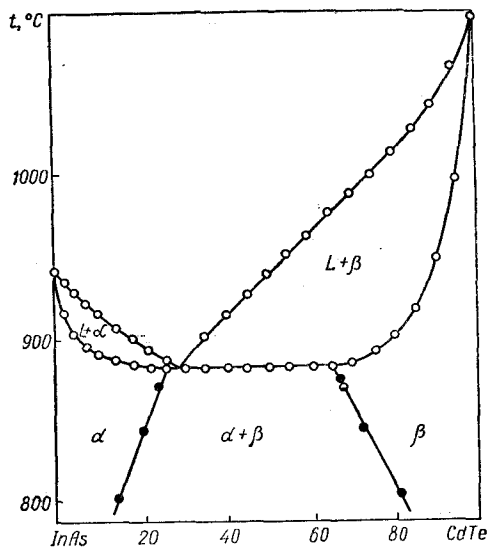


Рис. 147. Диаграмма состояния системы CdTe — InAs [222].

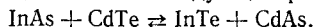
○ — дифференциально-термический анализ; ● — рентгенофазовый анализ; ⊙ — измерение микротвердости.

Построены [84] изотермы растворимости со стороны InAs в квазитройной системе InAs — Cd — Te (рис. 148) и определена [38] растворимость CdTe в InAs, насыщенном индием (табл. 22).

При невысоких концентрациях (0—1%) CdTe входит в матрицу кристалла твердых растворов



преимущественно в виде комплексов InTe и CdAs, образующихся в результате взаимодействия исходных соединений по следующей реакции:



Таким образом, при небольших концентрациях CdTe система не является квазибинарной; она переходит в область InTe — InAs — CdAs.

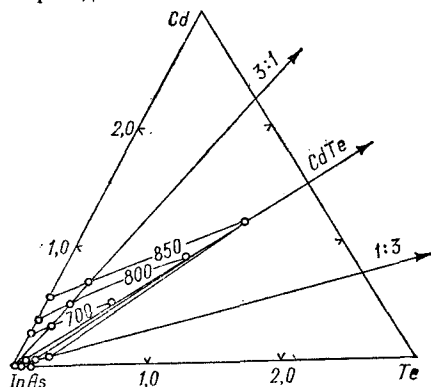


Рис. 148. Изотермы растворимости в системе Cd — Te — InAs [84].

Коэффициент распределения CdTe в твердых растворах CdTe — InAs, полученных методом Бриджмена, равен 0,25 [151].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и эмиссионного спектрального анализов, а также измерения микротвердости [20, 21, 38, 222].

Таблица 22. Растворимость CdTe в InAs, насыщенном индием

$x_{\text{CdTe}}$ , %	$t$ , °C	$x_{\text{CdTe}}$ , %	$t$ , °C
1,47	400	7,90	550
2,75	450	13,50	600
4,30	500	16,00	650

Растворимость CdTe в InAs изучена [84] методами микроструктурного и локального микрорентгено-спектрального анализов, а также измерением микротвердости образцов, прошедших длительную термическую обработку (700, 800, 850° C в течение 1400, 1050 и 700 ч соответственно).

### Система CdTe — InSb

Диаграмма состояния (рис. 149) эвтектического типа [221]. Эвтектика содержит  $6 \pm 1\%$  CdTe и кристаллизуется при  $510 \pm 1^\circ \text{C}$ . Со

стороны InSb твердые растворы существуют до 5% CdTe [104, 150, 221, 308—310]. Растворимость InSb в CdTe при 730° C составляет 3%, а при эвтектической температуре — 6% InSb [274]. Коэффициент распределения CdTe в твердых растворах системы, полученных методом Бриджмена, равен 0,3 [151].

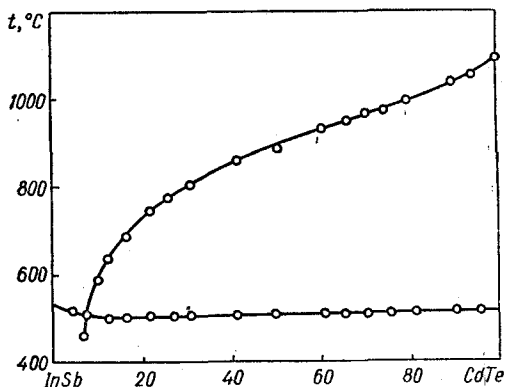


Рис. 149. Диаграмма состояния системы CdTe — InSb [221].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [104, 150, 221, 274, 308—310]. С целью достижения равновесия сплавы предварительно отжигали при 510° C в течение 350 ч [221].

### Система CdTe — InTe

Диаграмма состояния (рис. 150) эвтектического типа [264]. Эвтектика содержит 10% CdTe и кристаллизуется при 655° C. Растворимость CdTe в InTe при эвтектической температуре составляет 5—6%, а максимальная растворимость InTe в CdTe — 5%. Параметр кубической границентрированной решетки твердого раствора на основе CdTe линейно уменьшается от 6,478 Å для чистого CdTe до 6,466 Å для сплава, содержащего 5% InTe.

Соединение  $\text{CdInTe}_2$  [119] (решетка тетрагональная с параметрами  $a = 12,612 \text{ Å}$  и  $c = 7,434 \text{ Å}$ , плотность 5,54 г/см<sup>3</sup>, ширина запрещенной зоны 1,1 эВ) не обнаружено [264].

Образцы системы синтезировали прямым сплавлением исходных компонентов при температурах, на 50° C превышающих предполагаемые температуры ликвидуса. Полученные сплавы отжигали при 350—500° C на протяжении 300—500 ч и исследовали методами физико-химического анализа [264].

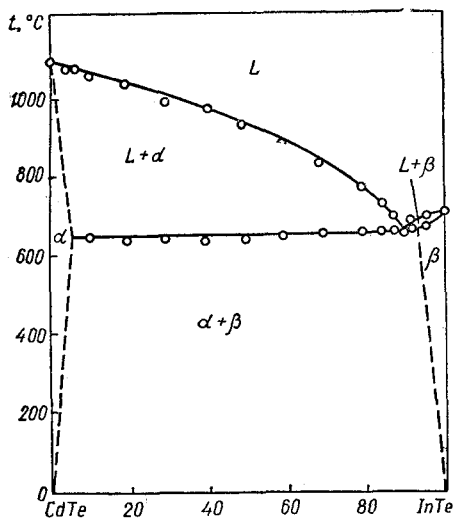


Рис. 150. Диаграмма состояния системы CdTe — InTe [264].

### Система CdTe — In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 151) перитектического типа [481]. В системе образуются следующие фазы:  $\beta$  (CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>) при 785°С и 50% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>;  $\gamma$  (CdIn<sub>8</sub>Te<sub>13</sub>) при 702°С и 80% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>;  $\delta$  (CdIn<sub>30</sub>Te<sub>46</sub>) при 695°С и 94% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и  $\varepsilon$  (твердый раствор на основе In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>).

Соединение CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки  $a = 6,192$  Å и  $c = 12,38$  Å и рентгенографической плотностью 5,924 г/см<sup>3</sup> (пикнометрическая плотность 5,88 г/см<sup>3</sup>) [379]. Соединение CdIn<sub>8</sub>Te<sub>13</sub> имеет кубическую структуру халькопирита

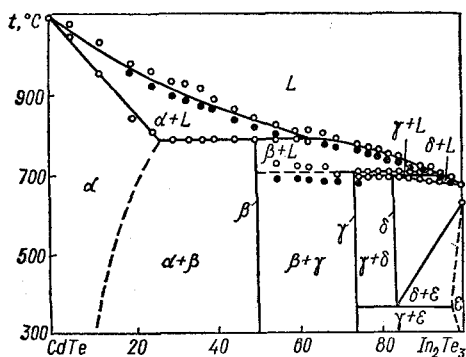


Рис. 151. Диаграмма состояния системы CdTe — In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [481]:

○ — нагревание; ● — охлаждение.

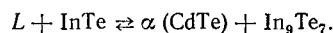
[481], параметр решетки которого скачкообразно изменяется от 6,197 до 6,180 Å. Соединение CdIn<sub>30</sub>Te<sub>46</sub> кристаллизуется в кубической структуре типа халькопирита. Параметр решетки скачкообразно изменяется от 6,180 до 6,172 Å.  $\varepsilon$ -Фаза имеет структуру типа цинковой обманки с вакантными местами в подрешетке металла и параметром  $a = 18,40 \pm 0,04$  Å. В области 550—600°С  $\varepsilon$ -фаза переходит в  $\varepsilon'$ -фазу с размером элементарной ячейки 6,165 Å [481]. При 665°С растворимость In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в 3CdTe составляет 50%, а растворимость 3CdTe в In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> — 28% [489]. Растворимость CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> в CdTe при 785°С достигает 25% [481].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [481]. Монокристаллические образцы соединений CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, CdIn<sub>8</sub>Te<sub>13</sub> и CdIn<sub>30</sub>Te<sub>46</sub> получали методами зонной перекристаллизации и зонного выравнивания [420]. Для выделения из раствора соединения CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> жидкую фазу обогащали теллуридом индия до 63% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [413].

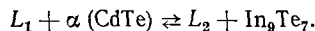
Образцы системы готовили сплавлением из элементарных веществ и для рентгеновских исследований закачивали в воде, а для дифференциально-термического анализа измельчали и отжигали в течение 24 ч при температурах ниже перитектических превращений [481].

### Система CdTe — In<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>

Система является неквазибинарным разрезом (рис. 152) тройной системы Cd — In — Te [264]. В области 580—450°С кристаллизуется двойная эвтектика, а при 450°С в системе происходит невариантная перитектическая реакция:



Ниже 450°С продолжается кристаллизация двойной эвтектики  $\alpha + \text{In}_9\text{Te}_7$ , а при 420°С протекает невариантная монотектическая реакция:



Образцы системы CdTe — In<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> синтезировали аналогично образцам системы CdTe — InTe [264].

### Система CdTe — In<sub>9</sub>Te<sub>7</sub>

Система является неквазибинарным разрезом (рис. 153) тройной системы Cd — In — Te, пересекающим поля первичной кристаллизации твердых растворов на основе CdTe и InTe [264]. Кристаллизация эвтектики  $\alpha (\text{CdTe}) + \text{InTe}$  происходит в интервале 620—450°С. При 450°С в системе протекает четырехфазная невариантная

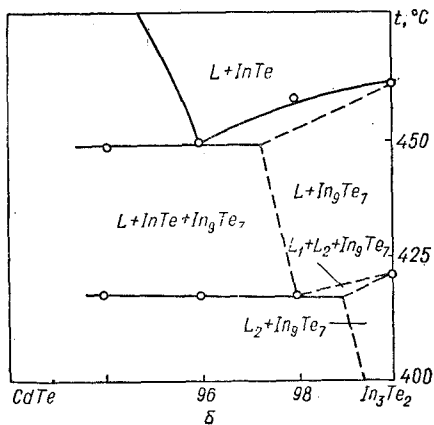
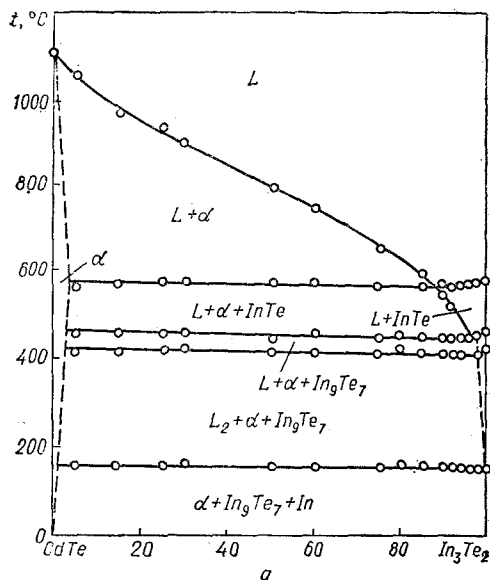


Рис. 152. Политермическое сечение (а) и часть политермического сечения (б) CdTe —  $\text{In}_3\text{Te}_2$  [264].

ная перитектическая реакция, после чего выкристаллизовывается эвтектика  $\alpha$  (CdTe) +  $\text{In}_9\text{Te}_7$ .

### Система CdTe — Tl

Диаграмма состояния (рис. 154) эвтектического типа [305]. Эвтектика содержит 0,5% CdTe и кристаллизуется при 300° С. Система характеризуется узкой областью несмешиваемости в жидком состоянии с монотектической горизон-

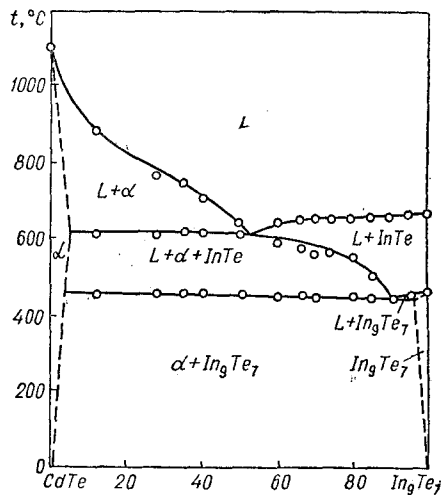


Рис. 153. Политермическое сечение CdTe —  $\text{In}_9\text{Te}_7$  [264].

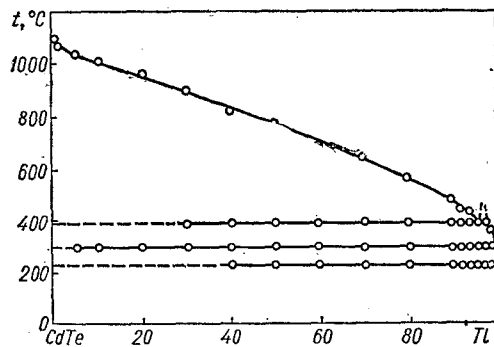


Рис. 154. Диаграмма состояния системы CdTe — Tl [305].

талью при 390° С. Тепловой эффект при 230° С обусловлен твердофазным превращением  $\alpha$ -Tl →  $\beta$ -Tl.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [305].

### Система CdTe — TlTe

Диаграмма состояния не построена. В системе синтезировано соединение  $\text{CdTlTe}_2$ , которое кристаллизуется в тригональной элементарной ячейке с параметрами  $a = 3,890 \text{ \AA}$  и  $c = 7,220 \text{ \AA}$  [121] (тетрагональной решетке с параметрами  $a = 12,669 \text{ \AA}$  и  $c = 6,528 \text{ \AA}$  [119]).

Рентгенографическая и пикнометрическая плотности  $\text{CdTe}$  равны соответственно 6,28 и 6,29 г/см<sup>3</sup> [119]. Ширина запрещенной зоны, вычисленная по высокотемпературному наклону электропроводности и коэффициенту Холла, равна 0,18 эВ [121].

### Система $\text{CdTe} - \text{Te}_2\text{Te}_3$

Методом газотранспортных реакций в системе получено соединение  $\text{CdTe}_2\text{Te}_4$  с параметрами решетки  $a = 5,61 \text{ \AA}$  и  $c = 10,60 \text{ \AA}$  [208]. Ширина запрещенной зоны его 0,34 эВ.

### Система $\text{CdTe} - \text{Ge}$

Диаграмма состояния (рис. 155) эвтектического типа [256]. В системе наблюдается широкая область расслоения от 7 до 93% Ge. Рентгенофазовым и микроструктурным анализом в системе обнаружены четыре фазы:  $\text{CdTe}$ ,  $\text{GeTe}$ ,  $\text{Ge}$  и  $\text{Cd}$ , что объясняется [256] неравновесностью сплавов.

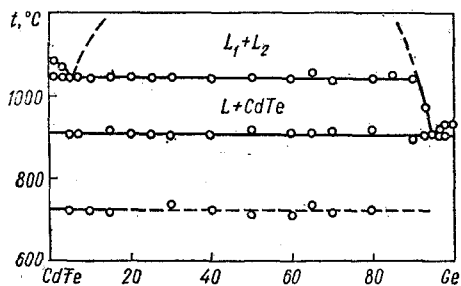


Рис. 155. Диаграмма состояния системы  $\text{CdTe} - \text{Ge}$  [256].

Моноэвтектическое превращение  $L_1 \rightarrow L_2 + \text{CdTe}$  происходит при 1050°С. Стабильность температуры этого превращения свидетельствует о квазибинарности системы  $\text{CdTe} - \text{Ge}$ . Нонвариантное эвтектическое равновесие  $L \rightleftharpoons \text{Ge} + \text{CdTe}$  отвечает 97% Ge и 908°С. Термические эффекты вблизи 720°С отвечают плавлению  $\text{GeTe}$ , который образуется в результате расслоения расплава  $\text{Cd} - \text{Ge} - \text{Te}$ . Плохая смешиваемость жидких  $\text{Cd}$  и  $\text{Ge}$  ведет к образованию расплава  $\text{Ge} - \text{Te}$ , из которого при охлаждении кристаллизуется  $\text{GeTe}$  [256], что подтверждается двухфазностью сплавов, лежащих правее области расслоения.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии при температурах, близких к точкам плавления  $\text{CdTe}$  и  $\text{Ge}$ , незначительна (менее 1%) [256].

Температурная зависимость растворимости  $\text{Ge}$  в  $\text{CdTe}$ , исследованная с помощью радиоактивных изотопов [253], при  $\rho_{\text{Cd,max}}$  и условном

$\rho_{\text{Cd,min}}$  (рис. 156) характеризуется ретроградностью. Максимум растворимости  $\text{Ge}$  ( $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) при  $\rho_{\text{Cd,min}}$  находится при 680°С;

при  $\rho_{\text{Cd,max}}$  наибольшее значение растворимости ( $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) отвечает приблизительно 900°С.

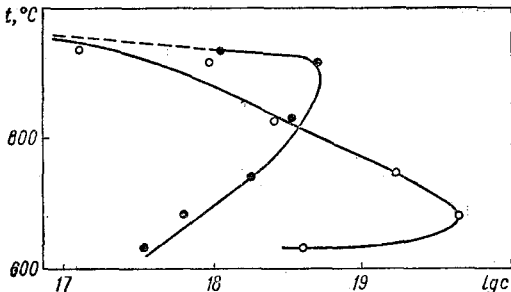


Рис. 156. Температурная зависимость растворимости  $\text{Ge}$  в  $\text{CdTe}$  [253]:

● —  $\rho_{\text{Cd,max}}$ ; ○ —  $\rho_{\text{Cd,min}}$ .

В координатах  $\lg c - 1/T$  значение растворимости  $\text{Ge}$  ( $\text{см}^{-3}$ ) в  $\text{CdTe}$  при  $\rho_{\text{Cd,max}}$  до максимального значения  $c_{\text{Ge}}$  описывается следующим выражением:

$$c_{\text{Ge}} = 1,48 \cdot 10^{23} \exp \frac{E}{kT},$$

где  $E$  — энергия активации, равная —1,00 эВ.

Система исследована с помощью дифференциально-термического рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [256].

### Система $\text{CdTe} - \text{GeTe}$

Результаты исследования системы противоречивы. Выделить более достоверный не представляется возможным. По данным [437], диаграмма состояния перитектического типа (перитектика при 724°С). В системе обнаружены две области твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ , прилегающих к  $\text{GeTe}$  и ограниченных составом  $\text{CdGe}_9\text{Te}_{10}$  (рис. 157, а). Область  $\beta$  соответствует твердым растворам на основе низкотемпературной модификации  $\text{GeTe}$  с ромбоэдрической структурой, а область  $\alpha$  отвечает высокотемпературным твердым растворам на основе  $\text{GeTe}$  с кубической структурой. Фазовый переход структур ромбоэдрическая — кубическая осуществляется при 400°С для чистого  $\text{GeTe}$  и при 350°С для сплава  $\text{CdGe}_9\text{Te}_{10}$ , ограничивающего область твердых растворов.

Согласно [85—87], система принадлежит к эвтектическому типу (рис. 157, б). Эвтектика

## Система CdTe — Sn

Диаграмма состояния (рис. 158) эвтектического типа [254]. Эвтектика вырождена, содержит 99,995% Sn и кристаллизуется при 232° С [475]. Взаимная растворимость компонентов незначительна и поэтому не зафиксирована методом дифференциально-термического анализа [254, 475].

При относительно низких температурах (700—750° С) олово внедряется преимущественно в вакансии кадмия, а при высоких (850—

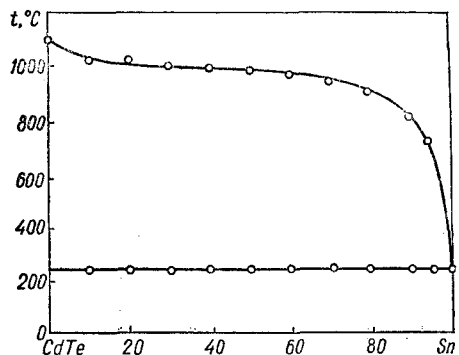
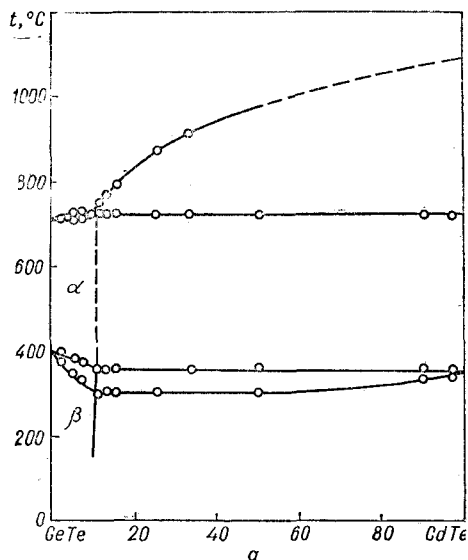


Рис. 158. Диаграмма состояния системы CdTe — Sn [254].

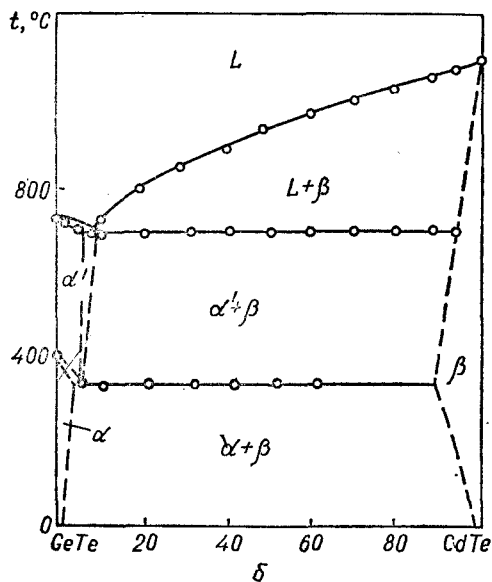


Рис. 157. Диаграмма состояния системы CdTe — GeTe:  
а — [437]; б — [86].

кристаллизуется при 700° С. Взаимная растворимость CdTe и GeTe не превышает 5% [85, 87].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [85—87], а также с помощью радиокристаллографии [437].

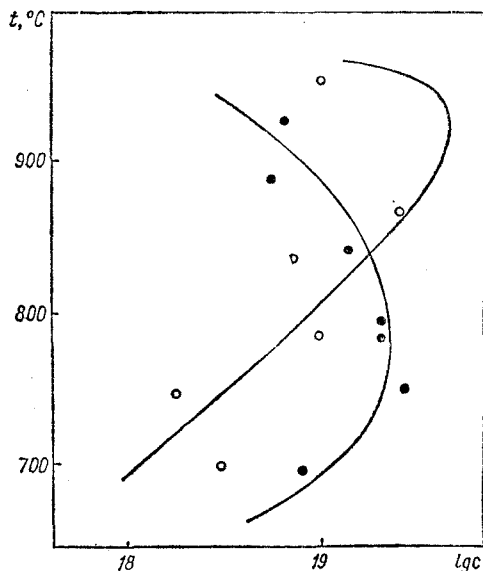


Рис. 159. Температурная зависимость растворимости Sn в CdTe [255]:  
○ —  $p_{Cd_{max}}$ ; ● —  $p_{Cd_{min}}$

925° С) — оно занимает вакансии теллура. Амфотерный характер поведения Sn в CdTe приводит к сложной температурной зависимости растворимости при максимальном и минимальном давлении паров кадмия (рис. 159) [255]. Кривые температурной зависимости растворимости Sn в CdTe носят ретроградный характер. Максимальная растворимость Sn в теллуровой подрешетке ( $p_{Cd_{max}}$ ) находится при 925° С, а в кадмиевой подрешетке ( $p_{Cd_{min}}$ ) — при 775° С.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [254, 475]. Растворимость Sn в CdTe изучали с помощью радиоактивных изотопов [255]. Олово внедрялось в CdTe диффузией из газовой фазы при однозонном изотермическом отжиге. Давление паров кадмия регулировали изменением навески Cd в ампуле.

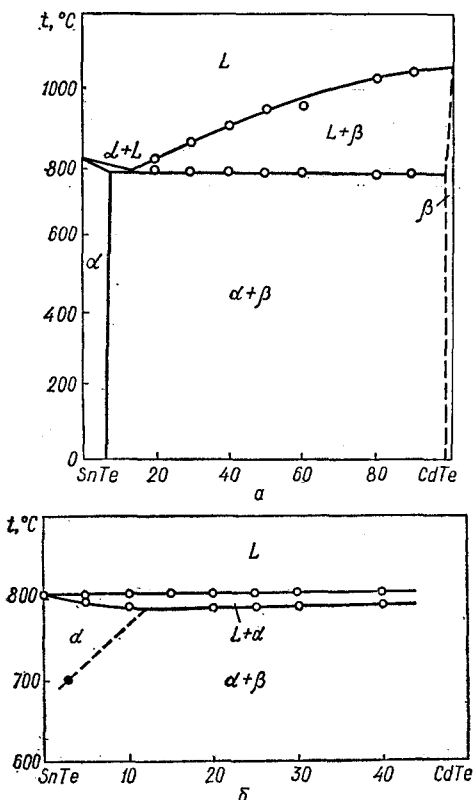


Рис. 160. Диаграмма состояния (а) [224] и часть диаграммы состояния вблизи SnTe (б) [444] системы CdTe — SnTe:

○ — дифференциально-термический анализ;  
● — рентгенофазовый анализ.

## Система CdTe — SnTe

Диаграмма состояния (рис. 160) эвтектического типа [224]. Эвтектика содержит 12% CdTe и кристаллизуется при 780° С [224] (784° С [444]). В области твердых растворов на основе SnTe с увеличением содержания CdTe период идентичности решетки (структура типа NaCl) уменьшается в соответствии с законом Вегарда:

$$a = (6,3076 - 0,136x) \pm 0,0005 \text{ \AA},$$

где  $x$  — мольная доля CdTe [291].

Максимальная растворимость CdTe в SnTe при 760° С составляет 8% [291], растворимость SnTe в CdTe незначительна и не превышает 1% [224].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [224, 444].

## Система CdTe — Pb

Диаграмма состояния (рис. 161) эвтектического типа [475]. Эвтектика вырождена, содержит 99,94% Pb и кристаллизуется при 327° С. Методом рентгенофазового анализа в системе взаимной растворимости компонентов не обнаружено.

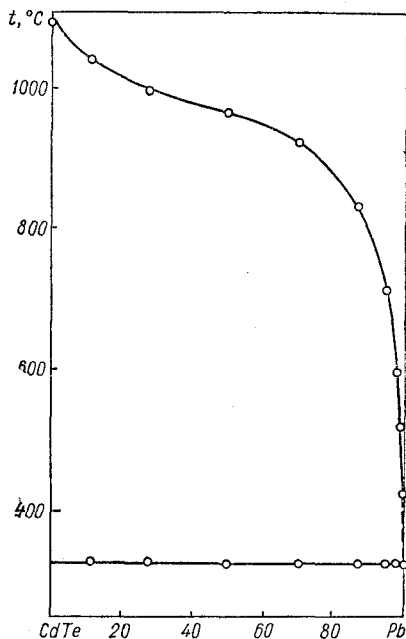


Рис. 161. Диаграмма состояния системы CdTe — Pb [475].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [475].

### Система CdTe — PbTe

Диаграмма состояния (рис. 162, а) эвтектического типа [385]. Эвтектика содержит 40% CdTe и кристаллизуется при 840° С [385] ( $866 \pm 2^\circ$  С [444]). Со стороны PbTe имеется широкая область твердых растворов. Ширина их, определенная с помощью дифференциально-термического анализа, превышает 30% CdTe [385] (20% [358]) при эвтектической температуре. Со стороны CdTe растворимость значительно меньше [385].

С помощью дифференциально-термического анализа и рентгенографии построена [444] часть диаграммы состояния системы CdTe — PbTe до 25% CdTe (рис. 162, б). Растворимость CdTe

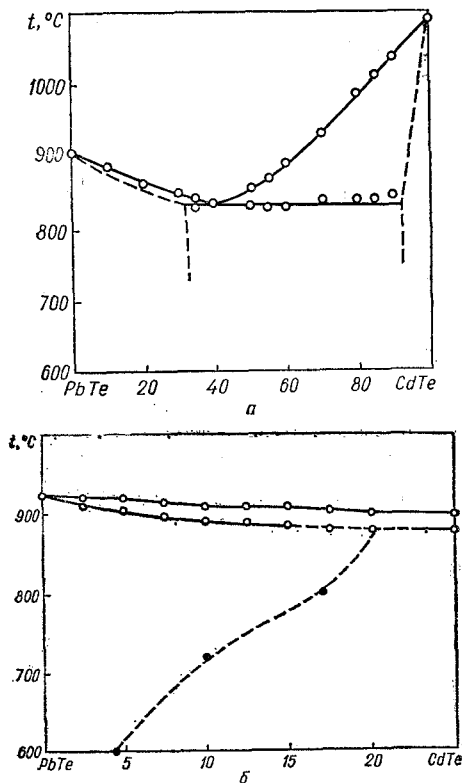


Рис. 162. Диаграмма состояния (а) [385] и часть диаграммы состояния вблизи PbTe (б) [444] системы CdTe — PbTe:

○ — дифференциально-термический анализ;  
● — рентгенофазовый анализ.

в PbTe, определенная рентгенофазовым анализом, при 250, 630, 720 и 800° С составляет соответственно 3; 4,6; 10 и 17% [358, 418, 444]. Параметр решетки полученных твердых растворов в зависимости от состава изменяется согласно закону Вегарда:

$$a = 6,459 - 0,30x,$$

где  $x$  — мольная доля CdTe в твердом растворе.

Система исследована с помощью методов физико-химического анализа [385]. Линия солидуса определена [358] по концентрации CdTe в начальных участках охлажденного кристалла, полученного по методу Бриджмена. При содержании в расплаве 3; 6 и 15% CdTe после кристаллизации в начальной части кристалла содержится соответственно 2,7; 4,5 и 10% CdTe. Полученная линия солидуса завышена, поскольку не учтены эффективный коэффициент диффузии примеси в растворе и возможность захвата CdTe растущим кристаллом.

### Система CdTe — As

Диаграмма состояния (рис. 163) эвтектического типа [246]. Эвтектика содержит 6% CdTe и кристаллизуется при 770° С.

Поскольку в системе Cd — As — Te квазибинарными разрезами являются системы CdTe —

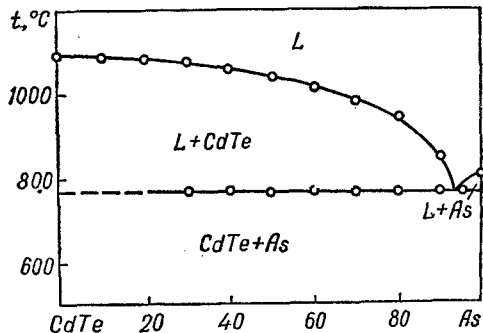
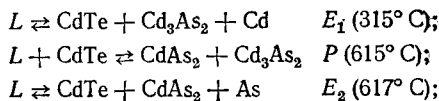
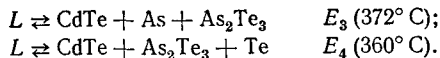


Рис. 163. Диаграмма состояния системы CdTe — As [246].

$Cd_3As_2$ , CdTe —  $Cd_3As_2$ , CdTe — As и CdTe —  $As_2Te_3$ , то поверхность ликвидуса указанной системы триангулируется на пять вторичных систем (рис. 164) [246]. Кристаллизация сплавов в каждой из них заканчивается в инвариантных точках:





Сплавы системы синтезировали из бинарных соединений и из простых веществ. При синтезе из простых веществ температуру повышали до  $600^\circ \text{C}$  и выдерживали в течение 12 ч, далее температуру поднимали до  $1150^\circ \text{C}$  (скорость  $100^\circ \text{C}/\text{ч}$ ) и 2 ч отжигали образцы при этой тем-

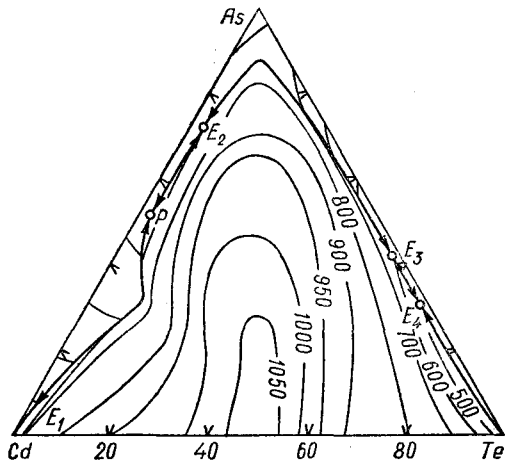


Рис. 164. Поверхность ликвидуса системы Cd — As — Te [246].

пературе. После этого сплавы охлаждали до  $600^\circ \text{C}$  и отжигали еще 75 ч. Дополнительный отжиг проводили при  $250^\circ \text{C}$  в течение 240 ч. Полученные образцы исследовали с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [246].

### Система CdTe — As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 165) эвтектического типа [246]. Эвтектика содержит 5% CdTe и кристаллизуется при  $376 \pm 3^\circ \text{C}$ . Система является квазибинарным разрезом тройной системы Cd — As — Te.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости. Сплавы системы синтезировали так же, как и сплавы системы CdTe — As, но образцы отжигали 75 ч при  $350^\circ \text{C}$  [246].

### Система CdTe — Sb

Диаграмма состояния (рис. 166) эвтектического типа [474]. Эвтектика содержит 98,8% Sb и кристаллизуется при  $623^\circ \text{C}$ . При  $1049,5^\circ \text{C}$

в системе происходит монотектическое превращение. Область расслоения при этой температуре находится в интервале концентраций от  $18 \pm 2$  до  $58 \pm 2\%$  Sb. С помощью рентгенофазового анализа взаимной растворимости CdTe и Sb не обнаружено.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [474].

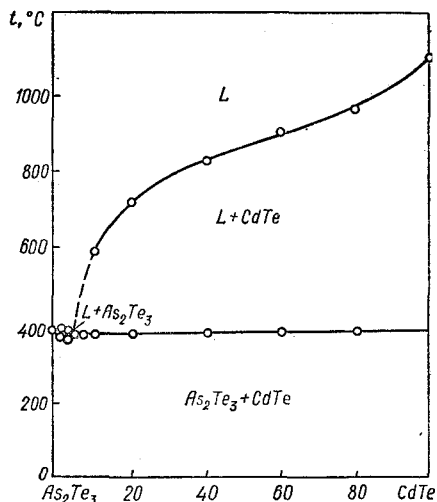


Рис. 165. Диаграмма состояния системы CdTe — As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [246].

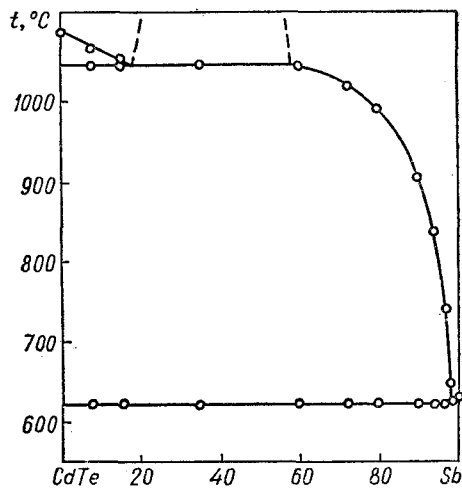


Рис. 166. Диаграмма состояния системы CdTe — Sb [474].



## Система CdTe — Bi

Диаграмма состояния (рис. 167) эвтектического типа [474]. Эвтектика содержит 99,992% Bi и кристаллизуется при 270,5° С. Система является квазибинарным разрезом тройной системы Cd — Bi — Te [445, 474]. В системе CdTe — Bi

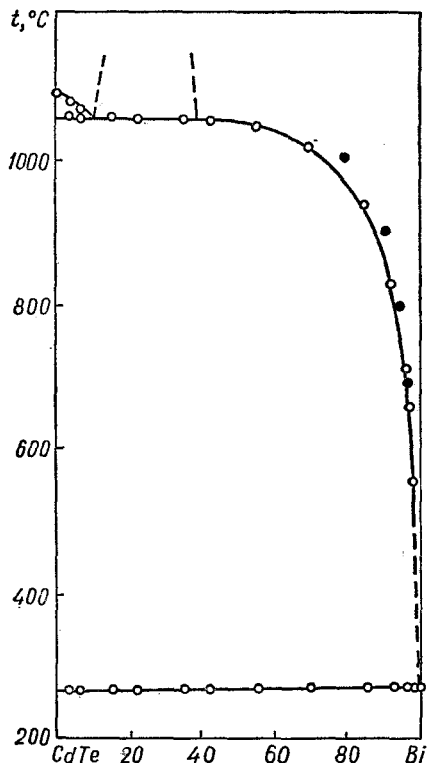


Рис. 167. Диаграмма состояния системы CdTe — Bi:

● — [445]; ○ — [474].

в области от  $10 \pm 2$  до  $39 \pm 5\%$  Bi протекает монотектическая реакция при температуре 1061° С. Взаимной растворимости исходных компонентов не обнаружено [474].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [474].

## Система CdTe — Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

В системе обнаружено соединение CdCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, конгруэнтно плавящееся при  $985 \pm 10$ ° С [129].

## Система CdTe — Mn

Полностью диаграмма состояния не построена. Часть диаграммы состояния (рис. 168) эвтектического типа [307]. Эвтектика содержит 0,5% Mn. Начиная с 1,5% Mn, в системе CdTe — Mn наблюдается расслоение, температура монотек-

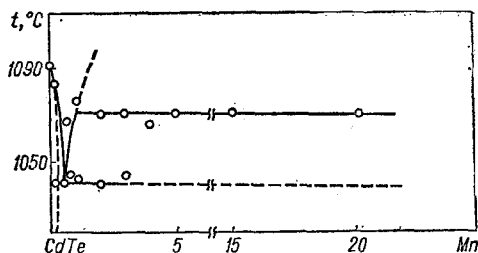


Рис. 168. Часть диаграммы состояния системы CdTe — Mn [307].

тического превращения составляет 1080° С. Растворимость Mn в CdTe при 900° С меньше 0,25%.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [307].

## Система CdTe — Fe

Полностью диаграмма состояния не построена. Часть диаграммы состояния (рис. 169) эвтектического типа [306]. Эвтектика содержит 97,5% CdTe и кристаллизуется при 1055° С.

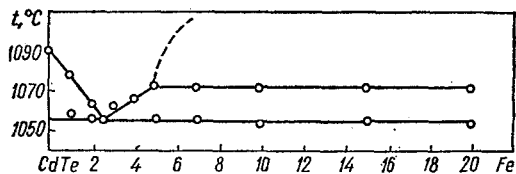


Рис. 169. Часть диаграммы состояния системы CdTe — Fe [306].

При содержании в расплаве более 5% Fe начинается расслоение. Температура монотектического превращения 1070° С.

Растворимость Fe в CdTe *n*-типа (рис. 170) ретроградно изменяется с температурой и достигает  $2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при 980° С [306] ( $4 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при 950° С [77]),  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> вблизи точки плавления CdTe [455]). Завышенность растворимости [455], по-видимому, объясняется захватом примеси растущим кристаллом или образованием кластеров. Растворимость Fe в CdTe зависит от степени отклонения от стехиометрии [306].

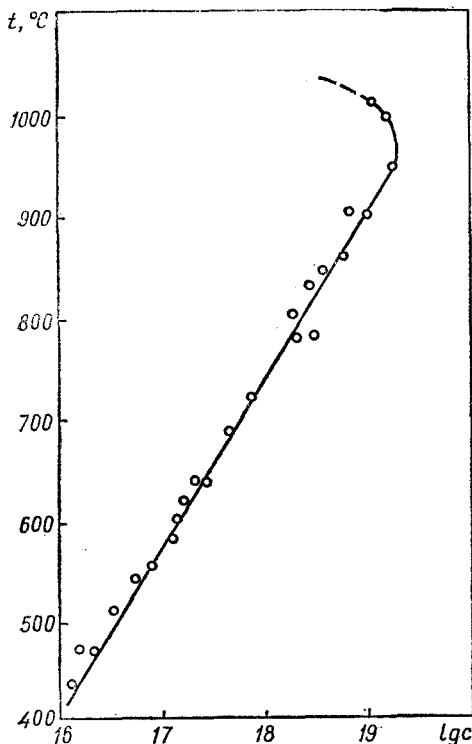


Рис. 170. Температурная зависимость растворимости Fe в CdTe  $n$ -типа [306].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, микроструктурного и радиометрического анализов с использованием железа, меченого радиоактивными изотопами  $^{55}\text{Fe} + ^{59}\text{Fe}$  [306]. Образцы системы отжигали при  $980^\circ\text{C}$  в течение 530 ч.

## Система CdTe — FeTe

Концентрация FeTe в твердом растворе при получении монокристаллов на основе CdTe со скоростью выращивания  $0,5 \text{ см/ч}$  достигает 2% [455]. Более высокие концентрации FeTe можно, по-видимому, ввести при меньших скоростях выращивания монокристаллов.

## Система CdTe — Co

Полностью диаграмма состояния не построена. Часть диаграммы состояния (рис. 171) эвтектического типа [307]. Эвтектика содержит 1% Co и кристаллизуется при  $1050^\circ\text{C}$ . В системе, начиная с 3% Co, наблюдается широкая область расщепления. Температура монотектического превращения составляет  $1072^\circ\text{C}$ . Растворимость Co в CdTe при  $900^\circ\text{C}$  не превышает 0,25%.

Сплавы системы синтезировали в вакуированных кварцевых ампулах при  $1150 \pm 10^\circ\text{C}$

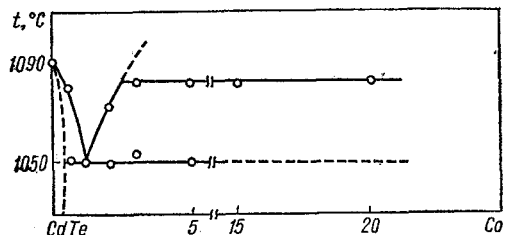


Рис. 171. Часть диаграммы состояния системы CdTe — Co [307].

в течение 1 ч с вибрационным перемешиванием и последующим гомогенизирующим отжигом при  $900^\circ\text{C}$  на протяжении 200 ч. Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [307].

# Глава VII

## СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ HgS

### Система HgS — Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Диаграмма состояния полностью не построена. Часть диаграммы состояния (рис. 172) эвтектического типа [374]. Эвтектика содержит 2% HgS и кристаллизуется при 250° С.

Полисульфиды натрия после закалки становятся стеклообразными, и положение линии ликвидуса легко определяется по появлению первых кристаллов HgS.

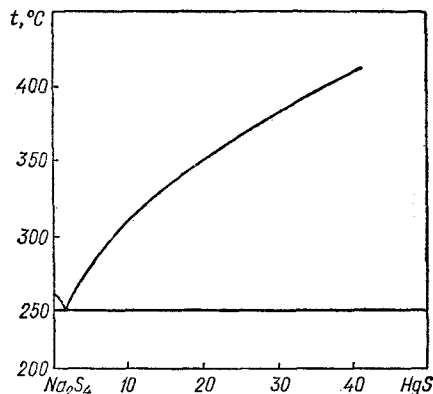


Рис. 172. Часть диаграммы состояния системы HgS — Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [374].

Для синтеза образцов различные количества безводного Na<sub>2</sub>S, S и HgS запаивали в пирексовые ампулы, которые выдерживали при определенных температурах, а затем закаляли в холодной воде [374]. Система исследована с помощью рентгенофазового и оптического анализов [374].

### Система HgS — K<sub>2</sub>S

Путем прокаливания смеси HgS и K<sub>2</sub>S в течение 7 дней при 380° С в атмосфере аргона получено [459] соединение K<sub>6</sub>HgS<sub>4</sub> с параметрами гексагональной решетки, изоструктурной Na<sub>6</sub>ZnO<sub>4</sub>,  $a = 9,985 \text{ \AA}$  и  $c = 7,652 \text{ \AA}$  и пикнометрической плотностью 2,99 г/см<sup>3</sup>.

### Система HgS — Rb<sub>2</sub>S

При тех же условиях, что и в системе HgS — K<sub>2</sub>S, получено [459] соединение Rb<sub>6</sub>HgS<sub>4</sub>, имеющее гексагональную решетку, изоструктурную Na<sub>6</sub>ZnO<sub>4</sub>, с параметрами  $a = 10,34 \text{ \AA}$  и  $c = 7,942 \text{ \AA}$  и пикнометрической плотностью 3,80 г/см<sup>3</sup>.

### Система HgS — Cu<sub>2</sub>S

Попытки синтезировать сложные сульфиды в системе Hg — Cu<sup>I</sup> — S из элементарных веществ, а также бинарных соединений не дали положительных результатов [352]. Рентгенофазовым анализом во всех случаях обнаружена смесь простых сульфидов.

Образцы отжидали при 800 и 1000° С в течение соответственно 15 и 8 дней. Смеси, отожженные при 1000° С, подвергались дополнительной термообработке при 1350° С на протяжении 6 дней.

### Система HgS — CuCl

Путем медленного охлаждения стехиометрических расплавов в системе получено соединение HgCuSCl, которое кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами  $a = 9,844 \text{ \AA}$ ,  $b =$

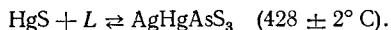
$= 17,752 \text{ \AA}$  и  $c = 4,095 \text{ \AA}$  [377]. Измеренная плотность  $\text{HgCuSCl}$  составляет  $6,16 \text{ г/см}^3$ , вычисленная  $6,20 \text{ г/см}^3$ , энергия активации проводимости  $1,52 \text{ эВ}$ .

### Система $\text{HgS} - \text{CuBr}$

Путем медленного охлаждения стехиометрических расплавов в системе получено соединение  $\text{HgCuSBr}$ , которое кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами  $a = 10,045 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,320 \text{ \AA}$  и  $c = 4,128 \text{ \AA}$  [377]. Измеренная плотность  $\text{HgCuSBr}$  составляет  $6,57 \text{ г/см}^3$ , вычисленная  $6,60 \text{ г/см}^3$ .

### Система $\text{HgS} - \text{AgAsS}_3$

Диаграмма состояния не построена. В системе синтезировано [148] соединение  $\text{AgHgAsS}_3$ . Вероятно, при охлаждении расплава, соответствующего по составу этому соединению, происходит первичная кристаллизация  $\text{HgS}$ , а затем образуется  $\text{AgHgAsS}_3$  по перитектической реакции:



Неуспешая прореагировать жидкая фаза заканчивает кристаллизацию образованием эвтектики  $\text{AgHgAsS}_3 + \text{AgAsS}_3$  ( $384 \pm 2^\circ \text{ C}$ ). Температура ликвидуса состава  $\text{AgHgAsS}_3$  равна  $520 \pm 10^\circ \text{ C}$  [148].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов. Однофазные образцы  $\text{AgHgAsS}_3$  получали путем переплавления стехиометрических количеств  $\text{HgS}$  и  $\text{AgAsS}_3$  выше  $520^\circ \text{ C}$  с последующим длительным (не менее двух месяцев) отжигом в интервале  $384\text{--}428^\circ \text{ C}$ .

### Система $\text{HgS} - \text{Ag}_2\text{S}$

Образцы системы готовили так же, как и образцы системы  $\text{HgS} - \text{Cu}_2\text{S}$ . Тройные сульфиды не синтезированы [352].

### Система $\text{HgS} - \text{HgO}$

Путем гидролиза галогенсульфидов ртути получено соединение  $\text{Hg}_2\text{OS}_2$ , кристаллизующееся в ромбической структуре [25].

### Система $\text{HgS} - \text{HgSe}$

Полностью диаграмма состояния не построена. В системе определены области сосуществования образующихся фаз (рис. 173) [212]. Между  $\text{HgS}$  и  $\text{HgSe}$  легко образуются твердые растворы

со структурой сфалерита [227]. Добавление к киновари даже небольшого количества  $\text{HgSe}$  после отжига смеси приводит к заметному возрастанию диамагнитных свойств образцов, что, очевидно, связано с переходом киновари в сфалерит с последующим образованием твердых растворов. Для перехода структуры киновари в структуру цинковой обманки достаточно даже  $0,1\%$   $\text{HgSe}$ .

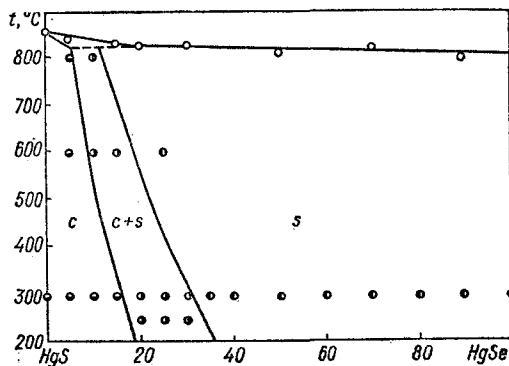


Рис. 173. Фазовые равновесия в системе  $\text{HgS} - \text{HgSe}$  [212]:

○ — охлаждение; ● — киновари; ● — сфалерит; ● — двухфазные образцы.

Для твердых растворов на основе  $\text{HgS}$  при  $300^\circ \text{ C}$  параметры решетки возрастают с увеличением содержания  $\text{HgSe}$  от  $a = 4,13 \text{ \AA}$  и  $c = 9,44 \text{ \AA}$  до  $a = 4,18 \text{ \AA}$  и  $c = 9,56 \text{ \AA}$ . В области твердых растворов на основе  $\text{HgSe}$  параметр кубической решетки при  $600^\circ \text{ C}$  линейно уменьшается от  $6,08 \text{ \AA}$  для чистого  $\text{HgSe}$  до  $5,90 \text{ \AA}$  для образца, содержащего  $69,5\%$   $\text{HgS}$  [212]. Экстраполяция этой зависимости до содержания  $100\%$   $\text{HgS}$  дает величину  $5,81 \text{ \AA}$ , что близко к значению параметра решетки кубической модификации  $\text{HgS}$  ( $a = 5,85 \text{ \AA}$  [258]).

Растворимость  $\text{HgSe}$  в  $\text{HgS}$  при  $300, 600$  и  $800^\circ \text{ C}$ , установленная с помощью оптических наблюдений, а также измерения параметра решетки, равна соответственно  $16,5$  [212] ( $19,17$  [174]),  $9$  и  $6\%$  [212]. Растворимость  $\text{HgS}$  в  $\text{HgSe}$  при  $300$  и  $600^\circ \text{ C}$  составляет  $69,5$  и  $82\%$  [212].

Образцы системы предварительно отжигали при  $300, 500$  и  $600^\circ \text{ C}$  в течение  $30\text{--}140 \text{ ч}$  и закачивали в воде. Гексагональная фаза  $\text{HgS}$  легко отличается от  $\text{HgSe}$  по красным внутренним рефлексам, что давало возможность фиксировать ее появление или исчезновение измерениями отражательной способности с помощью фотоэлемента [212].

Температуры кристаллизации образцов системы  $\text{HgS} - \text{HgSe}$  установлены по результатам

записей кривых охлаждения. Кривую солидуса при нагревании образцов определить не удалось [212].

### Система HgS — HgTe

Полностью диаграмма состояния не построена. В системе определены области сосуществования образующихся фаз (рис. 174) [212]. Теллурид

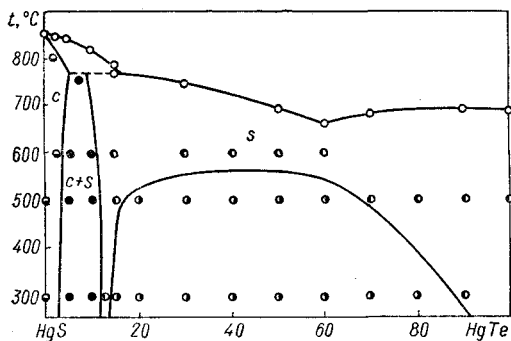


Рис. 174. Фазовые равновесия в системе HgS — HgTe [212]:

○ — охлаждение; ● — кинноварь; ● — сфалерит;  
●, ○ — двухфазные образцы.

ртути и  $\beta$ -HgS образуют твердые растворы замещения в широком интервале концентраций [226, 227]. При 500° С параметры решетки твердого раствора на основе HgS увеличиваются до  $a = 4,18$  Å и  $c = 9,51$  Å. Граница твердого раствора на основе HgTe при 600° С находится в интервале 11—100% HgTe [212].

Ниже 600° С твердые растворы на основе HgTe распадаются на две фазы со структурой сфалерита. Область распада, определенная с помощью рентгенофазового анализа, при 500° С находится в интервале 16—68% HgTe, а при 300° С — в интервале 14—88% HgTe. Кривая солидуса при нагревании образцов не определена [212]. Растворимость HgTe в HgS уменьшается от 5% при 750° С до 3,5% при 300° С.

### Система HgS — HgF<sub>2</sub>

В системе синтезировано соединение Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 8,23$  Å [25] ( $a = 8,14$  Å [432]). Рентгенографическая плотность Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> составляет 8,68 г/см<sup>3</sup> [432] (8,39 г/см<sup>3</sup> [25]) пикнометрическая 8,64 г/см<sup>3</sup> [432]. Соединение синтезировано путем взаимодействия Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и S (выдержка при 200° С в течение 10 ч, а затем при 150—170° С в течение 60 ч) [25].

### Система HgS — HgCl<sub>2</sub>

В системе образуется бесцветное соединение Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, которое кристаллизуется в различных модификациях в зависимости от условий получения [25, 431, 433, 435].  $\alpha$ -Модификация Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> имеет кубическую структуру с параметром  $a = 8,937$  Å [25, 431, 433, 435],  $\beta$ -модификация — кубическую структуру с  $a = 17,933$  Å [431],  $\gamma$ -модификация — ромбическую структуру с параметрами  $a = 9,094$  Å,  $b = 16,843$  Å и  $c = 9,349$  Å [25, 431]. Рентгенографическая плотность  $\alpha$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> составляет 6,86 г/см<sup>3</sup> [432] (6,83 г/см<sup>3</sup> [25]), а  $\gamma$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — 6,82 г/см<sup>3</sup> [25].

Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 300 ± 0,5° С в гидротермальных условиях обратимо переходит в высокотемпературную  $\beta$ -модификацию, а  $\gamma$ -модификация при всех температурах метастабильна [431]. Соединение Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной HCl, а при взаимодействии с концентрированной HNO<sub>3</sub> образует устойчивое соединение Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [433]. Оптическая ширина запрещенной зоны Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> составляет 3,2 эВ [25].

$\alpha$ -Модификацию Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> получали взаимодействием H<sub>2</sub>S со слабым раствором HgCl<sub>2</sub> или отжигом смеси HgS и HgCl<sub>2</sub> при температурах ниже 300° С,  $\beta$ -модификацию — нагреванием смеси HgS и HgCl<sub>2</sub> до 400° С, а  $\gamma$ -модификацию — закалкой нагретой до 750° С смеси HgS и HgCl<sub>2</sub> или взаимодействием разбавленного спиртового раствора HgCl<sub>2</sub> с CS<sub>2</sub> [431]. Соединение Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> получено также взаимодействием Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с S (выдержка при 180° С в течение 10 ч, а затем при 130—150° С в течение 60 ч) [25].

### Система HgS — HgBr<sub>2</sub>

В системе образуется соединение Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> желто-белого цвета, которое кристаллизуется в различных модификациях в зависимости от условий получения [25, 431, 433].  $\alpha$ -Модификация Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> имеет ромбическую структуру с параметрами  $a = 36,89$  Å,  $b = 18,08$  Å и  $c = 9,28$  Å [431],  $\beta$ -модификация — ромбическую структуру с параметрами  $a = 18,22$  Å,  $b = 9,19$  Å и  $c = 9,24$  Å [25, 431],  $\gamma$ -модификация — тетрагональную структуру с параметрами  $a = 13,14$  Å и  $c = 8,89$  Å [25, 431]. Рентгенографическая плотность  $\beta$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> составляет 7,10 г/см<sup>3</sup>, а  $\gamma$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> — 7,15 г/см<sup>3</sup> [25]. Соединение Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной HCl [433]. Оптическая ширина запрещенной зоны Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> составляет 2,9 эВ [25].

$\alpha$ -Модификацию Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> получали отжигом смеси HgS и HgBr<sub>2</sub> при 200° С,  $\beta$ -модификацию — взаимодействием HgS и HgBr<sub>2</sub> при

420° С, а  $\gamma$ -модификацию (метастабильную) — взаимодействием водного раствора  $\text{HgBr}_2$ , обогащенного КВг, с тиосульфатом натрия при 80° С [431]. Соединение  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  получено также путем взаимодействия  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  и S (выдержка при 170° С в течение 10 ч, а затем при 120—140° С в течение 60 ч) [25].

### Система $\text{HgS} - \text{HgI}_2$

В системе синтезировано соединение  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  цвета охры, которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 9,66 \text{ \AA}$  [25, 433]. Соединение  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной HCl [433]. Рентгенографическая плотность  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  составляет 6,77 г/см<sup>3</sup>, оптическая ширина запрещенной зоны — 2,5 эВ [25].

Соединение  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  синтезировано взаимодействием  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  с S (выдержка при 110° С в течение 10 ч, а затем при 60—80° С в течение 60 ч) [25].

### Система $\text{HgS} - \text{Al}_2\text{S}_3$

В системе получено соединение  $\text{HgAl}_2\text{S}_4$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре типа халькопирита с параметрами  $a = 5,477 \text{ \AA}$  и  $c = 10,24 \text{ \AA}$ , рентгенографическая плотность его 4,112 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая 4,08 г/см<sup>3</sup> [379].

Соединение  $\text{HgAl}_2\text{S}_4$  получали [379] смешиванием сульфида ртути с эквивалентным количеством порошка алюминия и серы. Смесь пресовали в таблетки, помещали в корундовые тигли и отжигали при 800° С в течение 12—24 ч. Полное взаимодействие происходило только после длительного нагревания при 600° С.

### Система $\text{HgS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$

В системе получено соединение  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре типа халькопирита с параметрами  $a = 5,496 \text{ \AA}$  и  $c = 10,21 \text{ \AA}$ , рентгенографическая плотность его 5,002 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая 4,95 г/см<sup>3</sup> [379].

Соединение  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  получали [379] отжигом смеси  $\text{HgS}$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  при 900° С в течение 12—24 ч.

### Система $\text{HgS} - \text{In}_2\text{S}_3$

В системе образуется соединение  $\text{HgIn}_2\text{S}_4$ , имеющее решетку типа шпинели с параметром  $a = 10,812 \pm 0,007 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его 5,815 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая 5,79 г/см<sup>3</sup> [380], ширина запрещенной зоны 2,0 эВ [341].

### Система $\text{HgS} - \text{Tl}_2\text{S}$

Диаграмма состояния не построена. С помощью рентгенографического и электронографического анализов [119, 122] в системе обнаружено соединение  $\text{HgTl}_2\text{S}_2$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами  $a = 12,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$  и  $c = 6,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Ширина запрещенной зоны  $\text{HgTl}_2\text{S}_2$  равна 1,3 эВ, рентгенографическая плотность 6,34 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая 6,32 г/см<sup>3</sup> [119, 122].

Синтез  $\text{HgTl}_2\text{S}_2$  проводили в эвакуированных кварцевых ампулах, которые выдерживали в течение 220 ч при 220° С, и затем температуру повышали до 450° С (температура плавления  $\text{HgTl}_2\text{S}_2$  составляет примерно 325° С), выдерживали 8 ч и медленно охлаждали. Синтезированный  $\text{HgTl}_2\text{S}_2$  дополнительно очищали пятикратной зонной перекристаллизацией со скоростью передвижения зоны 10—12 мм/ч [119, 122].

### Система $\text{HgS} - \text{Tl}_2\text{S}$

Диаграмма состояния (рис. 175) эвтектического типа с перитектическими превращениями [191]. Эвтектика содержит 45%  $\text{HgS}$  и кристаллизуется при 245° С. В системе по перитектическим

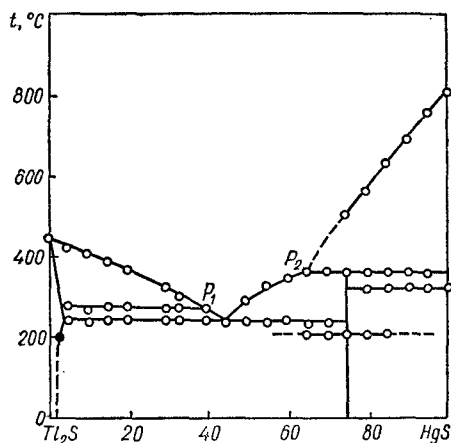


Рис. 175. Диаграмма состояния системы  $\text{HgS} - \text{Tl}_2\text{S}$  [191];

○ — дифференциально-термический анализ;  
● — измерение микротвердости.

реакциям при 280° С и 375° С образуются соединения  $\text{HgTl}_4\text{S}_3$  и  $\text{Hg}_3\text{Tl}_2\text{S}_4$ . Перитектическая точка  $p_1$  содержит 60%  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $p_2$  — 25%  $\text{Tl}_2\text{S}$ . Соединение  $\text{HgTl}_4\text{S}_3$  устойчиво только в интервале 280—245° С.

Твердые растворы на основе  $\text{Tl}_2\text{S}$  при 245° С простираются до 3%  $\text{HgS}$ . На основе  $\text{HgS}$  замет-

ных областей твердых растворов не образуется [191]. Тепловой эффект при 335° С связан с фазовым превращением киноварь — сфалерит. При 220° С наблюдается полиморфное превращение соединения  $Hg_3Tl_2S_4$ .

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также измерения микротвердости [191]. Образцы готовили из синтезированных соединений в вакуированных ампулах и отжигали 400 ч ниже температуры солидуса.

### Система $HgS - Tl_2Se$

Диаграмма состояния (рис. 176) эвтектического типа с перитектическим превращением [191]. Эвтектика содержит 43%  $HgS$  и кристаллизуется при 255° С. В системе по перитектической реакции при 400° С и 25%  $Tl_2Se$  образуется соединение  $Hg_3Tl_2Se_3$ . При 335° С наблюдается фазовое превращение киноварь — сфалерит.

Растворимость  $HgS$  в  $Tl_2Se$  при эвтектической температуре достигает 33%. Твердые растворы на основе  $HgS$  в области макроконцентраций не обнаружены [191].

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также измерения микротвердости [191].

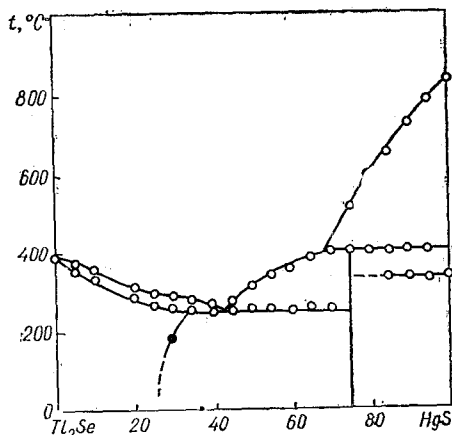


Рис. 176. Диаграмма состояния системы  $HgS - Tl_2Se$  [191]:

○ — дифференциально-термический анализ;  
● — измерение микротвердости.

### Система $HgS - SiS_2$

Диаграмма состояния не построена. В системе при 800—1000° С существует соединение  $Hg_2SiS_6$ , которое кристаллизуется в моноклинной симметрии с параметрами  $a = 12,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,

$b = 7,096 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$  и  $\beta = 109^\circ 28' \pm 0^\circ 10'$ . Плотность его  $6,67 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ , что указывает на содержание в элементарной ячейке четырех формульных единиц [451].

Параметры моноклинной структуры пересчитаны в параметры ромбоэдрической и гексагональной структур (ромбоэдрическая:  $a = 12,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 33^\circ 32' \pm 0^\circ 10'$ ; гексагональная:  $a = 7,096 \pm 0,006 \text{ \AA}$  и  $c = 34,80 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ). Практически решетка является ромбоэдрической [451], но рентгеновский спектр  $Hg_2SiS_6$  хорошо индексируется параметрами и ромбоэдрической и гексагональной структур.

### Система $HgS - GeS_2$

Диаграмма состояния не построена. В системе при 800—1000° С существует соединение  $Hg_4GeS_6$ , которое кристаллизуется в моноклинной симметрии с параметрами  $a = 12,34 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,127 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$  и  $\beta = 109^\circ 27' \pm 0^\circ 10'$ . Плотность его  $6,88 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ , что указывает на содержание в элементарной ячейке четырех формульных единиц [451].

Параметры моноклинной структуры пересчитаны в параметры ромбоэдрической и гексагональной структур (ромбоэдрическая:  $a = 12,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 33^\circ 30' \pm 0^\circ 10'$ ; гексагональная:  $a = 7,127 \pm 0,006 \text{ \AA}$  и  $c = 34,97 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ). Практически решетка является ромбоэдрической [451], но рентгеновский спектр  $Hg_4GeS_6$  хорошо индексируется параметрами и ромбоэдрической и гексагональной структур.

В системе обнаружено также соединение  $Hg_2GeS_4$ , которое кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами решетки  $a = 7,17 \text{ \AA}$  и  $c = 34,9 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его  $5,789 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $5,61 \text{ г/см}^3$  [381].

### Система $HgS - PbS$

Диаграмма состояния (рис. 177) эвтектического типа [190]. Эвтектика содержит 32%  $PbS$  и кристаллизуется при 676° С. Система  $HgS - PbS$  является квазибинарным разрезом тройной системы  $Hg - Pb - S$ . Растворимость  $HgS$  в  $PbS$  увеличивается от 5% при 340° С до 11% при эвтектической температуре. При исследовании пленок  $Pb_{1-x}Hg_xS$  были получены метастабильные твердые растворы, содержащие до 33%  $HgS$  [453].

Рентгенофазовым анализом твердых растворов на основе  $PbS$  с максимальным содержанием  $HgS$  изменения параметра элементарной ячейки по сравнению с чистым  $PbS$  не обнаружено [190].

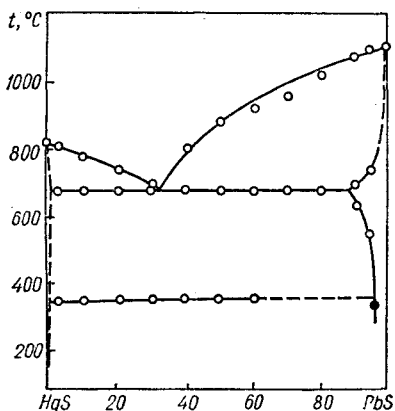


Рис. 177. Диаграмма состояния системы HgS — PbS [190]:

○ — дифференциально-термический анализ; ● — рентгеновский микроанализ.

Растворимость PbS в  $\beta$ -HgS составляет менее 0,5%, однако даже эта незначительная растворимость приводит к повышению температуры структурного превращения в HgS до  $351 \pm 2^\circ \text{C}$  (для чистого HgS  $344^\circ \text{C}$  [186]).

Система исследована с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического, микроструктурного и химического анализов [190].

### Система HgS — P

Диаграмма состояния не построена. Из исходных элементарных веществ, а также из бинарных соединений HgS и  $\text{P}_2\text{S}_5$  (или  $\text{P}_2\text{S}_6$ ) в тройной системе Hg — P — S синтезированы соединения HgPS<sub>3</sub> [92, 93, 96], Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [389, 395], Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> и Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> [92, 93, 96, 240], а также Hg<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> [92, 93, 96]. Соединение Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [389, 395] имеет по сравнению с HgPS<sub>3</sub> [92, 93, 96] удвоенную молекулярную массу. Оба соединения имеют практически одинаковые параметры триклинной решетки:  $a = 6,252 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,262 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,126 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96,21^\circ$ ,  $\beta = 105,69^\circ$  и  $\gamma = 119,15^\circ$  [389] ( $a = 6,23 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,24 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,10 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96,7^\circ$ ,  $\beta = 105,5^\circ$  и  $\gamma = 119,2^\circ$  [92, 93, 395]). Ширина запрещенной зоны HgPS<sub>3</sub> составляет 2,6 эВ [92, 93]. Измеренная плотность для Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> — 4,25 г/см<sup>3</sup>, вычисленная — 4,84 г/см<sup>3</sup> [389, 395].

В соединениях Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> и Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> ртуть является одновалентным катионом [96, 240]. Попытки получить аналогичные соединения на основе двухвалентной ртути не дали положительных результатов. Микротвердость для Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> равна  $1,76 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$  (180 кг/мм<sup>2</sup>), а для Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> —  $1,96 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$  (200 кг/мм<sup>2</sup>). Термическим ана-

лизом обнаружены эффекты для Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> при  $195^\circ \text{C}$  и для Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> при  $181^\circ \text{C}$ , которые, по-видимому, связаны с фазовыми переходами [240]. Оба соединения являются фотоактивными и плавятся incongruently, так как выше  $800^\circ \text{C}$  ампулы взрываются. Рентгеноструктурным анализом обнаружено сходство строения обоих веществ, на основании чего можно предположить дефектность Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> в анионной подрешетке по отношению к Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>.

Соединения Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> и Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> кристаллизуются в кубической структуре с параметрами  $a = 19,80 \text{ \AA}$  (Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>) и  $a = 9,88 \text{ \AA}$  (Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>) [92, 93], они химически устойчивы, практически нерастворимы в неорганических, а также органических растворителях (медленно растворяются в смеси  $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$  на холоде и быстрее при нагревании) и обладают  $p$ -типом проводимости. Величина удельного сопротивления при комнатной температуре составляет  $10^9 - 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  для Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> и  $10^8 - 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  для Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> [240]. Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре равна 2,03 эВ для Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> и 1,98 эВ для Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> [92, 93, 240]. В соединении Hg<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> ртуть можно рассматривать как одновалентный катион [96].

Монокристаллы соединения HgPS<sub>3</sub> получены путем термического разложения Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>, монокристаллы Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> и Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> — методами химических транспортных реакций и сублимации [92, 93].

### Система HgS — P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

В системе получено соединение Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> [388]. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что оно кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами  $a = 10,887 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,827 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,132 \text{ \AA}$  и  $\beta = 103,83^\circ$ .

Соединение Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> синтезировали в эвакуированных пирексовых ампулах в течение 4 недель из стехиометрических количеств HgS, красного фосфора и серы, взятой в 5%-ном избытке.

### Система HgS — As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 178) эвтектического типа [157]. Эвтектика со стороны As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> вырождена, соответствующие ей эффекты наблюдаются во всем интервале концентраций. Область стеклообразования в системе лежит в пределах 85—100% As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Сплавы, состав которых находится за пределами области стеклообразования, являются смесями стеклообразного и кристаллического веществ.

Система характеризуется отсутствием тройных химических соединений и обширной областью несмешиваемости (приблизительно от 2,5



до 66,66%  $As_2S_3$ ) с монотектической температурой 368° С. Изотермическая линия при 340° С, соответствующая фазовому переходу в  $HgS$ , наблюдается в интервале 0—85%  $As_2S_3$ . Расслоение в системе заметно и визуально: сплавы, расположенные в интервале от 2,5 до 66,66%  $As_2S_3$ , состоят из двух слоев — прозрачного красного (стеклообразный  $As_2S_3$ ) и темного кристаллического ( $HgS$ ) [157].

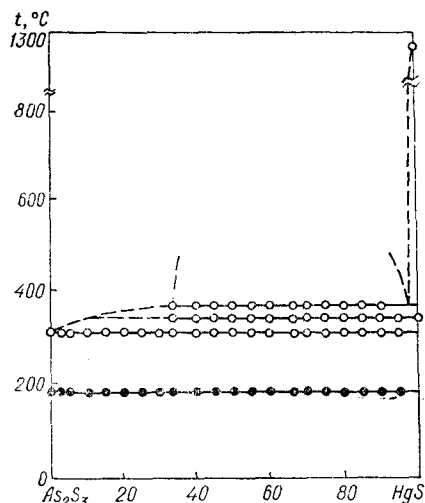


Рис. 178. Диаграмма состояния системы  $HgS - As_2S_3$  [157]:

○ — дифференциально-термический анализ; ● — температура стеклования неотожженных сплавов

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [157]. Все синтезированные сплавы отжигали при 250° С в течение 720 ч.

### Система $HgS - Sb_2S_3$

Диаграмма состояния (рис. 179) эвтектического типа [19]. Эвтектика содержит 47%  $HgS$  и кристаллизуется при 462° С. Температура полиморфного превращения  $HgS$  (345° С) не зависит от содержания  $Sb_2S_3$ , что свидетельствует об отсутствии значительной области растворимости на основе  $HgS$  в твердом состоянии.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также измерения микротвердости. Образцы системы готовили сплавлением в вакууме бинарных соединений с последующим отжигом при 400° С в течение 300 ч [19].

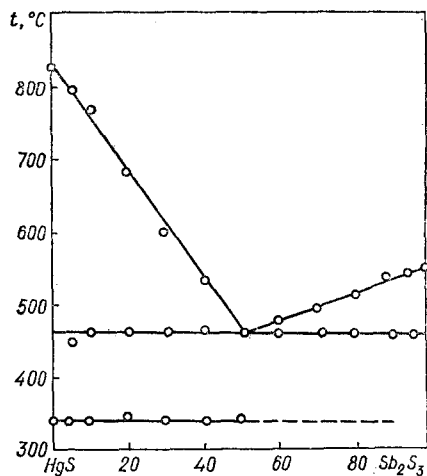


Рис. 179. Диаграмма состояния системы  $HgS - Sb_2S_3$  [19].

### Система $HgS - Bi_2S_3$

Диаграмма состояния (рис. 180) эвтектического типа [19]. Эвтектика содержит 62%  $HgS$  и кристаллизуется при 670° С. Температура полиморфного превращения  $HgS$  (345° С) не зависит от содержания  $Bi_2S_3$ , что свидетельствует об отсутствии значительной области растворимости на основе  $HgS$  в твердом состоянии.

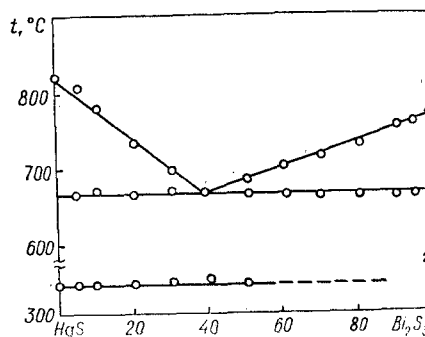


Рис. 180. Диаграмма состояния системы  $HgS - Bi_2S_3$  [19].

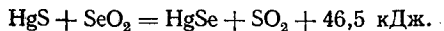
Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также измерения микротвердости. Образцы системы готовили сплавлением в вакууме бинарных соединений с последующим отжигом при 400° С в течение 300 ч [19].

## Система HgS — SeO<sub>2</sub>

Химическое взаимодействие HgS и SeO<sub>2</sub> начинается около 200° С и протекает с большой скоростью [281]. Реакция идет с выделением SO<sub>2</sub> и сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Температура начала реакции зависит от влажности исходных компонентов. При увеличении содержания влаги в реакционной смеси от 0,5 до 5% эта температура понижается от 200 до 95—100° С.

В продуктах взаимодействия при 210° С эквивалентных количеств HgS и SeO<sub>2</sub> химическим анализом установлено наличие HgSe, содержащего лишь следы (менее 0,1%) HgSO<sub>4</sub>, HgO, HgS и Se. Выход HgSe в отдельных случаях достигает 90—95% от теоретически возможного.

После экзотермической реакции при 210° С при нагревании смеси HgS и SeO<sub>2</sub> вплоть до 700° С никаких других процессов в реакционной смеси не происходит [281]. Взаимодействие HgS с SeO<sub>2</sub> протекает по суммарной реакции:



## Система HgS — MnS

Растворимость MnS в HgS, определенная путем измерения постоянных решетки [425], при 600° С составляет 37,5% MnS. При этих же условиях в  $\alpha$ -MnS растворяется ничтожное количество HgS. Растворимость  $\alpha$ -MnS в  $\alpha$ -HgS при 300° С составляет приблизительно 10%.

# Глава VIII

## СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ HgSe

### Система HgSe — K<sub>2</sub>Se

При взаимодействии HgSe и K<sub>2</sub>Se в атмосфере аргона при 360° С в течение 10 дней получено [459] соединение K<sub>6</sub>HgSe<sub>4</sub>, которое кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами  $a = 10,36 \text{ \AA}$  и  $c = 7,883 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его 3,404 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая 3,40 г/см<sup>3</sup>.

### Система HgSe — Rb<sub>2</sub>Se

В системе при тех же условиях, что и в системе HgSe — K<sub>2</sub>Se, получено [459] соединение Rb<sub>6</sub>HgSe<sub>4</sub>, которое кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами  $a = 10,72 \text{ \AA}$  и  $c = 7,192 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его 4,192 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая 4,19 г/см<sup>3</sup>.

### Система HgSe — HgO

Путем гидролиза галогенселенидов ртути получено соединение Hg<sub>3</sub>OSe<sub>2</sub>, кристаллизующееся в ромбической структуре [25].

### Система HgSe — HgTe

Диаграмма состояния (рис. 181) принадлежит к типу I по классификации Розебома [468]. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой сфалерита [212, 227, 424, 468]. Кривые ликвидуса и солидуса расположены очень близко друг к другу: в области 25—75% HgSe расхождение кривых составляет всего 3%.

Между термодинамически рассчитанной кривой солидуса и экспериментально определенной существуют значительные расхождения [469], ко-

торые, очевидно, объясняются ошибками, допущенными в ходе проведения эксперимента.

Параметр решетки твердых растворов в системе HgSe — HgTe линейно изменяется от 6,08 Å (HgSe) до 6,48 Å (HgTe) [212].

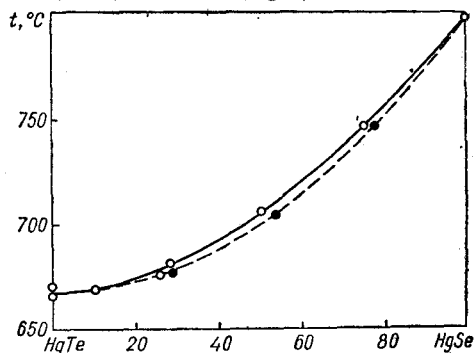


Рис. 181. Диаграмма состояния системы HgSe — HgTe [468]:

○ — дифференциально-термический анализ; ● — анализ кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом.

Линия ликвидуса построена с помощью дифференциально-термического анализа, а линия солидуса — по результатам анализа кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом известного состава при заданной температуре. Состав выделившихся кристаллов определяли путем измерения параметра решетки твердых растворов [468].

### Система HgSe — HgF<sub>2</sub>

В системе синтезировано соединение Hg<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 8,89 \text{ \AA}$  [25] ( $a =$

$= 8,387 \text{ \AA}$  [432]). Рентгенографическая плотность его  $8,47 \text{ г/см}^3$  [25].

Соединение  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$  синтезировали путем взаимодействия  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  и Se (выдержка при  $220^\circ \text{C}$  в течение 10 ч, а затем при  $170\text{--}190^\circ \text{C}$  в течение 60 ч) [25]. Это соединение можно получить также путем взаимодействия  $\text{HgSe}$  с  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{HgF}_4$  [432], причем часть полученного при этом  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$ , очевидно, имеет ромбическую структуру.

### Система $\text{HgSe} - \text{HgCl}_2$

В системе синтезировано бесцветное соединение  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 9,06 \text{ \AA}$  [25, 433, 434]. Это соединение устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной  $\text{HCl}$  [433]. Рентгенографическая плотность его  $7,65 \text{ г/см}^3$ , оптическая ширина запрещенной зоны —  $3,2 \text{ эВ}$  [25].

Соединение  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  синтезировано взаимодействием  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и Se (выдержка при  $210^\circ \text{C}$  в течение 10 ч, а затем при  $160\text{--}180^\circ \text{C}$  в течение 60 ч) [25].

### Система $\text{HgSe} - \text{HgBr}_2$

В системе синтезировано соединение  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$  желтого цвета, которое кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами решетки  $a = 9,42 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,74 \text{ \AA}$  и  $c = 8,78 \text{ \AA}$  [433] ( $a = 9,45 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,75 \text{ \AA}$  и  $c = 8,80 \text{ \AA}$  [25]). Это соединение устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной  $\text{HCl}$  [433]. Рентгенографическая плотность его  $7,58 \text{ г/см}^3$ , оптическая ширина запрещенной зоны —  $2,7 \text{ эВ}$  [25].

Соединение  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$  синтезировано взаимодействием  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  с Se (выдержка при  $200^\circ \text{C}$  в течение 10 ч, а затем при  $150\text{--}170^\circ \text{C}$  в течение 60 ч) [25].

### Система $\text{HgSe} - \text{HgI}_2$

В системе синтезировано соединение  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$  светло-красного цвета [25, 433]. Это соединение устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной  $\text{HCl}$  [433]. Оптическая ширина запрещенной зоны его  $2,3 \text{ эВ}$  [25].

Соединение синтезировано взаимодействием  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  и Se (выдержка при  $125^\circ \text{C}$  в течение 10 ч, а затем при  $75\text{--}95^\circ \text{C}$  в течение 60 ч) [25].

### Система $\text{HgSe} - \text{Al}_2\text{Se}_3$

В системе получено соединение  $\text{HgAl}_2\text{Se}_4$ , которое кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами  $a = 5,696 \text{ \AA}$  и  $c = 10,72 \text{ \AA}$ .

Рентгенографическая плотность его  $5,053 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $5,02 \text{ г/см}^3$  [379].

Для синтеза соединения  $\text{HgAl}_2\text{Se}_4$  селенид ртути смешивали с эквивалентными количествами порошка алюминия и селена, смесь прессовали в таблетки, помещали в корундовые тигли и отжигали  $12\text{--}24$  ч при  $800^\circ \text{C}$  [379]. Полное взаимодействие компонентов происходило только тогда, когда препараты предварительно нагревали до  $700^\circ \text{C}$ , а затем выдерживали в течение многих недель при  $600^\circ \text{C}$ .

### Система $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния (рис. 182) перитектического типа [217]. В системе на основе  $\text{HgSe}$  образуются твердые растворы с неупорядоченной структурой сфалерита, кристаллизующиеся в узком интервале температур с минимумом при

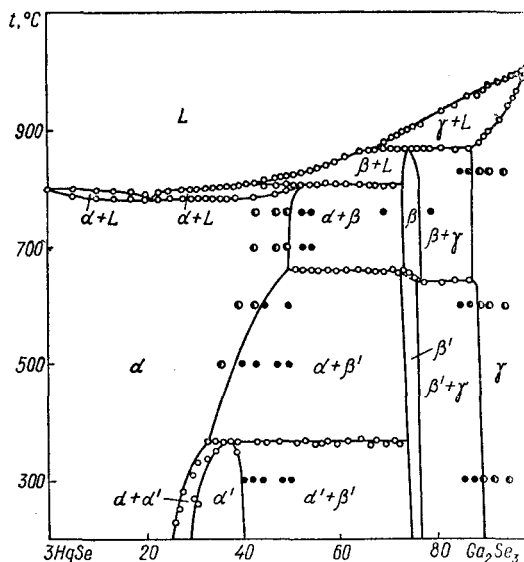


Рис. 182. Диаграмма состояния системы  $3\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  [217]:

○ — дифференциально-термический анализ; ●, ⊙ — рентгенофазовый анализ соответственно одно- и двухфазных образцов.

$785^\circ \text{C}$  и 21%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Предельная концентрация  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  в твердом растворе с понижением температуры уменьшается от 50% при  $700^\circ \text{C}$  до 25% при  $200^\circ \text{C}$ . Параметр решетки  $\alpha$ -фазы изменяется линейно от  $6,086 \text{ \AA}$  ( $\text{HgSe}$ ) до  $5,910 \text{ \AA}$  (25%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) и  $5,572 \text{ \AA}$  (50%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ).

В области 29—40%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  обнаружены упорядоченные твердые растворы ( $\alpha'$ -фаза). Линии рентгенограммы сплава с концентрацией 37,5%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , при которой образуется  $\text{Hg}_2\text{Ga}_2\text{Se}_8$ , соответствуют максимуму упорядочения и проинди-

цированы как линии гранцентрированной кубической решетки с удвоенным ребром по сравнению с решеткой этого же состава  $\alpha$ -области. Дебаграмма  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$  совпадает с дебаграммой  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Se}_8$ , поэтому эти фазы считаются изоструктурными. При  $366^\circ\text{C}$   $\alpha'$ -фаза распадается по перитектоидной реакции  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta'$ .

Тройное соединение  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$ , образующееся по перитектической реакции при  $870^\circ\text{C}$  и 75%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , имеет узкую область гомогенности (75—77%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  при  $200^\circ\text{C}$ ). Превращение при  $640$ — $660^\circ\text{C}$ , по-видимому, связано с упорядочением  $\beta$ -фазы. Переход  $\beta \rightarrow \beta'$  сопровождается значительным расширением образца.  $\beta'$ -фаза имеет тетрагональную структуру типа тиагаллата с параметрами, изменяющимися от  $a = 5,720 \text{ \AA}$  и  $c = 10,762 \text{ \AA}$  (75%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) до  $a = 5,701 \text{ \AA}$  и  $c = 10,822 \text{ \AA}$  (77%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) [217]. Параметры решетки  $\text{Hg}(\text{Ga}_2\text{Se}_4)$  составляют  $a = 5,703 \text{ \AA}$  и  $c = 10,76 \text{ \AA}$  [379], рентгенографическая плотность его равна  $6,185 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $6,10 \text{ г/см}^3$ .

Твердый раствор на основе  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ( $\gamma$ -фаза) имеет дефектную малоупорядоченную структуру типа сфалерита с постоянной решетки, изменяющейся от  $5,484 \text{ \AA}$  (90%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) до  $5,422 \text{ \AA}$  ( $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) [217].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [217].

### Система $\text{HgSe} - \text{InSe}$

В системе обнаружено соединение  $\text{HgInSe}_2$ , которое кристаллизуется в тетрагональной решетке с параметрами  $a = 11,61 \text{ \AA}$  и  $c = 5,88 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его  $6,97 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $6,96 \text{ г/см}^3$  [119].

### Система $\text{HgSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния не построена. В системе обнаружено соединение  $\text{HgIn}_2\text{Se}_4$ , плавящееся конгруэнтно при  $880^\circ\text{C}$  [78] и имеющее параметры решетки  $a = 5,752 \text{ \AA}$  и  $c = 11,78 \text{ \AA}$  [379]. Рентгенографическая плотность его  $6,331 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $6,26 \text{ г/см}^3$  [379].

Сплавы системы  $(3\text{HgSe})_x - (\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  со стороны  $\text{HgSe}$  ( $x \geq 0,5$ ) кристаллизуются в очень узком интервале температур и представляют собой твердые растворы со структурой сфалерита [78, 263].

Для исследования характера физико-химического взаимодействия в системе применяли дифференциально-термический, рентгенофазовый (табл. 23) и микроструктурный анализы, а также измерение микротвердости [78, 263]. При синтезе сплавов со стороны  $\text{HgSe}$  в ампуле остаются заметные количества ртути. С целью устране-

Таблица 23. Результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализов системы  $(3\text{HgSe})_x - (\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$

x	Параметры решетки, $\text{ \AA}$		Температура, $^\circ\text{C}$	
	a	c	Солидус	Ликвидус
Сфалерит				
1,0	6,075	—	820	...
0,995	6,080	—	820	825
0,98	6,070	—	...	...
0,9	6,050	—	823	828
0,8	6,010	—	831	837
0,5	5,890	—	835	850
Упорядоченная структура				
0,75	5,990	—	838	850
0,7	5,970	—	848	850
0,65	5,950	—	850	860
0,625	5,945	—	835	855
0,6	5,940	—	833	842
0,55	5,910	—	831	839
Сфалерит + тиагаллат				
0,4	5,900	—	871	882
	5,790	11,700		
0,3	5,890	—	858	878
	5,780	11,680		
Тиагаллат				
0,25	5,770	11,660	880	880
Тиагаллат низкосимметричный				
0,2	...	...	866	870
0,1	...	...	835	855
0,05	...	...	832	894
Гексагональная структура				
0	16,00	19,24	890	890

ния этого ампулы помещали в массивный стальной стакан. Непосредственно после синтеза проводили отжиг при  $500^\circ\text{C}$  в течение 100—150 ч [263]. Такая методика синтеза приводит к значительному уменьшению остатков ртути в ампулах.

### Система $\text{HgSe} - \text{TlSe}$

Диаграмма состояния (рис. 183) эвтектического типа [192]. До 70%  $\text{HgSe}$  сплавы затвердевают в некотором температурном интервале, а сплав, содержащему 70%  $\text{HgSe}$ , на термограм-

ме соответствует один тепловой эффект, т. е. расплав затвердевает при постоянной температуре. До 70% HgSe исходные компоненты растворяются друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии, а выше 70% HgSe компоненты взаимно растворимы в жидком и не растворимы в твердом состоянии.

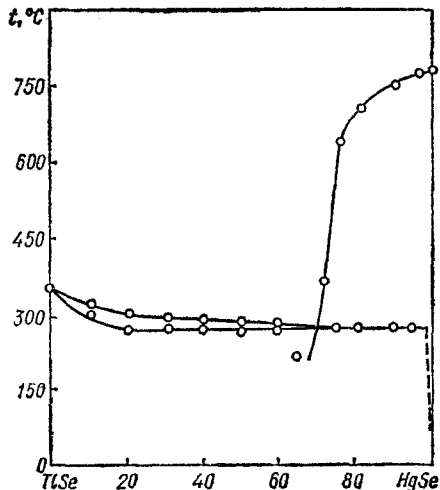


Рис. 183. Диаграмма состояния системы HgSe — TlSe [192].

В системе обнаружено соединение  $HgTlSe_2$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки  $a = 7,86 \text{ \AA}$  и  $c = 6,84 \text{ \AA}$  [119]. Рентгенографическая плотность его  $7,89 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $7,88 \text{ г/см}^3$ , ширина запрещенной зоны  $0,30 \text{ эВ}$ . Однако существование этого соединения не подтверждено [192].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [192].

### Система HgSe — $Tl_2Te$

Диаграмма состояния (рис. 184) эвтектического типа с перитектическим взаимодействием [14]. Эвтектика содержит 47% HgSe и кристаллизуется при  $310^\circ \text{C}$ . Перитектическая точка соответствует 67% HgSe. В системе обнаружено соединение  $Hg_3Tl_2TeSe_3$ , образующееся по перитектической реакции при  $406^\circ \text{C}$ . Соединение  $Hg_3Tl_2TeSe_3$  можно рассматривать как соединение  $Hg_3Tl_2Te_4$  с изовалентным замещением телура селеном.

На основе исходных компонентов в системе образуются твердые растворы. Область гомогенности на основе  $Tl_2Te$  достигает 27% HgSe, а на

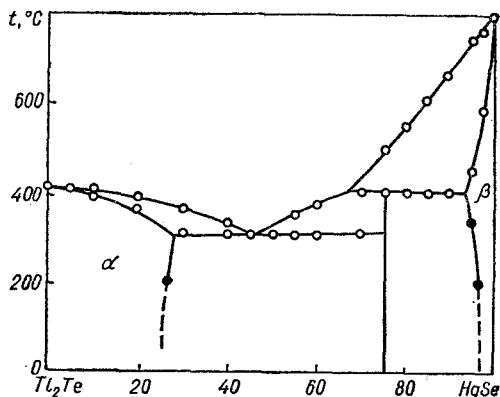


Рис. 184. Диаграмма состояния системы HgSe —  $Tl_2Te$  [14]:

○ — дифференциально-термический анализ; ● — измерение микротвердости.

основе HgSe — 88% HgSe. С понижением температуры области твердых растворов уменьшаются и, согласно измерениям микротвердости, составляют 25 и 94% HgSe при  $200^\circ \text{C}$ .

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также измерения микротвердости [14]. Образцы системы готовили сплавлением бинарных компонентов с последующим отжигом в течение приблизительно 300 ч.

### Система HgSe — Ge

Установлены области стеклообразования в тройной системе Hg — Ge — Se (рис. 185) [368, 369]. Со стороны Se область стеклообразования увеличивается до 15% Hg при увеличении концен-

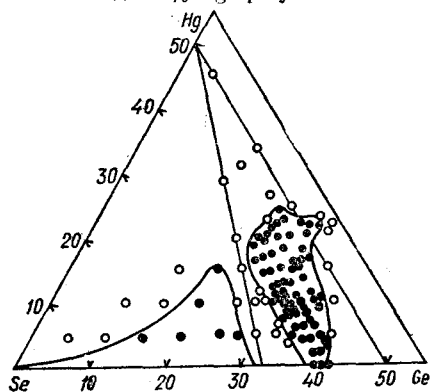


Рис. 185. Области стеклообразования в системе Hg — Ge — Se [369]:

○ — кристаллические образцы; ● — стеклообразные образцы.

трации  $\text{GeSe}_2$ . Вторая область стеклообразования начинается в системе  $\text{GeSe}_2 - \text{GeSe}$  и распространяется до 25% Hg. В расстекловывшихся образцах обнаружено соединение  $\text{Hg}_2\text{GeSe}_3$ , которое содержит одновалентную ртуть и четырехвалентный германий.

### Система $\text{HgSe} - \text{GeSe}_2$

Спеканием смесей  $2\text{HgSe} + \text{GeSe}_2$  при 500—700° С в системе получено [381] соединение  $\text{Hg}_2\text{GeSe}_4$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки  $a = 5,691 \text{ \AA}$  и  $c = 11,28 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его  $7,179 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $7,09 \text{ г/см}^3$ .

### Система $\text{HgSe} - \text{PbSe}$

Диаграмма состояния (рис. 186) эвтектического типа [52, 54, 55]. Эвтектика содержит 30%  $\text{PbSe}$  и кристаллизуется при  $690 \pm 10^\circ \text{ С}$ . Система является квазибинарным разрезом тройной системы  $\text{Hg} - \text{Pb} - \text{Se}$ , так как во всей области составов других фаз, кроме  $\text{HgSe}$  и  $\text{PbSe}$ , не обнаружено. Разрез  $\text{HgSe} - \text{PbSe}$  в системе  $\text{Hg} - \text{Pb} - \text{Se}$  пересекает два поля первичной кристаллизации: твердого раствора  $\text{HgSe}$  в  $\text{PbSe}$  ( $\alpha$ -фаза) и твердого раствора на основе  $\text{HgSe}$  ( $\beta$ -фаза). Первичная кристаллизация  $\alpha$ - и  $\beta$ -

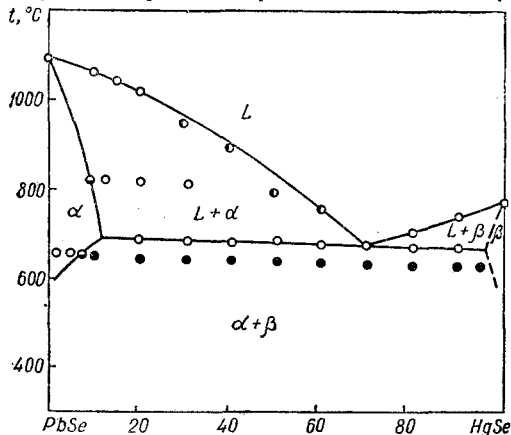


Рис. 186. Диаграмма состояния системы  $\text{HgSe} - \text{PbSe}$  [52, 54, 55]:

○ — нагревание; ● — охлаждение; ○ — измерение микротвердости; ● — двухфазные образцы.

твердых растворов заканчивается при эвтектической температуре. Область  $\alpha$ -твердого раствора, определенная с помощью измерения микротвердости, достигает 9%  $\text{HgSe}$  при 820° С, растворимость  $\text{HgSe}$  в  $\text{PbSe}$  при 650° С составляет 7%, при эвтектической температуре не превышает

12%. Растворимость  $\text{PbSe}$  в  $\text{HgSe}$ , определенная с помощью микроструктурного анализа, составляет менее 5%.

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости [52, 54, 55]. Образцы системы готовили сплавлением исходных бинарных компонентов с применением вибрационного перемешивания при температурах, на 30—40° С превышающих соответствующие температуры ликвидуса. Гомогенизирующий отжиг образцов проводили при 820° С в практически безградиентном температурном поле.

### Система $\text{HgSe} - \text{P}$

В тройной системе  $\text{Hg} - \text{P} - \text{Se}$  получено соединение  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , которое кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами  $a = 6,545 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,377 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,160 \text{ \AA}$  и  $\beta = 98,47^\circ$  [389] ( $a = 6,52 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,64 \text{ \AA}$  и  $\beta = 99,1^\circ$  [395]). Измеренная плотность его  $6,05 \text{ г/см}^3$ , вычисленная  $6,20 \text{ г/см}^3$ .

### Система $\text{HgSe} - \text{Cr}_2\text{Se}_3$

Диаграмма состояния (рис. 187) эвтектического типа с перитектическим взаимодействием [162, 163]. Эвтектика вырождена и кристалли-

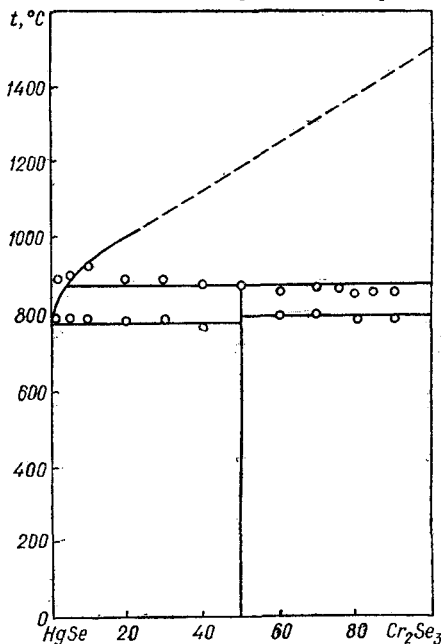


Рис. 187. Диаграмма состояния системы  $\text{HgSe} - \text{Cr}_2\text{Se}_3$  [162, 163].

зуется при  $785^{\circ}\text{C}$ . В системе образуется соединение  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром  $a = 10,753 \text{ \AA}$  [2]. Соединение  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , образованное из смеси эквимольных количеств исходных компонентов, термически неустойчиво, поскольку на термограммах экзотермические эффекты отсутствуют [162, 163]. Образование  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  полностью завершается при  $550^{\circ}\text{C}$ . Выше  $650^{\circ}\text{C}$  оно начинает разлагаться, однако повышение давления в ампулах за счет летучих компонентов, появляющихся в результате разложения, приостанавливает этот процесс. Указанное соединение разлагается по перитектической реакции при  $885 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Температура  $790^{\circ}\text{C}$  соответствует полиморфному превращению  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  [162, 163].

### Система $\text{HgSe} - \text{MnSe}$

Полностью диаграмма состояния не построена. Часть диаграммы состояния (рис. 188) перитектического типа [426]. Перитектическое превращение в системе происходит при  $885^{\circ}\text{C}$ . Состав, ограничивающий твердые растворы при температуре перитектики, равен  $38,5\%$   $\text{MnSe}$ .

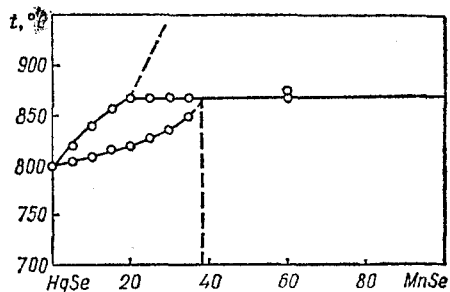


Рис. 188. Часть диаграммы состояния системы  $\text{HgSe} - \text{MnSe}$  [426].

Растворимость  $\text{MnSe}$  в  $\text{HgSe}$  при  $700^{\circ}\text{C}$  составляет  $38,5\%$ . Значительной растворимости  $\text{HgSe}$  в  $\text{MnSe}$  при этих же условиях не обнаружено (в пределах ошибки эксперимента параметр решетки остается постоянным). Твердые растворы на основе  $\text{HgSe}$  имеют структуру сфалерита.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [426].



## СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ HgTe

## Система HgTe — HgO

Путем гидролиза галогентеллуридов ртути получено соединение  $\text{Hg}_3\text{OTe}_2$ , которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 6,48 \text{ \AA}$  [25].

Система HgTe —  $\text{HgCl}_2$ 

В системе синтезировано соединение  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  светло-желтого цвета, которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 9,33 \text{ \AA}$  [25, 433, 434], соединение  $\text{Hg}_5\text{TeCl}_6$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки  $a = 8,944 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,846 \text{ \AA}$  [334], и  $\text{Hg}_5\text{Te}_2\text{Cl}_6$  [433]. Соединение  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной HCl [433]. Рентгенографическая плотность его  $7,79 \text{ г/см}^3$ , оптическая ширина запрещенной зоны  $3,0 \text{ эВ}$  [25]. Соединение  $\text{Hg}_5\text{TeCl}_6$  при  $250\text{--}350^\circ \text{C}$  сублимируется без разложения [334].

Соединение  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  синтезировано взаимодействием  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и Te (выдержка при  $300^\circ \text{C}$  в течение 10 ч, а затем при  $250\text{--}270^\circ \text{C}$  в течение 60 ч) [25]. Соединения  $\text{Hg}_5\text{TeCl}_6$  и  $\text{Hg}_5\text{Te}_2\text{Cl}_6$  получены отжигом смесей, содержащих соответствующие количества HgTe и  $\text{HgCl}_2$  [334, 433].

Система HgTe —  $\text{HgBr}_2$ 

В системе синтезировано соединение  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  желтого цвета, которое кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 9,62 \text{ \AA}$  [25] ( $a = 9,54 \text{ \AA}$  [433, 434]). Оно устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной HCl [433]. Рентгенографическая плотность его  $7,59 \text{ г/см}^3$ ,

оптическая ширина запрещенной зоны  $2,7 \text{ эВ}$  [25].

Соединение  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  синтезировано взаимодействием  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  и Te (выдержка при  $290^\circ \text{C}$  в течение 10 ч, а затем при  $240\text{--}260^\circ \text{C}$  в течение 60 ч) [25]. Отжигом смесей, содержащих соответствующие количества HgTe и  $\text{HgBr}_2$ , получено [433] соединение  $\text{Hg}_5\text{Te}_2\text{Br}_6$ .

Система HgTe —  $\text{HgI}_2$ 

В системе синтезировано соединение  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$  темно-красного цвета, которое кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами решетки  $a = 9,78 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,14 \text{ \AA}$  и  $\beta = 96^\circ$  [25, 433]. Это соединение устойчиво к действию воды, разбавленных минеральных кислот и концентрированной HCl [433]. Рентгенографическая плотность его  $7,64 \text{ г/см}^3$ , оптическая ширина запрещенной зоны  $2,1 \text{ эВ}$  [25].

Соединение  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$  синтезировано взаимодействием  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  и Te (выдержка при  $180^\circ \text{C}$  в течение 10 ч, а затем при  $130\text{--}150^\circ \text{C}$  в течение 60 ч) [25].

## Система HgTe — AlSb

Растворимость AlSb в HgTe, определенная с помощью микроструктурного и рентгенофазового анализов, не превышает 5% [43]. Образцы синтезировали из исходных бинарных соединений и гомогенизировали многократным зонным выравниванием.

Система HgTe —  $\text{Al}_2\text{Te}_3$ 

В системе получено соединение  $\text{HgAl}_2\text{Te}_4$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки  $a = 5,992 \text{ \AA}$  и  $c =$

$= 12,09 \text{ \AA}$  ( $c = 6,045 \text{ \AA}$ ). Рентгенографическая плотность его  $5,816 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $5,79 \text{ г/см}^3$  [379].

С целью получения соединения  $\text{HgAl}_2\text{Te}_4$  теллурид ртути смешивали с эквивалентными количествами порошка алюминия и теллура, смесь прессовали в таблетки, помещали в корундовые тигли и отжигали 12—24 ч при  $600\text{—}700^\circ \text{C}$ . Взаимодействие происходило полностью только после длительного отжига образцов при  $600^\circ \text{C}$ .

### Система $\text{HgTe} - \text{GaSb}$

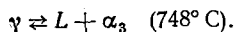
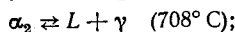
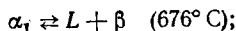
Растворимость  $\text{HgTe}$  в  $\text{GaSb}$ , определенная с помощью рентгенофазового и микроструктурного анализов, достигает 10% [4].

### Система $\text{HgTe} - \text{GaTe}$

В системе образуется соединение  $\text{HgGaTe}_2$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки  $a = 11,85 \text{ \AA}$  и  $c = 6,84 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его  $7,31 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $7,30 \text{ г/см}^3$ , ширина запрещенной зоны  $2,4 \text{ эВ}$  [119].

### Система $\text{HgTe} - \text{Ga}_2\text{Te}_3$

Диаграмма состояния (рис. 189) перитектического типа [440]. В системе  $3\text{HgTe} - \text{Ga}_2\text{Te}_3$  протекают четыре перитектические реакции:



Перитектические соединения при  $696$  и  $708^\circ \text{C}$  содержат соответственно  $37,5\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  ( $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$ ) и  $50\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  ( $\text{Hg}_8\text{Ga}_2\text{Te}_8$ ).

В системе  $3\text{HgTe} - \text{Ga}_2\text{Te}_3$  существуют три области твердых растворов с разупорядоченной дефектной структурой типа сфалерита ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ ), а также  $\beta$ -фаза (соединение  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$ ) и  $\gamma$ -фаза ( $\text{HgGa}_2\text{Te}_4$ ).  $\beta$ -Фаза содержит  $37,5\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  и, согласно рентгеновским измерениям, имеет структуру типа сфалерита или орторомбическую с соотношением  $a : b : c = 1 : 2 : \sqrt{2}$ .  $\gamma$ -Фаза содержит  $75\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  и имеет дефектную структуру халькопирита с параметрами решетки  $a = 6,005 \text{ \AA}$  и  $c = 12,01 \text{ \AA}$  [379] ( $\text{HgGa}_2\text{Te}_4$  может кристаллизоваться и в структуре сфалерита с параметром  $a = 6,005 \text{ \AA}$  [379]). Рентгенографическая плотность  $\text{HgGa}_2\text{Te}_4$   $6,481 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая  $6,42 \text{ г/см}^3$  [379].

При  $650^\circ \text{C}$  область твердых растворов на основе  $\text{HgTe}$  ( $\alpha_1$ -фаза) простирается до  $24\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ ;

$\alpha_2$ -фаза существует в интервале  $47\text{—}53\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ , а  $\alpha_3$ -фаза — в интервале  $86\text{—}100\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ . Область гомогенности соединения  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$  находится в интервале  $35\text{—}40\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ , а соединения  $\text{HgGa}_2\text{Te}_4$  — в интервале  $72\text{—}78\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ .

Результаты определения области несмешиваемости противоречивы. Выделить более достоверный не представляется возможным. Область не-

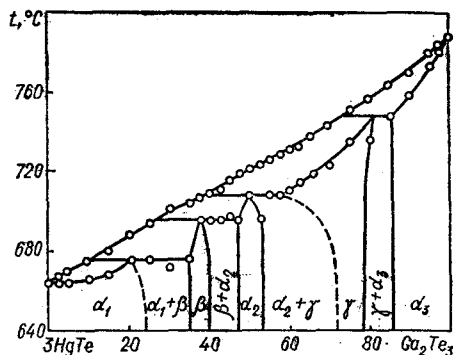


Рис. 189. Диаграмма состояния системы  $3\text{HgTe} - \text{Ga}_2\text{Te}_3$  [440].

смешиваемости в системе  $3\text{HgTe} - \text{Ga}_2\text{Te}_3$ , определенная по изменению параметра решетки, находится в интервале  $42\text{—}73\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  [488]. Согласно [440], никакого разупорядочения орторомбической и тетрагональной структур в системе не наблюдается, а в твердом состоянии существуют две области несмешиваемости: между  $24$  и  $34\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  и между  $53$  и  $72\%$   $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ .

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и металлографического анализов [440]. Исходные образцы синтезировали из бинарных соединений и отжигали  $100$  ч при  $650^\circ \text{C}$ . Для металлографических исследований полученные образцы подвергли химической полировке.

### Система $\text{HgTe} - \text{InAs}$

Наиболее достоверная диаграмма состояния принадлежит к типу III по классификации Розебома [184]. В системе существуют твердые растворы во всей области концентраций [107, 150, 184], незначительные количества включений замечены вблизи  $\text{InAs}$  [107]. Зависимость параметра решетки от состава имеет линейный характер. Область возможного распада твердых растворов обнаружена вблизи линии ликвидуса. Рентгенограммы сплавов, отожженных при  $500^\circ \text{C}$  в течение  $250$  ч, имеют вид, характерный для многофазных образцов.

Система исследована с помощью дифференциально-термического [184] и микроструктурно-

го анализов [107] и измерения электропроводности [150]. Сплавы системы синтезировали из элементарных веществ с 4—5-часовой выдержкой при 620° С и последующим повышением температуры до 900—1100° С (в зависимости от состава образцов). Для достижения равновесия был применен гомогенизирующий отжиг в течение 550—600 ч при 570—600° С [107].

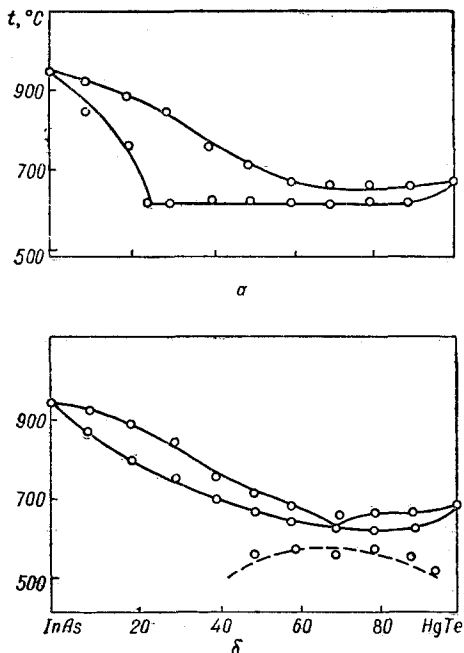


Рис. 190. Диаграмма состояния системы HgTe — InAs [184]:  
а — первый отжиг; б — второй отжиг.

Образцы отжигали при 610° С (рис. 190, а) в течение 250 ч. После этого был проведен дополнительный отжиг с постепенным повышением температуры до 650° С для составов с содержанием HgTe более 50%. Температуру отжига сплавов, содержащих менее 50% HgTe, поднимали до 650—850° С [184]. При дополнительном отжиге результаты более достоверны (рис. 190, б).

### Система HgTe — InSb

Диаграмма состояния не построена. С помощью микроструктурного анализа установлено, что при 500° С растворимость HgTe в InSb достигает 10%, а твердые растворы на основе HgTe простираются до 5% InSb. Сплавы системы в интервале 10—80% InSb содержат свободную ртуть [26].

### Система HgTe — In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 191) перитектического типа [463]. Кривые солидуса получены из термограмм нагревания предварительно гомогенизированных образцов. В системе 3HgTe — In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> существуют три области твердых растворов с неупорядоченной структурой цинковой

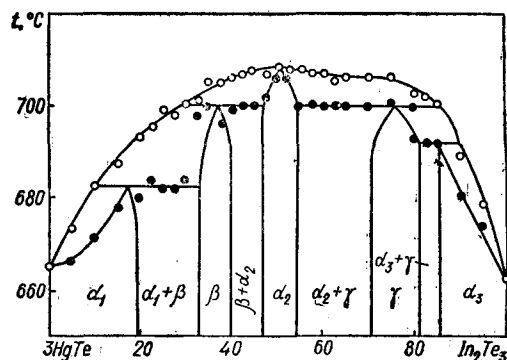


Рис. 191. Диаграмма состояния системы 3HgTe — In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [463]:

● — солидус; ○ — ликвидус.

обманки ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ ),  $\beta$ -фаза (соединение Hg<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>) и  $\gamma$ -фаза (соединение HgIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>) [463, 464]. Соединения Hg<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>8</sub> и HgIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> образуются по перитектическим реакциям и содержат соответственно 37,5 и 75% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.  $\gamma$ -Фаза имеет структуру халькопирита с элементарной ячейкой, приблизительно вдвое превышающей размеры в структуре цинковой обманки. Параметры решетки HgIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> составляют  $a = 6,174 \text{ \AA}$  и  $c = 12,35 \text{ \AA}$ , рентгенографическая плотность его 6,595 г/см<sup>3</sup>, пикнометрическая 6,34 г/см<sup>3</sup> [379].

В системе 3HgTe — In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> существует еще одно соединение Hg<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> (50% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), плавящееся конгруэнтно [463]. Это соединение вступает в перитектическое взаимодействие с упорядоченными фазами  $\beta$  и  $\gamma$  при 700° С.

Протяженность твердых растворов при 650° С имеет следующий характер, % In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:  $\alpha_1$  — 0—19;  $\alpha_2$  — 47—54;  $\alpha_3$  — 86—100;  $\beta$  — 33—40 и  $\gamma$  — 70—81 [463].

Есть другие исследования системы [489]. При 620—650° С растворимость In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в 3HgTe достигает 48%, а начиная приблизительно с 20% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, обнаруживается новый тип упорядочения, напоминающий халькопирит с псевдокубической структурой. Со стороны In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> твердые растворы со структурно халькопирита образуются в области 10—40% 3HgTe.

Различия в определении существования двухфазной области [489 и 5, 463, 464], очевидно, связаны со сложным характером физико-химического взаимодействия в этой системе.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [463, 464]. Монокристаллы  $\text{HgIn}_2\text{Te}_4$  получены методом химических транспортных реакций [80].

### Система $\text{HgTe} - \text{TlTe}$

В системе обнаружено соединение  $\text{HgTlTe}_2$ , которое кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки  $a = 8,534 \text{ \AA}$  и  $c = 7,29 \text{ \AA}$ . Рентгенографическая плотность его  $8,37 \text{ г/см}^3$ , пикнометрическая —  $8,35 \text{ г/см}^3$ , ширина запрещенной зоны —  $0,20 \text{ эВ}$  [119].

### Система $\text{HgTe} - \text{Tl}_2\text{Te}$

Диаграмма состояния (рис. 192) эвтектического типа с перитектическими превращениями [14]. Эвтектика содержит 46%  $\text{HgTe}$  и кристаллизуется при  $347^\circ \text{C}$ . В системе обнаружено соединение  $\text{Hg}_3\text{Tl}_2\text{Te}_4$ , образующееся по перитектической реакции при  $455^\circ \text{C}$  и составе приблизительно 65%  $\text{HgTe}$ . Соединение  $\text{Hg}_3\text{Tl}_2\text{Te}_4$  пре-

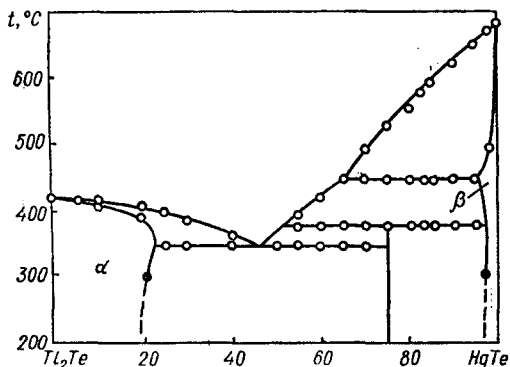


Рис. 192. Диаграмма состояния системы  $\text{HgTe} - \text{Tl}_2\text{Te}$  [14]:

○ — дифференциально-термический анализ; ● — измерение микротвердости.

терпевает полиморфное превращение вблизи  $380^\circ \text{C}$ .

На основе исходных компонентов образуются ограниченные твердые растворы. Область гомогенности на основе  $\text{Tl}_2\text{Te}$  простирается до 22%  $\text{HgTe}$ , а на основе  $\text{HgTe}$  — до 92%  $\text{HgTe}$ . Области твердых растворов с понижением температуры уменьшаются и, согласно измерениям микротвердости, при  $300^\circ \text{C}$  составляют 20 и 94%  $\text{HgTe}$ .

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового ана-

лизов, а также измерения микротвердости [14]. Исходные образцы готовили сплавлением  $\text{HgTe}$  и  $\text{Tl}_2\text{Te}$ , взятых в необходимых соотношениях.

### Система $\text{HgTe} - \text{GeTe}$

Диаграмма состояния (рис. 193) эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии [85—87]. Эвтекти-

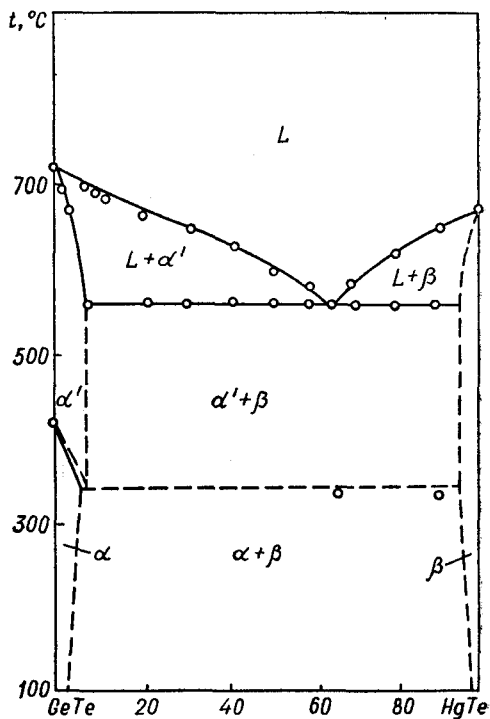


Рис. 193. Диаграмма состояния системы  $\text{HgTe} - \text{GeTe}$  [85—87].

ка кристаллизуется при  $560^\circ \text{C}$ . Система характеризуется наличием эвтектоидного превращения при  $340^\circ \text{C}$ . Микроструктурным и рентгенофазовым анализами в сплавах, прошедших длительный гомогенизирующий отжиг ниже температуры эвтектоидного превращения, обнаружены только две фазы, представляющие собой твердые растворы на основе низкотемпературной модификации  $\text{GeTe}$  и  $\text{HgTe}$ . Взаимная растворимость исходных компонентов не превышает 4% [86].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов [85—87].

## Система HgTe — PbTe

Диаграмма состояния (рис. 194) эвтектического типа [53, 55]. Эвтектика содержит 55% HgTe и кристаллизуется при  $605 \pm 5^\circ \text{C}$ . Система является квазибинарным разрезом тройной системы Hg — Pb — Te. Этот разрез пересекает два поля первичной кристаллизации: твердого раствора HgTe в PbTe ( $\alpha$ -фаза), твердого раствора на основе HgTe ( $\beta$ -фаза) и область рас-

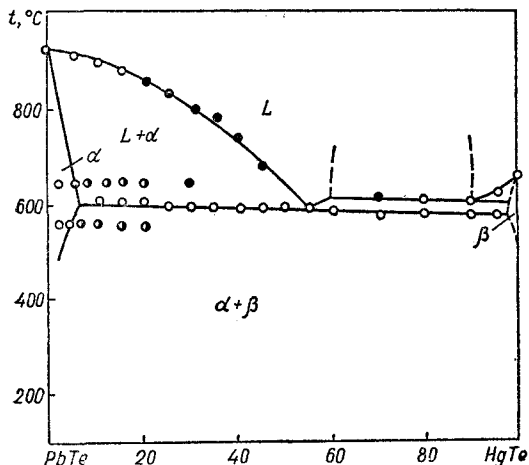


Рис. 194. Диаграмма состояния системы HgTe — PbTe [53, 55]:

○ — нагревание; ● — охлаждение; ⊙ — измерения микротвердости; ⊙ — двухфазные образцы.

слоения. Первичная кристаллизация  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов заканчивается при эвтектической температуре. Растворимость HgTe в PbTe при 560 и  $650^\circ \text{C}$  не превышает 5%. Твердые растворы на основе HgTe при  $560^\circ \text{C}$  простираются до 5% PbTe. В системе наблюдается расслоение в интервале 60—90% HgTe. Температура монотектического равновесия составляет  $635 \pm 5^\circ \text{C}$  [53, 55].

Система исследована с помощью дифференциально-термического анализа, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости и термоЭДС в зависимости от состава [53, 55].

## Система HgTe — Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 195) эвтектического типа [18]. Эвтектика содержит 68% HgTe и кристаллизуется при  $537^\circ \text{C}$ . Взаимной растворимости компонентов в системе не обнаружено.

Система исследована с помощью дифференциально-термического анализа и измерения мик-

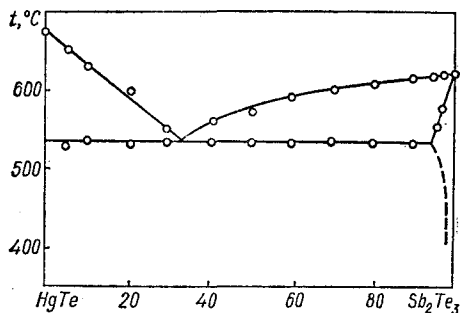


Рис. 195. Диаграмма состояния системы HgTe — Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [18].

ротвердости [18]. Сплавы системы синтезировали из исходных соединений и отжидали 400 ч при  $450^\circ \text{C}$ .

## Система HgTe — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Диаграмма состояния (рис. 196) эвтектического типа [18]. Эвтектика содержит 63% HgTe и кристаллизуется при  $538^\circ \text{C}$ . Взаимной растворимости компонентов в системе не обнаружено.

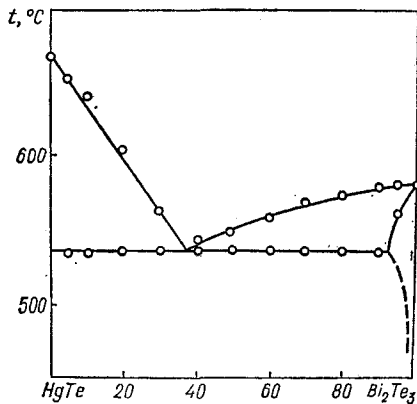


Рис. 196. Диаграмма состояния системы HgTe — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [18].

Система исследована с помощью дифференциально-термического анализа и измерения микротвердости [18]. Исходные образцы системы готовили так же, как и образцы системы HgTe — Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

## Система HgTe — MnTe

Полностью диаграмма состояния не построена. В системе изучены фазовые равновесия (рис. 197) [363]. Начиная с концентрации 35%

MnTe,  $\alpha$ -фаза становится метастабильной. При содержании MnTe более 35% после трехдневного отжига при 450° С наблюдаются следы MnTe<sub>2</sub>. Количество MnTe<sub>2</sub> увеличивается при более длительном отжиге. Первоначальным продуктом является  $\alpha$ -фаза, которая медленно разлагается на MnTe<sub>2</sub> и обогащенную теллуром  $\alpha$ -фазу. Получить однофазный материал, содержащий 50% MnTe путем отжига при 250° С в течение 20 дней не удастся, поскольку при этой температуре реакция не доходит до конца.

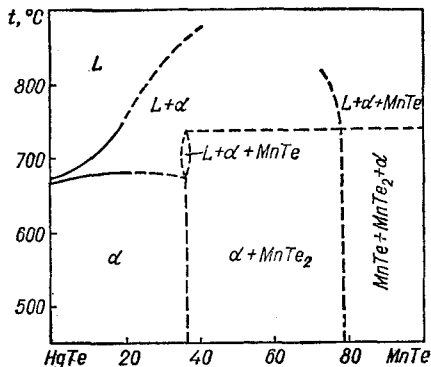


Рис. 197. Фазовые равновесия в системе HgTe — MnTe [363].

Значения параметров решетки  $\alpha$ -фазы в интервале 0—80% MnTe хорошо ложатся на прямую линию [363]. В области 10—20% MnTe при нагревании дифференциально-термическим анализом обнаружены лишь диффузионные термические эффекты. При большем содержании MnTe на кривых нагревания термические эффекты не наблюдаются. По-видимому, при постепенном охлаждении вначале выкристаллизовывается  $\alpha$ -фаза с недостатком Te по отношению к жидкой фазе. Избыток Te может взаимодействовать с жидкой фазой, и при 720° С наблюдается эффект, который связан с образованием MnTe<sub>2</sub>.

Рентгенофазовым анализом обнаружена неомогенная  $\alpha$ -фаза, никаких следов MnTe<sub>2</sub> не замечено. В ходе нагревания эффект при 720° С не был выявлен. Это свидетельствует об отсутствии равновесия при комнатной температуре между MnTe<sub>2</sub> и  $\alpha$ -фазой, если концентрация MnTe ниже 35%.

При содержании MnTe 35—70% после термообработки при 770° С в течение одного дня с последующей закалкой в воде присутствовал MnTe<sub>2</sub> в концентрациях, изменяющихся незакономерно. Это свидетельствует о том, что высокотемпературные фазы не всегда сохраняются. При 35% MnTe обнаружено небольшое количество свободного теллура и неомогенная  $\alpha$ -фаза; при 50% MnTe присутствует MnTe, возможно небольшое количество свободного теллура и  $\alpha$ -фаза с огра-

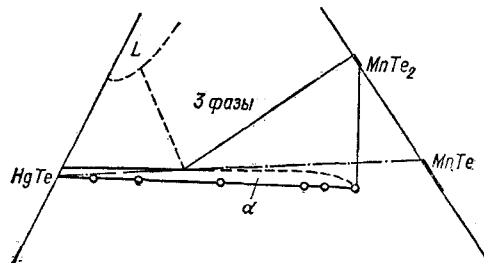


Рис. 198. Область существования твердых растворов при 550° С ( $\alpha$ -фаза) в системе Hg — Mn — Te [363].

ниченной областью составов; при 75% MnTe основной является фаза MnTe<sub>2</sub>, и ее процентное содержание выше, если отжиг проводился при 550° С [363].

При увеличении содержания Mn в  $\alpha$ -фазе наблюдается дефицит теллура, который достигает приблизительно 13% (рис. 198) [363]. Состав Hg<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Te<sub>0,9</sub> стабилен до 770° С, при более высоких температурах система не исследована. Растворимость Te в Hg<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>Te при 450° С составляет приблизительно 2,5%, а Hg — 3% [363].

Монокристаллические образцы твердых растворов системы HgTe — MnTe получены в интервале концентраций 0—20% MnTe [202] и до 30% MnTe [9].

Вероятно [203], область расслоения в сплаве, содержащем 20% MnTe, лежит в пределах 5—15% избыточного Te (от общего количества навески).

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов (табл. 24) [363].

Таблица 24. Результаты дифференциально-термического анализа образцов системы HgTe — MnTe

xMnTe, %	Термический эффект, °С	
	Нагревание (солидус)	Охлаждение (ликвидус)
0	665	669
5	670	680
10	677	698
15	671	709
17,5	675	729
20	669	775
		720 *
25	650	720 **
35	600	720 **

\* Ликвидус не обнаружен.

\*\* Ликвидус не обнаружен, образуется MnTe<sub>2</sub>.

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

## Тройные системы

Система  $ZnS - NaOH - H_2O$ 

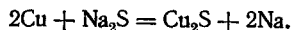
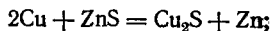
Поверхность ликвидуса не построена. В системе из 1,0—10 М растворов NaOH в интервале 345—410° С [406] получены монокристаллы ZnS со структурой сфалерита.

Система  $ZnS - Na_2S - H_2O$ 

Поверхность ликвидуса не построена. В системе из 1,0—2,0 М растворов  $Na_2S$  в интервале 250—405° С [406] получены монокристаллы ZnS со структурой сфалерита.

Система  $ZnS - Na_2S - Cu$ 

Поверхность ликвидуса не построена. В системе при 1100—1150° С протекают следующие реакции [327]:

Система  $ZnS - Na_2S - ZnO$ 

Система изучена по девяти разрезам, проведенным из вершины  $Na_2S$  [215]. Составы смесей, попадающих на сторону ZnS — ZnO, для каждого разреза отличались между собой на 10 вес.%. Некоторые политермические сечения указанной системы приведены на рис. 199.

Поверхность ликвидуса системы (рис. 200) состоит из семи областей первичной кристаллизации [215]. Области 1 и 2 разделены между собой эвтектической линией (пунктир), точки этой кривой не были обнаружены, однако су-

ществование такой линии обусловлено двумя эвтектическими точками:  $e_4$  на стороне ZnS — ZnO и  $E_1$  на эвтектической кривой  $Ee$ , а также наличием низкотемпературного прогиба изотерм в области лучевого разреза (55,6% ZnS + 44,4% ZnO) —  $Na_2S$  (см. рис. 199, в).

Область 1 является проекцией первичной кристаллизации твердых растворов на основе ZnS, а область 2 — твердых растворов на основе ZnO. В области 3 первично кристаллизуется соединение  $Na_2S \cdot 2ZnS$  (начало кристаллизации при 880° С, 23,8%  $Na_2S$  и 76,2% ZnS), которое выделяется моновариантно по перитектической кривой  $p_1E$ , граничащей с областью 1. На границе с областью 3 существует соединение  $3Na_2S \cdot ZnS$  (область 4), первичная кристаллизация которого (начало при 670° С, 74,4%  $Na_2S$  и 25,6% ZnS) идет инконгруэнтно по перитектической линии  $p_2E$  и заканчивается, как и область 3, на эвтектической кривой  $Ee$ .

Область 5, характеризующая проекцию первичной кристаллизации соединения  $5Na_2S \cdot ZnS$ , охватывает широкий диапазон сплавов. Температуры первичной кристаллизации сплавов, расположенных на перитектической кривой  $p_3p_4$ , укладываются в интервале от 600° С (см. рис. 199, а) до 810° С на стороне ZnS —  $Na_2S$  и 715° С на стороне ZnO —  $Na_2S$ . При этом температуры кристаллизации сплавов от разреза (88,3% ZnS + 11,7% ZnO) —  $Na_2S$  до разреза (8,5% ZnS + 91,5% ZnO) —  $Na_2S$  то увеличиваются, то уменьшаются в небольшом интервале (20—30° С), но в среднем имеют тенденцию к росту в направлении стороны ZnO —  $Na_2S$  и составляют 640—665—685° С. Снижение температур кристаллизации объясняется наличием в системе  $Na_2O$ .

Область 6 является проекцией первичной кристаллизации эвтектической смеси. Кристаллизация эвтектического сплава начинается при 660° С и заканчивается в тройной эвтектической точке при 580° С.

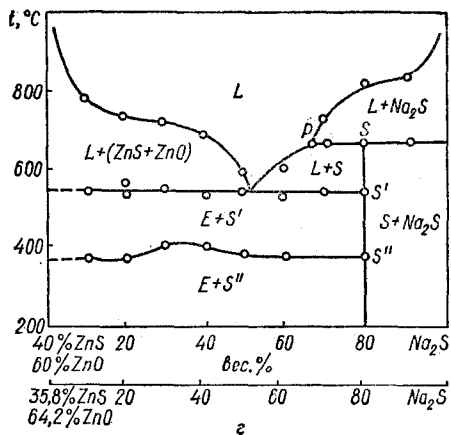
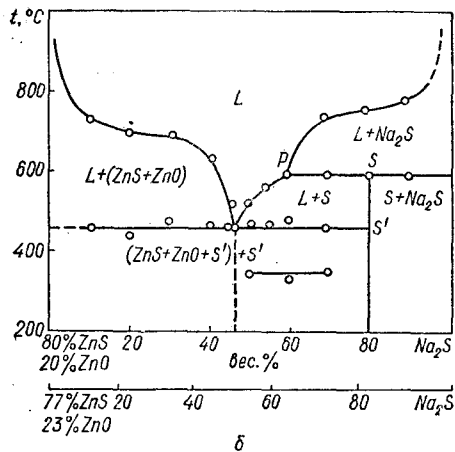
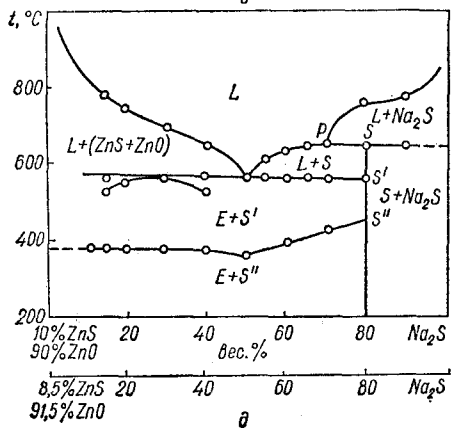
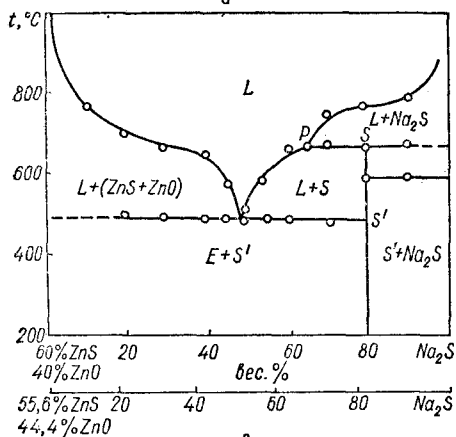
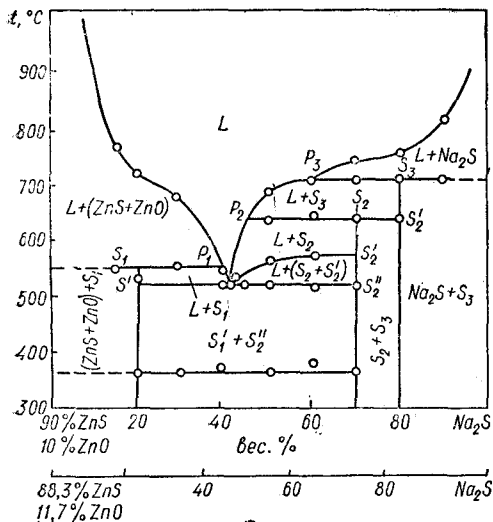


Рис. 199. Политермические сечения системы  $ZnS - Na_2S - ZnO$  [215]:

$a - (88,3\% ZnS + 11,7\% ZnO) - Na_2S$ ;  $b - (77\% ZnS + 23\% ZnO) - Na_2S$ ;  $g - (55,6\% ZnS + 44,4\% ZnO) - Na_2S$ ;  $d - (35,8\% ZnS + 64,2\% ZnO) - Na_2S$ ;  $e - (8,5\% ZnS + 91,5\% ZnO) - Na_2S$ .



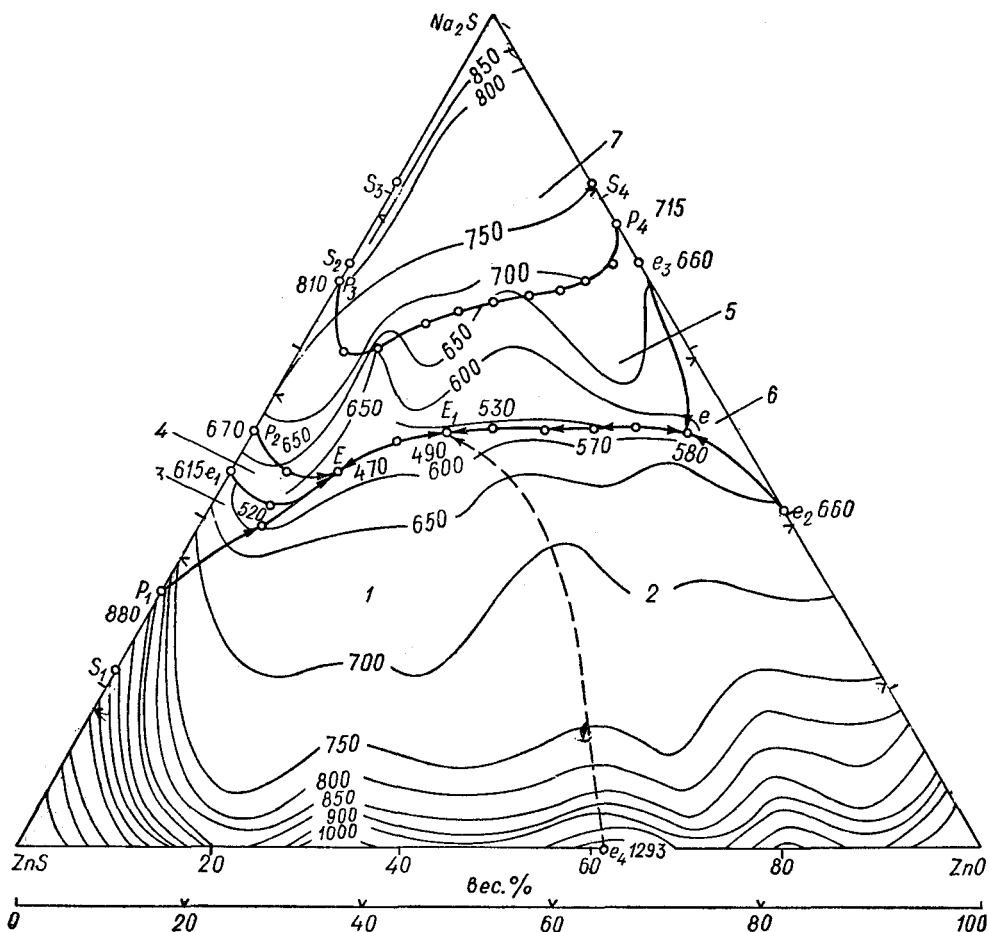


Рис. 200. Поверхность ликвидуса системы  $\text{ZnS} - \text{Na}_2\text{S} - \text{ZnO}$  [215]:

$S_1 - 2\text{ZnS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ ;  $S_2 - \text{ZnS} \cdot 3\text{Na}_2\text{S}$ ;  $S_3 - \text{ZnS} \cdot 5\text{Na}_2\text{S}$ ;  $S_4 - \text{ZnO} \cdot 5\text{Na}_2\text{S}$ .

Точка  $E$  является четверной эвтектикой, кристаллизующейся на основе соединений  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{ZnS}$ ,  $3\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{ZnS}$ ,  $5\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{ZnS}$  и твердого раствора на основе  $\text{ZnS}$ , имеет самую низкую температуру плавления, равную  $470^\circ\text{C}$ .

Область 7 является проекцией первичной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{S}$  из жидкой фазы при  $700-1180^\circ\text{C}$ .

### Система $\text{ZnS} - \text{NaCl} - \text{NH}_4\text{NO}_3$

Поверхность ликвидуса не построена. В системе при  $190-380^\circ\text{C}$  обнаружены фазы  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnCl}_2$  [384].

### Система $\text{ZnS} - \text{K}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

Поверхность ликвидуса не построена. В системе изучена [387] область стеклообразования (рис. 201).

### Система $\text{ZnS} - \text{CuInS}_2 - \text{MnS}$

Поверхность ликвидуса не построена. В системе изучены изотермические разрезы при  $600$ ,  $850$  и  $1050^\circ\text{C}$  (рис. 202) [458]. С повышением температуры области твердых растворов увеличиваются. Область твердых растворов на основе  $\text{CuInS}_2$  граничит с фазовыми полями  $s + ct$  и

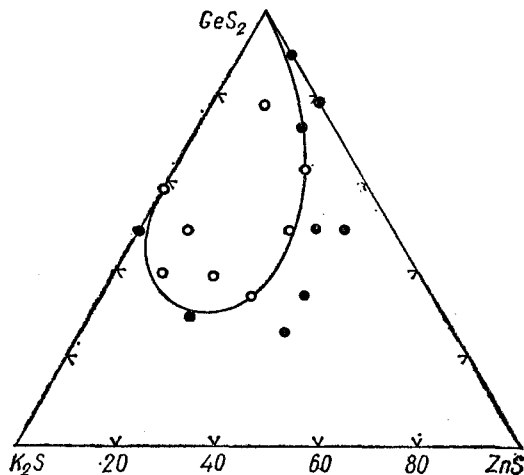


Рис. 201. Область стеклообразования в системе ZnS — K<sub>2</sub>S — GeS<sub>2</sub> [387]:

○ — стеклообразные образцы; ● — кристаллические образцы.

w + ch, границы между которыми не установлены.

Система изучена с помощью рентгенофазового анализа закаленных образцов [458].

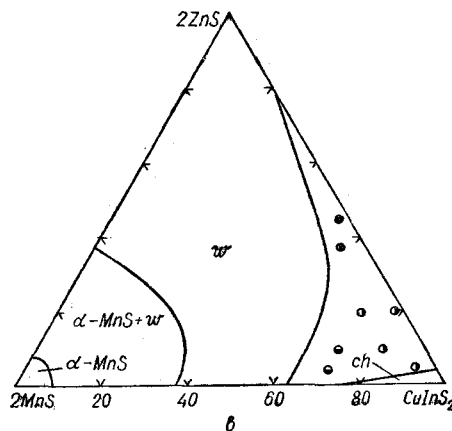
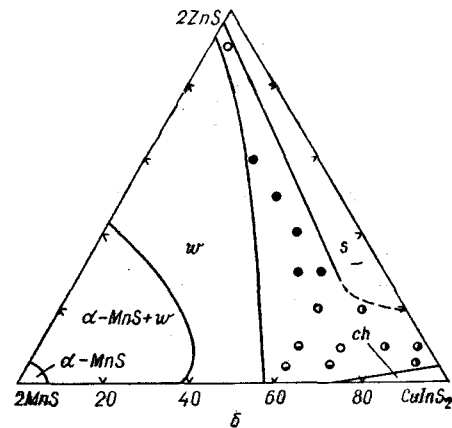
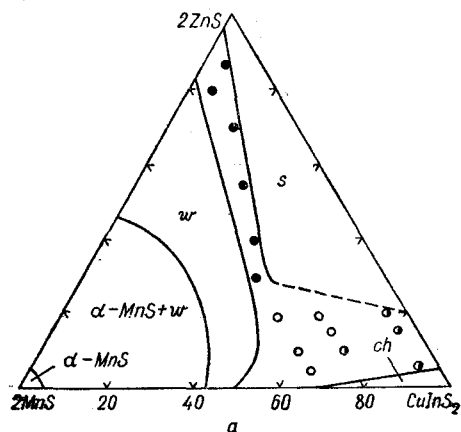
### Система ZnS — Cu<sub>2</sub>S — CaO

Систему изучали по пяти лучевым разрезам, проведенным из поверхности CaO на сторону ZnS — Cu<sub>2</sub>S (рис. 203). Поверхность ликвидуса системы (рис. 204) состоит из полей первичной кристаллизации CaO, CaS, Cu<sub>2</sub>S, ZnS и цинкокальциевого оксисульфида [293]. Поля первичной кристаллизации CaO и CaS занимают основную часть поверхности, значительную часть охватывает поле первичной кристаллизации цинкокальциевого оксисульфида. Образующаяся фаза оксисульфида содержит 25,7% (44,65 вес.%) Zn, 21,65% (23,05 вес.%) Ca, 23,25% (19,8 вес.%) S и 29,40% (12,5 вес.%) O. Она кристаллизуется в виде столбчатых кристаллов темно-серого цвета со слабой анизотропией. Твердый раствор CaO и ZnS в Cu<sub>2</sub>S имеет светло-желтый цвет, сильную анизотропию. При охлаждении он распадается с выделением игольчатых кристаллов ZnS.

Систему ZnS — Cu<sub>2</sub>S — CaO можно представить как псевдотройное сечение взаимной системы

Рис. 202. Изотермические сечения системы 2ZnS — CuInS<sub>2</sub> — 2MnS при 600 (а), 850 (б) и 1050° С (в) [458]:

● — s + w; ○ — s + ch; ○ — s + w + ch; ● — w + ch.



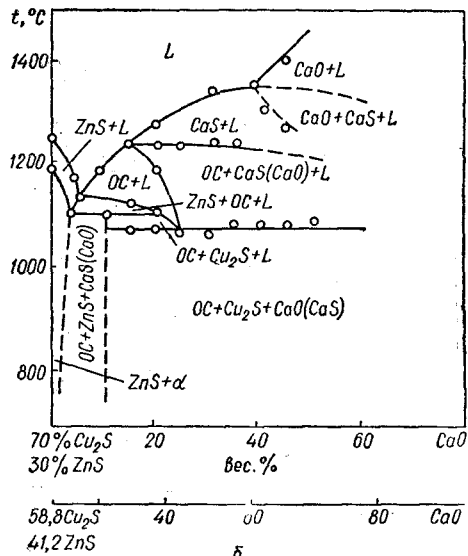
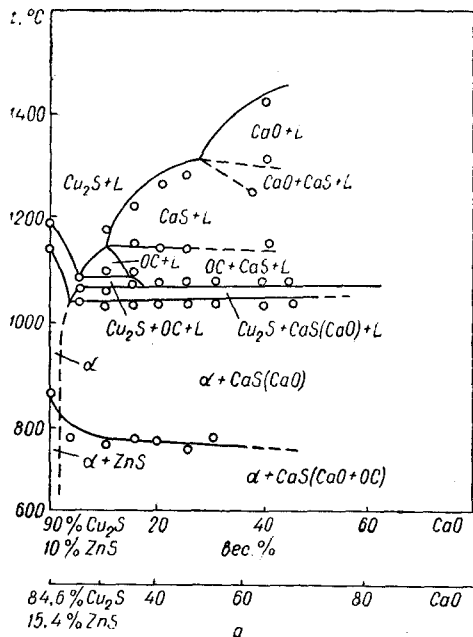


Рис. 203. Политермические сечения системы ZnS — Cu<sub>2</sub>S — CaO [293]:

*a* — (84,6% Cu<sub>2</sub>S + 15,4% ZnS) — CaO; *б* — (58,8% Cu<sub>2</sub>S + 41,2% ZnS) — CaO; *в* — (38,0% Cu<sub>2</sub>S + 62,0% ZnS) — CaO.

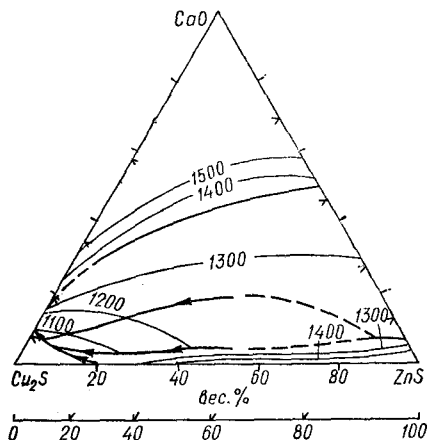
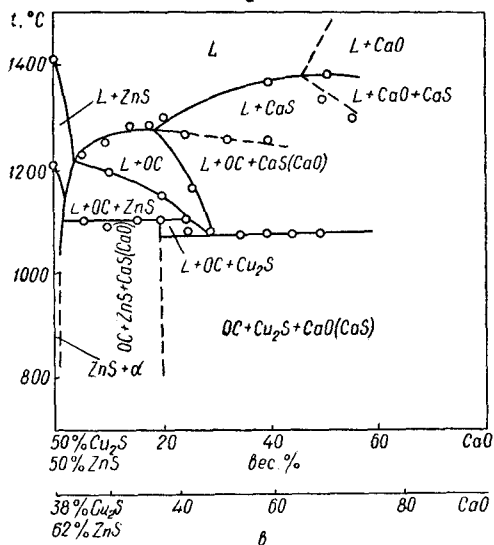


Рис. 204. Поверхность ликвидуса системы ZnS — Cu<sub>2</sub>S — CaO [293].

Zn, Cu, Ca || S, O с взаимодействием исходных компонентов и образованием фаз, фигуративные точки которых лежат вне концентрационного треугольника ZnS — Cu<sub>2</sub>S — CaO [293].

### Система ZnS — Cu<sub>1,8</sub>S — PbS

В системе не образуется сложных соединений [470]. Линия двойной эвтектики Cu<sub>2</sub>S + ZnS

практически примыкает к стороне Cu<sub>2</sub>S — PbS, а точка тройной эвтектики вырождается в двойную эвтектику на той же стороне.

Поверхность ликвидуса системы, построенная по трем лучевым разрезам, проведенным из вершины ZnS (рис. 205), состоит из трех полей первичной кристаллизации исходных сульфидов (рис. 206) [173]. Диаграмма состояния отно-

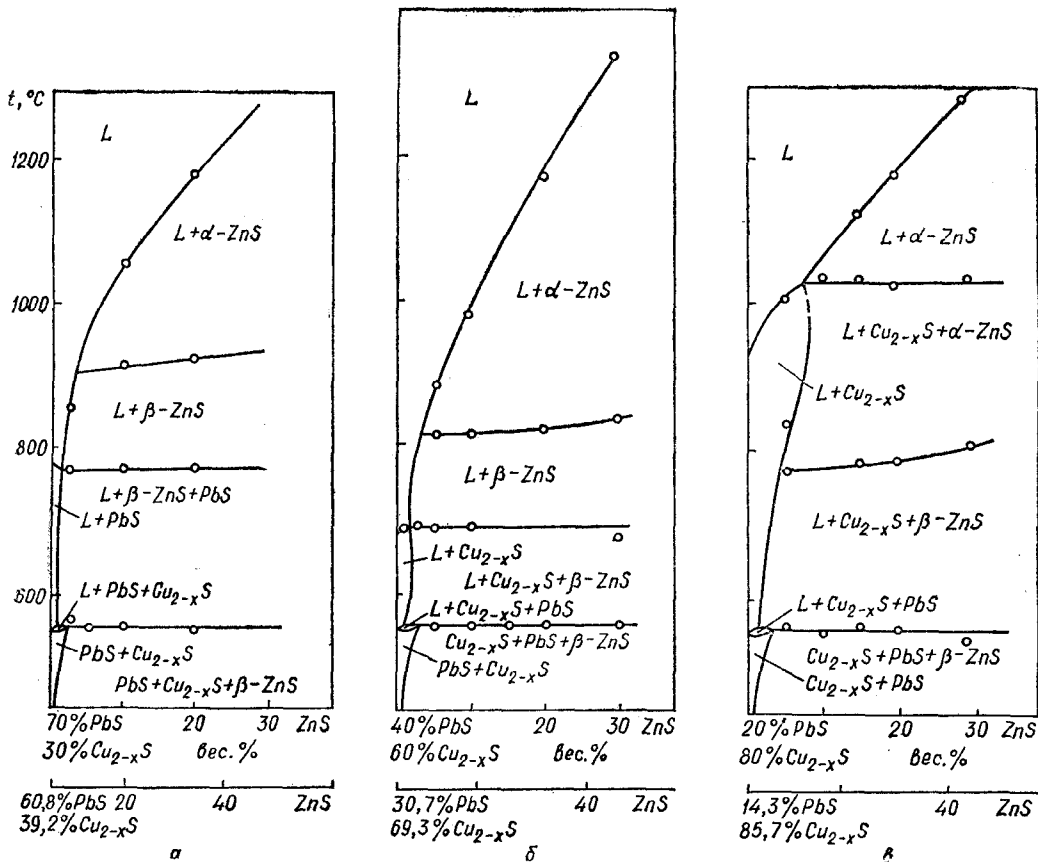


Рис. 205. Политермические сечения системы  $ZnS - Cu_{2-x}S - PbS$  [173]:

а — (60,8%  $PbS + 39,2\% Cu_{2-x}S$ ) —  $ZnS$ ; б — (30,7%  $PbS + 69,3\% Cu_{2-x}S$ ) —  $ZnS$ ; в — (14,3%  $PbS + 85,7\% Cu_{2-x}S$ ) —  $ZnS$ .

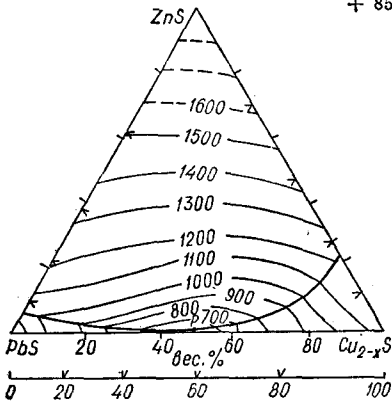
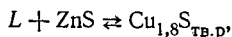
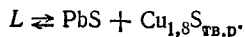


Рис. 206. Поверхность ликвидуса системы  $ZnS - Cu_{2-x}S - PbS$  [173].

сится к типу диаграмм с перитектическим четырехфазным равновесием, которому предшествует одно эвтектическое и одно перитектическое трехфазные равновесия. Доминирующее положение занимает поле первичной кристаллизации  $ZnS$ . Пограничные линии, характеризующие моновариантные процессы эвтектической кристаллизации  $ZnS$ ,  $PbS$  и перитектического взаимодействия



расположены вблизи системы  $PbS - Cu_{2-x}S$  и сходятся в перитектической точке  $P$  неинвариантного равновесия. Кристаллизация в системе заканчивается трехфазным эвтектическим равновесием



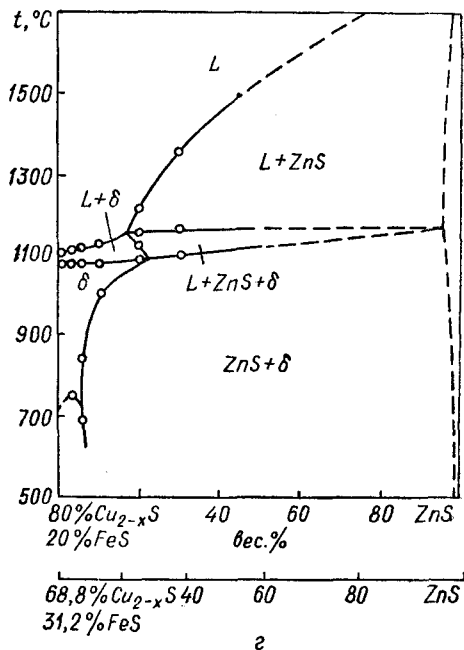
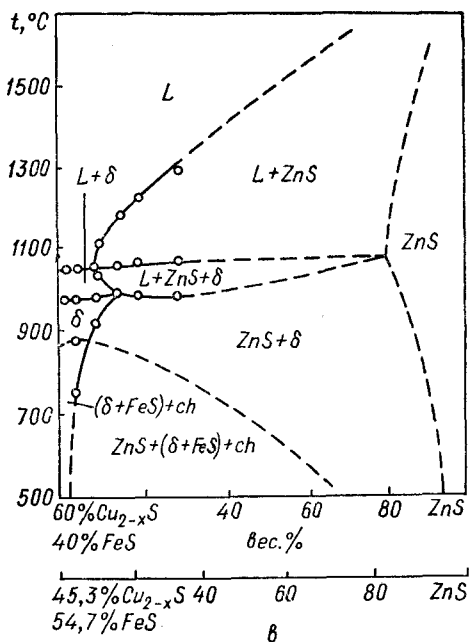
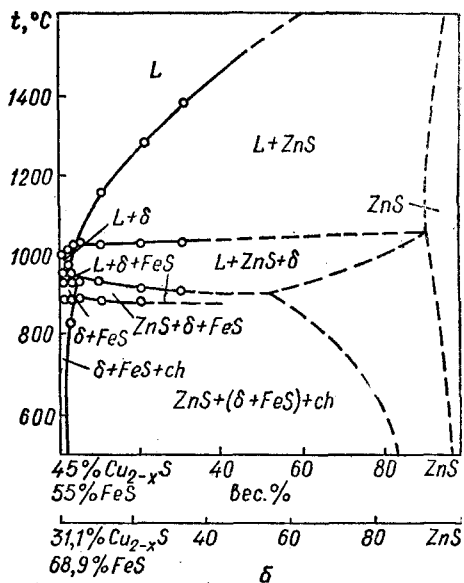
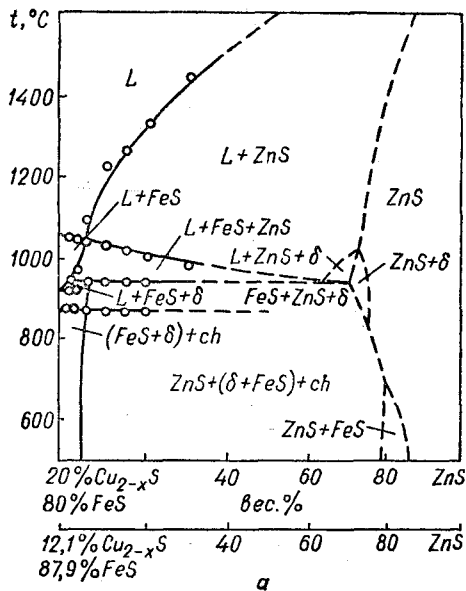


Рис. 207. Политермические сечения системы ZnS —  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  — FeS [231]:

а — (12,1%  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  + 87,9% FeS) — ZnS; б — 31,1%  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  + 68,9% FeS) — ZnS; в — (45,3%  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  + 54,7% FeS) — ZnS; г — (68,8%  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  + 31,2% FeS) — ZnS.

Наиболее легкоплавкий участок системы при-  
мыкает к области двойной эвтектики на стороне  
PbS — Cu<sub>2-x</sub>S, температура которой равна  
560° С.

Система исследована с помощью дифферен-  
циально-термического и микроструктурного ана-  
лизом [173].

### Система ZnS — Cu<sub>2</sub>S — FeS

Поверхность ликвидуса системы, построенная по четырем политермическим сечениям (рис. 207), имеет три поля первичной кристаллизации (рис. 208): FeS, твердых растворов на основе ZnS и твердых растворов на основе Cu<sub>2</sub>S. Поле первичной кристаллизации твердых рас-

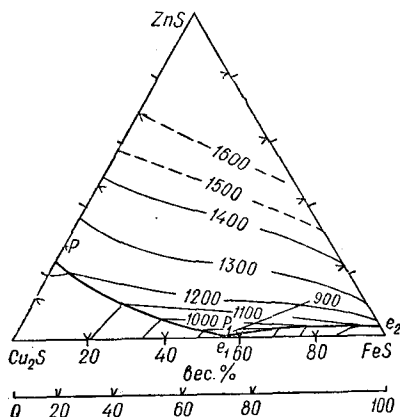


Рис. 208. Поверхность ликвидуса системы ZnS — Cu<sub>2</sub>S — FeS [231].

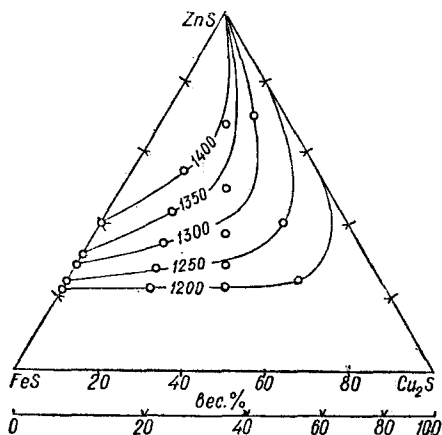


Рис. 209. Область кристаллизации ZnS в системе ZnS — Cu<sub>2</sub>S — FeS при 1200—1400° С [225].

творов на основе ZnS занимает основную часть поверхности ликвидуса [172, 231].

Диаграмма состояния системы относится к типу диаграмм с четырехфазным перитетическим равновесием (точка P<sub>1</sub>, 940° С), которому предшествует эвтектическое (линия e<sub>2</sub>P<sub>1</sub>) и перитетическое (линия pP<sub>1</sub>) трехфазные равновесия. Кристаллизация в системе заканчивается в точке двойной эвтектики e<sub>1</sub> на стороне Cu<sub>2</sub>S — FeS [172].

С помощью измерения давления пара определена [225] область кристаллизации ZnS при 1200—1400° С (рис. 209).

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализом [231].

### Система ZnS — ZnO — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. В системе синтезирован содалит Zn<sub>4</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S, который плавится инконгруэнтно при 1070° С и кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки a = 7,635 ± 0,002 Å [373].

В качестве исходных продуктов для синтеза содалита использовали безводный B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO и ZnS. При температуре около 500° С ZnO взаимодействует с B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием бората, который затем вступает во взаимодействие с ZnS, образуя содалит. Различная плотность бората и ZnS приводит к расслоению, что препятствует полному химическому взаимодействию.

### Система ZnS — PbS — FeS

Часть поверхности ликвидуса, построенная по шести политермическим разрезам (рис. 210), состоит из трех полей первичной кристаллизации (рис. 211). Тройная эвтектика содержит 4,2% ZnS + 54,9% FeS + 40,9% PbS (2,7 вес.% ZnS + 32,1 вес.% FeS + 65,2 вес.% PbS) и кристаллизуется при 820° С [3].

Система исследована с помощью дифференциально-термического, металлографического и химического анализом [3]. Содержание ZnS в изучаемых сплавах не превышало 30 вес.%.

### Система ZnSe — Ga — GaP

С помощью дифференциально-термического и локального рентгеноспектрального анализом, а также измерения микротвердости с использованием метода математического планирования эксперимента исследована часть поверхности ликвидуса системы со стороны Ga (рис. 212) [330].

### Система ZnSe — Ga — GaAs

Полностью поверхность ликвидуса не построена. По четырем политермическим сечениям, проведенным из вершины Ga на сторону ZnSe — GaAs (рис. 213), построена часть ее со стороны

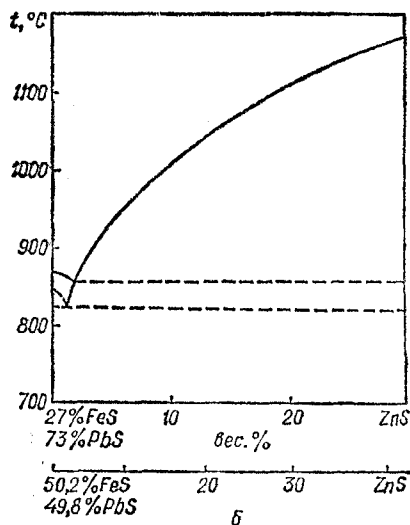
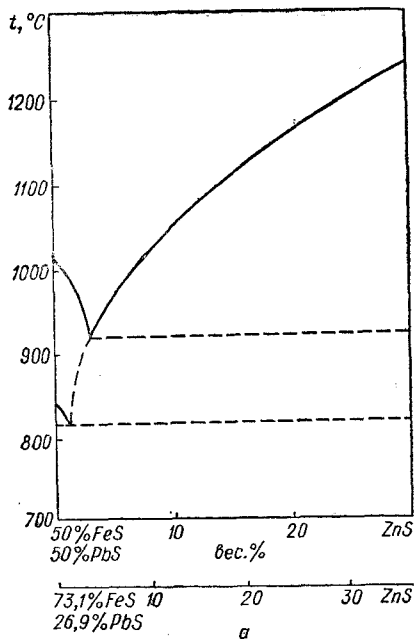


Рис. 210. Политермические сечения системы ZnS — PbS — FeS [3]:  
 а — (73,1% FeS + 26,9% PbS) — ZnS; б — (50,2% FeS + 49,8% PbS) — ZnS; в — (35,8% FeS + 64,2% PbS) — ZnS.

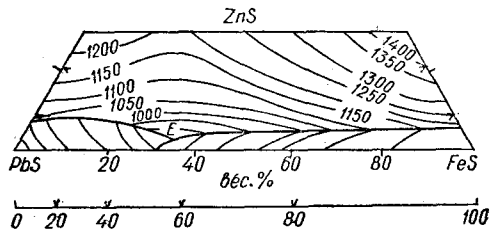
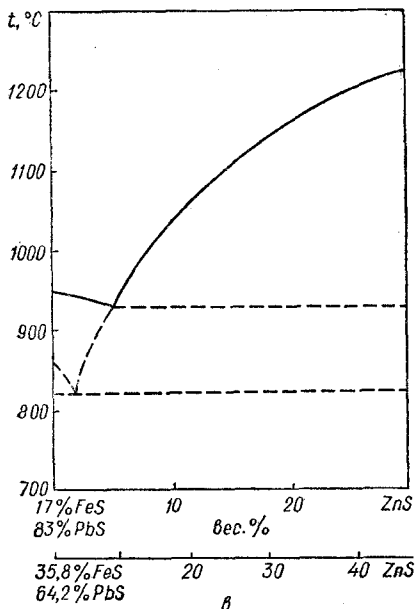


Рис. 211. Часть поверхности ликвидуса системы ZnS — PbS — FeS [3].

Ga (рис. 214). На всех политермических сечениях эвтектика вырождена и кристаллизуется при  $26^{\circ}\text{C}$  [228, 229]. На поверхности ликвидуса наблюдается «долина», вытянутая вдоль стороны Ga — GaAs [194, 228, 229].

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что твердый материал, извлеченный из галлия, представляет собой твердый раствор  $(\text{GaAs})_x - (\text{ZnSe})_{1-x}$  со структурой сфалерита. Таким образом, практически вся поверхность ликвидуса системы ZnSe — Ga — GaAs представляет собой область первичной кристаллизации твердых растворов  $(\text{GaAs})_x - (\text{ZnSe})_{1-x}$ .

Система исследована с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов [194, 228, 229].

### Система ZnSe — GaAs — Sn

С помощью метода определения уменьшения массы кристаллов, выдержанных в равновесии с жидкой фазой, построены изотермические

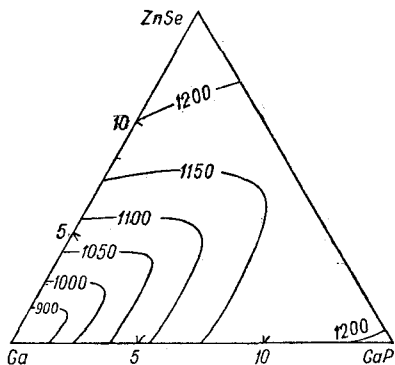


Рис. 212. Поверхность ликвидуса системы ZnSe — Ga — GaP вблизи Ga [330].

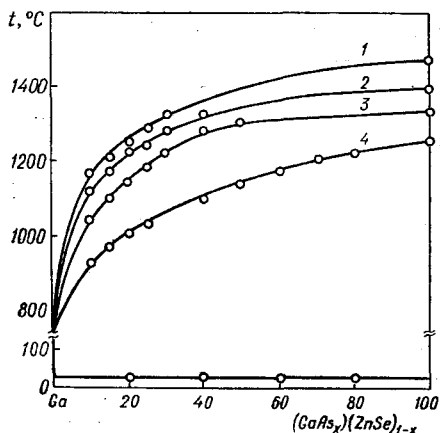


Рис. 213. Политермические сечения Ga —  $(\text{GaAs})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$  [228]:

1 —  $x = 0,2$ ; 2 —  $x = 0,4$ ; 3 —  $x = 0,6$ ; 4 —  $x = 0,8$ .

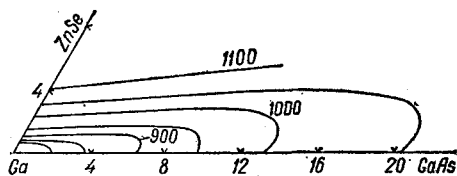


Рис. 214. Часть поверхности ликвидуса системы ZnSe — Ga — GaAs вблизи Ga [194].

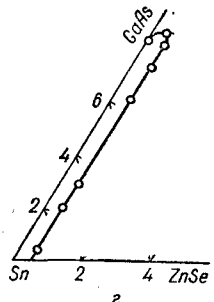
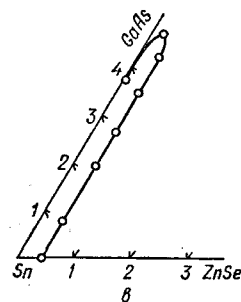
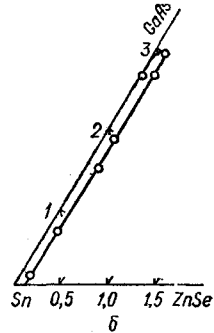
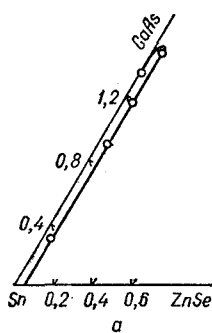


Рис. 215. Изотермические сечения системы ZnSe — GaAs — Sn [230]:

a — 600° C; б — 650° C; в — 700° C; г — 800° C.

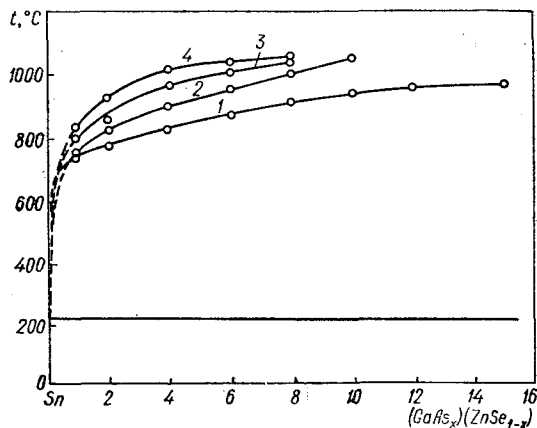


Рис. 216. Политермические сечения Sn —  $(\text{GaAs})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$  [230]:

1 —  $x = 0,8$ ; 2 —  $x = 0,6$ ; 3 —  $x = 0,4$ ; 4 —  $x = 0,2$ .



сечения системы при 600, 650, 700 и 800° С (рис. 215) [230]. С помощью дифференциально-термического анализа построены политермические сечения (рис. 216). На всех политермических сечениях эвтектика вырождена в сторону олова. Температура плавления эвтектики изменяется в пределах 218—222° С в зависимости от состава твердого раствора (чем выше содержание ZnSe, тем выше температура плавления эвтектики).

Твердые растворы (GaAs<sub>x</sub>) — (ZnSe<sub>1-x</sub>) готовили из тщательно перемешанных исходных бинарных соединений путем отжига в течение 100 ч при 1050° С. Полученные образцы смешивали с оловом и отжигали при той же температуре на протяжении 50 ч.

### Система ZnTe — CdTe — Ga

Поверхность ликвидуса системы (рис. 217) построена с применением метода математического планирования эксперимента [268]. Система ис-

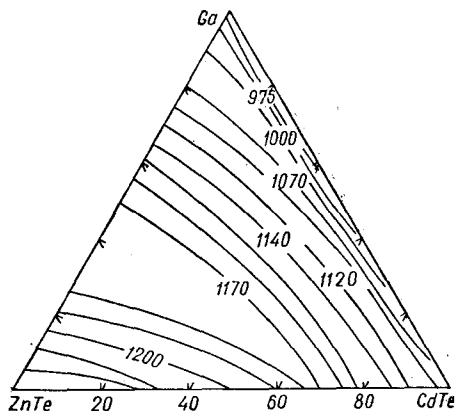


Рис. 217. Поверхность ликвидуса системы ZnTe — CdTe — Ga [268].

следована с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов.

### Система CdS — K<sub>2</sub>S — GeS<sub>2</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. В системе исследована область стеклообразования (рис. 218) [387].

### Система CdS — KCl — CdCl<sub>2</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. Методом направленной зонной перекристаллизации

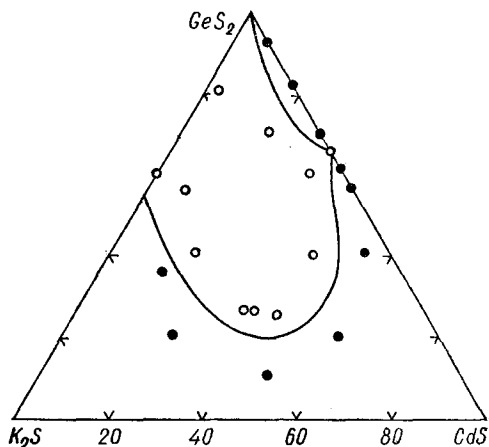


Рис. 218. Область стеклообразования в системе CdS — K<sub>2</sub>S — GeS<sub>2</sub> [387]:  
○ — стеклообразные образцы; ● — кристаллические образцы.

с использованием радиоактивных изотопов определен равновесный коэффициент распределения KCl в эвтектике CdS — CdCl<sub>2</sub>:  $k_0 = 0,39$  [198].

### Система CdS — CuS — HgS

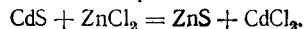
Поверхность ликвидуса не построена. На рентгенограммах прогретых образцов, полученных совместным осаждением сероводородом CdS с CuS и HgS, обнаружены [160] линии, которые не характерны для исходных сульфидов, что свидетельствует о сложных процессах, происходящих при взаимодействии компонентов системы.

### Система CdS — BaS — SnS<sub>2</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. В системе получено соединение CdBaSn<sub>4</sub>, кристаллизующееся в орторомбической структуре с параметрами решетки  $a = 21,86 \pm 0,02$  Å,  $b = 21,69 \pm 0,01$  Å и  $c = 13,18 \pm 0,005$  Å и имеющее рентгенографическую плотность 4,23 г/см<sup>3</sup> пикнометрическую 4,11 г/см<sup>3</sup> [480].

### Система CdS — ZnCl<sub>2</sub> — CdCl<sub>2</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. Методом направленной зонной перекристаллизации с использованием радиоактивных изотопов определен равновесный коэффициент распределения ZnCl<sub>2</sub> в эвтектике CdS — CdCl<sub>2</sub>:  $k_0 = 1,77$ . Поскольку  $k_0 > 1$ , очевидно, происходит [198] следующая обменная реакция:



### Система CdS — CdO — В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. В системе получен [373] борацит Cd<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12,65</sub>S<sub>0,85</sub>, который кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 12,484 \pm 0,004 \text{ \AA}$  и плавится инконгруэнтно при 990° С.

Борацит синтезировали из безводных В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO и CdS. При температуре порядка 500° С CdO и В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реагируют с образованием бората, взаимодействие которого с CdS заканчивается образованием борацита при 920° С. Различная плотность бората и CdS приводит к расслоению, чем и объясняется присутствие в бораците остаточных количеств бората и CdS. Монокристаллы борацита (иголки длиной 5—8 мм) получены методом транспортных реакций [373].

### Система CdS — CdSe — CdTe

Поверхность ликвидуса не построена. В системе определена граница совместной растворимости CdS и CdSe в CdTe, а также установлено положение двухфазной области (вюрцит + сфалерит). Концентрационная граница  $\alpha$ -твердого раствора (сфалерит) проходит от 25% CdS + CdSe для разреза I до 40% CdS + CdSe для разреза III, т. е. область твердого раствора на основе CdTe увеличивается с увеличением содержания CdSe (рис. 219) [32].

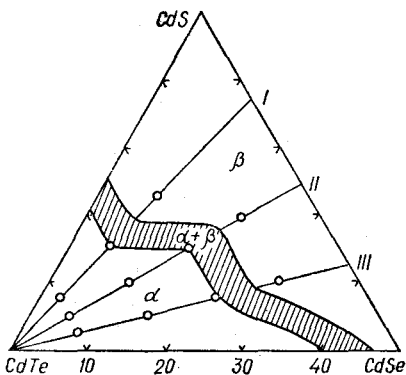


Рис. 219. Фазовые области в системе CdS — CdSe — CdTe при медленном охлаждении образцов после плавления [32].

Температуры плавления образцов в области твердых растворов на основе CdTe близки к температуре плавления CdTe или несколько ниже ее.

Система исследована со стороны CdTe с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости на поликристал-

лических образцах, составы которых соответствуют положению точек на трех лучевых разрезах с соотношением CdS : CdSe = 3 : 1; 1 : 1 и 1 : 3 в интервале 100—50% CdTe [32, 36, 37]. Перед плавлением исходные образцы спекали при 800° С.

### Система CdS — HgS — GeS<sub>2</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. Путем совместного осаждения сероводородом CdS с HgS и GeS<sub>2</sub> и дальнейшего нагревания свежеприготовленных осадков до 300° С, а также спеканием HgS и GeS<sub>2</sub> получено соединение Hg<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> [160].

### Система CdS — HgS — SnS<sub>2</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. Рентгенографическим исследованием осадков, полученных совместным осаждением сероводородом CdS с HgS и SnS<sub>2</sub> и нагретых до 300—400° С, новых фаз в системе не обнаружено [160].

### Система CdS — Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. В системе синтезировано соединение CdInGaS<sub>4</sub> с температурой плавления  $950 \pm 20^\circ \text{ С}$ , которое кристаллизуется в ромбоэдрической структуре [452] (гексагональной структуре с параметрами решетки  $a = 3,915 \text{ \AA}$  и  $c = 12,725 \text{ \AA}$  [218]). Вычисленная плотность его  $4,19 \text{ г/см}^3$ , измеренная  $4,23 \text{ г/см}^3$  [218].

### Системы CdS — Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — SiS<sub>2</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)

Поверхности ликвидуса не построены. Изучены изотермические сечения систем при 1050° С [429]. Область существования твердого раствора Ln<sub>6</sub>Cd<sub>y</sub>Si<sub>2,5-y/2</sub> □<sub>1,5-y/2</sub>S<sub>14</sub> сильно ограничена

Таблица 25. Кристаллографические характеристики Ln<sub>6</sub>Cd □ Si<sub>2</sub>S<sub>14</sub>

Лантаноид	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$c/a$	$v, \text{ \AA}^3$
La	10,380	5,750	0,554	536
Ce	10,225	5,705	0,557	515
Pr	10,200	5,700	0,559	512
Nd	10,160	5,685	0,559	508
Sm	10,060	5,660	0,563	496
Gd	9,985	5,635	0,564	486

Примечание. Здесь и в табл. 26 точность определения  $a$  и  $c$  равна соответственно  $\pm 0,004$  и  $\pm 0,002 \text{ \AA}$ .

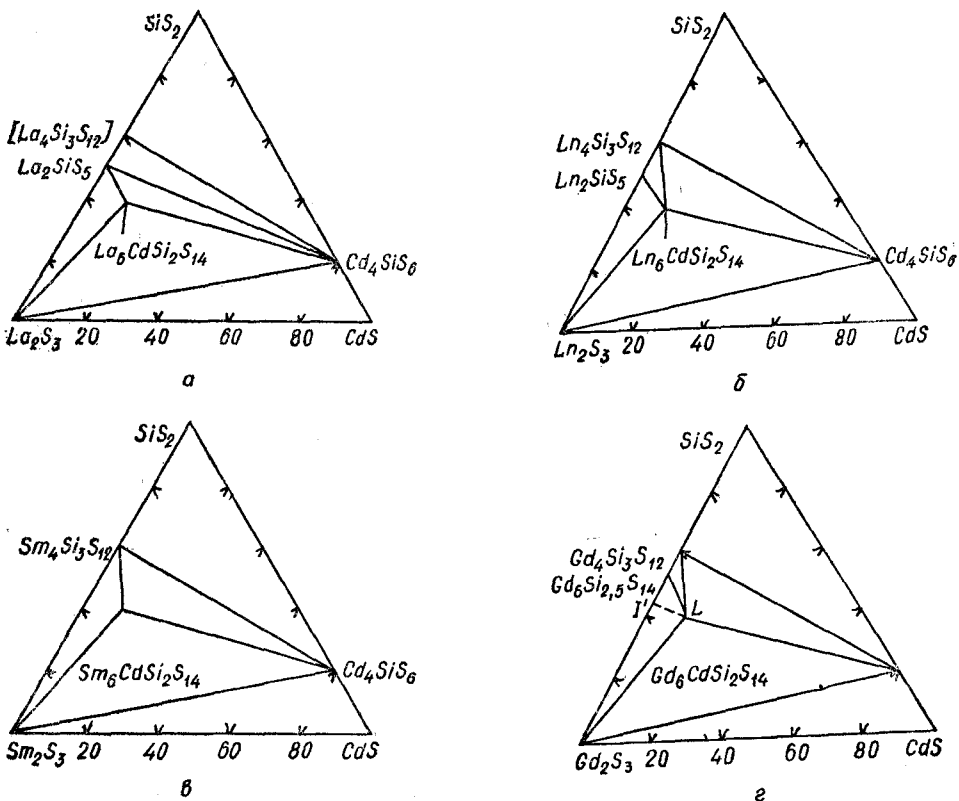


Рис. 220. Системы CdS —  $Ln_2S_3$  —  $SiS_2$  при 1050° С [429]:

а — CdS —  $La_2S_3$  —  $SiS_2$ ; б — CdS — (Ce, Pr, Nd) $_2S_3$  —  $SiS_2$ ; в — CdS —  $Sm_2S_3$  —  $SiS_2$ ; г — CdS —  $Gd_2S_3$  —  $SiS_2$ .

(рис. 220, а—г). Его формула близка к  $Ln_6Cd \square Si_2S_{14}$ . Очень слабое изменение параметров не позволяет уточнить протяженность области твердых растворов.

В системе CdS —  $Gd_2S_3$  —  $SiS_2$  (рис. 220, г), которая является единственной, где существует фаза  $Gd_6Si_{2,5}S_{14}$ , обнаружены протяженные твердые растворы в интервале составов от  $Gd_6Si_{2,5}S_{14}$  до  $Gd_6CdSi_2S_{14}$ . Формула твердых растворов следующая:  $Gd_6Cd_ySi_{2,5-y/2} \square_{1,5-y/2}S_{14}$ .

В соединениях  $Ln_6CdSi_2S_{14}$  кремний занимает исключительно тетраэдрические места, а Cd — октаэдрические (как и в случае  $Ln_6Cd \square Ge_2S_{14}$ ) (табл. 25) [429].

### Системы CdS — $Ln_2S_3$ — $GeS_2$

Поверхности ликвидуса не построены. Изучены изотермические сечения при 1050° С (рис. 221, а) [429]. Прямая *IJ* соответствует по-

степенному замещению германия кадмием в решетке  $Ln_6Ge_{2,5}S_{14}$ . Формула твердого раствора следующая:  $Ln_6Cd_yGe_{2,5-y/2} \square_{1,5-y/2}S_{14}$  (табл. 26).

При перемещении по линии *IJ* на отрезке *IL* обнаруживается твердый раствор

Таблица 26. Кристаллографические характеристики  $Ln_6Cd \square Ge_2S_{14}$

Лантаноид	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>v</i> , Å <sup>3</sup>
La	10,378	5,808	0,5596	542
Ce	10,225	5,770	0,5643	522
Pr	10,210	5,770	0,5651	521
Nd	10,154	5,757	0,5670	514
Sm	10,052	5,733	0,5703	502
Gd	9,970	5,725	0,5742	493

### Система CdSe — KCl — CdCl<sub>2</sub>

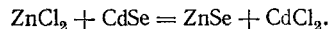
Поверхность ликвидуса не построена. Методом направленной зонной перекристаллизации с использованием радиоактивных изотопов определен равновесный коэффициент распределения KCl в эвтектике CdSe — CdCl<sub>2</sub>:  $k_0 = 0,56$  [198].

### Система CdSe — Cu — Ga

Поверхность ликвидуса не построена. Методом микроструктурного анализа и измерением микротвердости определена растворимость меди в присутствии галлия в CdSe, максимальное значение растворимости 1,3% [118].

### Система CdSe — ZnCl<sub>2</sub> — CdCl<sub>2</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. Равновесный коэффициент распределения ZnCl<sub>2</sub> в эвтектической смеси CdSe — CdCl<sub>2</sub>, определенный с помощью направленной кристаллизации с применением радиоактивных изотопов, составляет  $k_0 = 1,55$  [198]. Поскольку  $k_0 > 1$ , то, очевидно, происходит следующая обменная реакция:



### Система CdSe — CdTe — CdCl<sub>2</sub>

На поверхности ликвидуса системы (рис. 222) наблюдаются два поля первичной кристаллизации: твердых растворов CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> и CdCl<sub>2</sub>, разделенных линией совместной кристаллизации. Минимум, который наблюдается на диаграмме состояния системы CdSe — CdTe, проявляется и на поверхности ликвидуса тройной системы

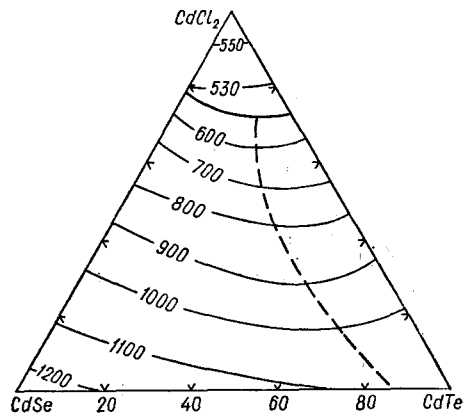


Рис. 222. Поверхность ликвидуса системы CdSe — CdTe — CdCl<sub>2</sub> [204].

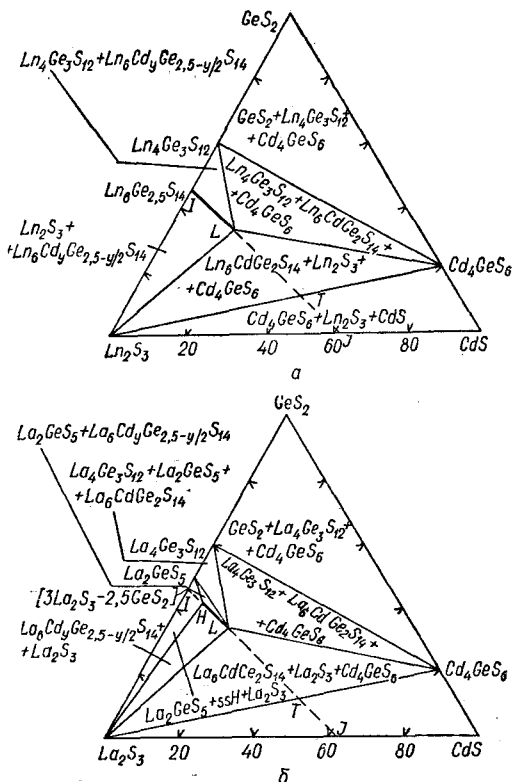


Рис. 221. Системы CdS — Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — GeS<sub>2</sub> при 1050° С [429]:

а — CdS — (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — GeS<sub>2</sub>; б — CdS — La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — GeS<sub>2</sub>.

$\text{Ln}_6\text{Cd}_y\text{Ge}_{2,5-y/2}\text{S}_{14}$  с ромбоэдрической структурой. На отрезке *LT* имеются три фазы: твердый раствор, Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> и  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ ). На отрезке *TJ* также существуют три фазы: Cd<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>,  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ ) и CdS.

В бинарной системе GeS<sub>2</sub> — La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> не существует фазы, отвечающей составу La<sub>6</sub>Ge<sub>2,5</sub>S<sub>14</sub>. Однако в основном исследованы образцы состава La<sub>6</sub>Cd<sub>y</sub>Ge<sub>2,5-y/2</sub>S<sub>14</sub> (прямая *IJ*, рис. 221, б). В области составов с малым содержанием кадмия (отрезок *IH*) существует трехфазная область, включающая  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ , La<sub>2</sub>GeS<sub>5</sub> и фазу с гексагональной симметрией, изотипную фазам, наблюдаемым для других лантаноидов. Параметры этой фазы постепенно изменяются до точки *L*, которая ограничивает область существования твердых растворов. Путем экстраполяции определены значения параметров, отвечающие гипотетической фазе La<sub>6</sub>Ge<sub>2,5</sub>S<sub>14</sub> (табл. 26).

(положение его на поле первичной кристаллизации твердых растворов  $CdSe_xTe_{1-x}$  отмечено пунктиром) [204].

Система исследована с помощью дифференциально-термического анализа.

### Система $CdTe - KCl - CdCl_2$

Поверхность ликвидуса не построена. Методом направленной кристаллизации с применением радиоактивных изотопов определен равновесный коэффициент распределения  $KCl$  в эвтектике  $CdTe - CdCl_2$ :  $k_0 = 0,78$  [198].

### Система $CdTe - AgInTe_2 - HgTe$

Поверхность ликвидуса не построена. В системе изучена область твердых растворов (рис. 223) [443]. Полученные твердые растворы мо-

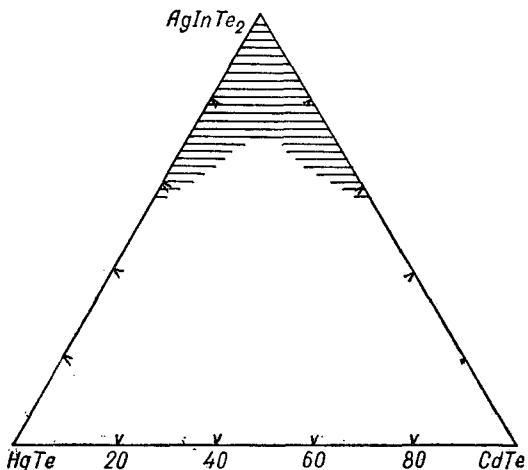


Рис. 223. Область существования твердых растворов в системе  $CdTe - AgInTe_2 - HgTe$  (незаштрихованная часть) [443].

гут быть как  $n$ -, так и  $p$ -типа. Система исследована с помощью дифференциально-термического рентгенофазового и микроструктурного анализов.

### Система $CdTe - ZnCl_2 - CdCl_2$

Поверхность ликвидуса не построена. Методом направленной кристаллизации с применением радиоактивных изотопов определен коэффициент распределения  $ZnCl_2$  в эвтектической смеси  $CdTe - CdCl_2$ :  $k_0 = 1,39$  [198]. Поскольку  $k_0 > 1$ , то возможна следующая обменная реакция:



### Система $CdTe - Cd - InSb$

С помощью дифференциально-термического анализа с применением симплексных решеток исследована поверхность ликвидуса системы (рис. 224) [275].

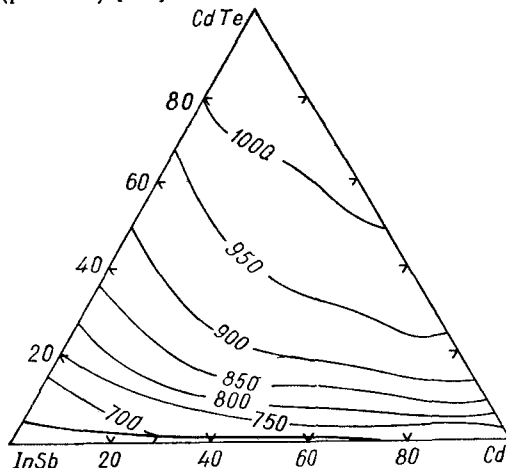


Рис. 224. Поверхность ликвидуса системы  $CdTe - Cd - InSb$  [275].

### Система $CdTe - CdCl_2 - CdI_2$

Поверхность ликвидуса не построена. Изучена растворимость  $CdTe$  в расплавах  $31\% CdCl_2 + 69\% CdI_2$  и  $60\% CdCl_2 + 40\% CdI_2$  в интервале  $500-700^\circ C$  (рис. 225) [260]. Установлено, что время насыщения расплава теллуридом кадмия не превышает 3 ч.

Растворимость исследована методом фильтрации.

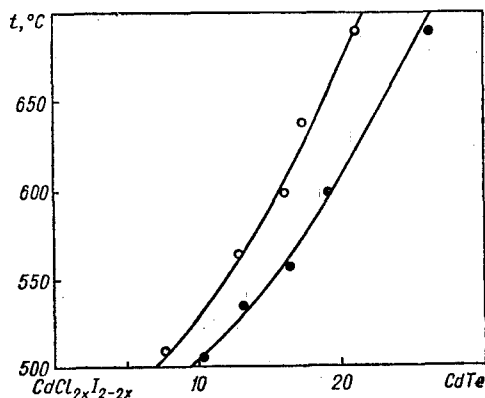


Рис. 225. Температурная зависимость растворимости  $CdTe$  в расплавах  $CdCl_2xI_2-2x$  [260]:

○ — 31%  $CdCl_2$ ; ● — 60%  $CdCl_2$ .

## Система CdTe — In — InAs

С помощью дифференциально-термического анализа с использованием симплексных решеток исследована поверхность ликвидуса системы (рис. 226) [275].

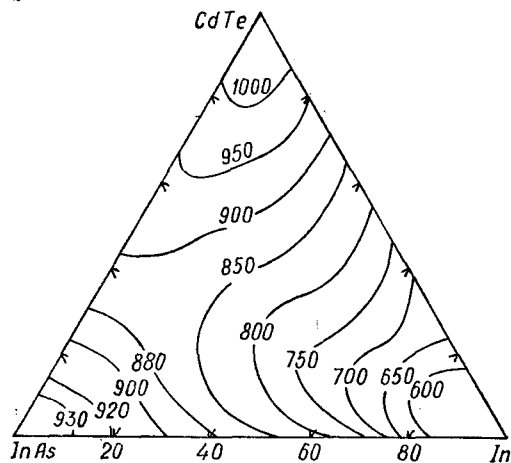


Рис. 226. Поверхность ликвидуса системы CdTe — In — InAs [275].

## Система CdTe — In — InSb

С помощью дифференциально-термического анализа и с использованием математического планирования эксперимента исследована поверхность ликвидуса системы (рис. 227) [275].

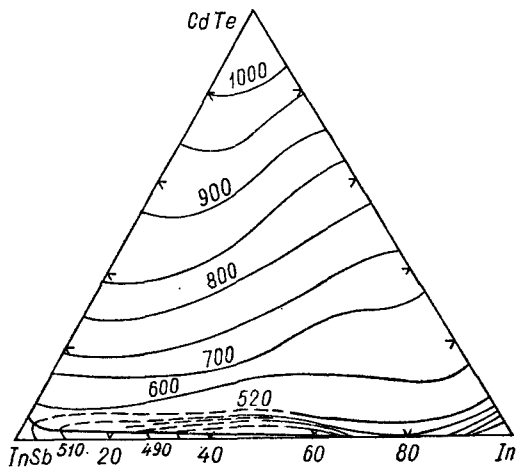


Рис. 227. Поверхность ликвидуса системы CdTe — In — InSb [275].

## Система HgS — HgSe — HgTe

Поверхность ликвидуса не построена. Изучено изотермическое сечение системы при 300°С (рис. 228) [212]. В отсутствие селена ширина области несмешиваемости в твердом состоянии (система HgS — HgTe) составляет 74%, при добавлении 10% HgSe эта область равна 57%, а при введении 20% HgSe разрыв растворимости сокращается до 20%. Таким образом, в системе проявляется заметное влияние селена, возрастающее с повышением температуры. Это относится к области, где присутствие примесей не при-

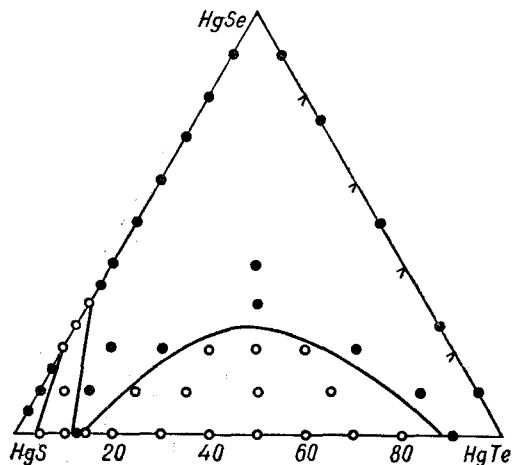


Рис. 228. Изотермическое сечение системы HgS — HgSe — HgTe при 300°С [212]:

● — однофазные образцы; ○ — двухфазные образцы.

водит к изменению модификаций основной фазы. Если примесь после определенного предела вызывает изменение структуры, тогда зависимость обратная. Например, в HgS, содержащий 10% HgSe, при 300°С может войти не более 1,5% HgTe вместо 3,5% при отсутствии селена.

В системе проявляется также взаимное влияние компонентов. При 10% HgSe и 10% HgTe устойчивой является кубическая модификация, в то время как при отсутствии селена эта модификация становится стабильной только при 12% HgTe, а при отсутствии теллура — лишь при 35% HgSe.

## Система HgTe — GeSe — GeSe<sub>2</sub>

Поверхность ликвидуса не построена. В системе изучена область стеклообразования (рис. 229) [369].

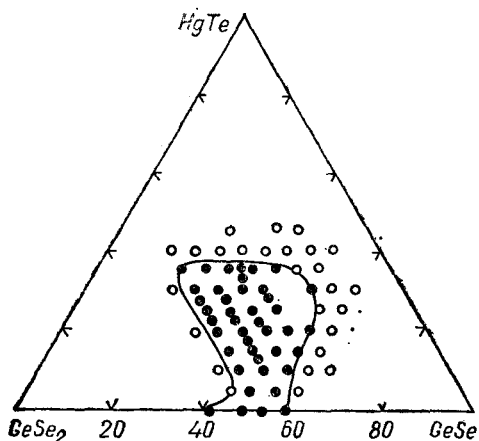


Рис. 229. Область стеклообразования в системе HgTe — GeSe — GeSe<sub>2</sub> [369]:

● — стеклообразные образцы; ○ — кристаллические образцы.

### Система HgTe — GeSe<sub>2</sub> — GeTe

Поверхность ликвидуса не построена. В системе изучена область стеклообразования (рис. 230) [369].

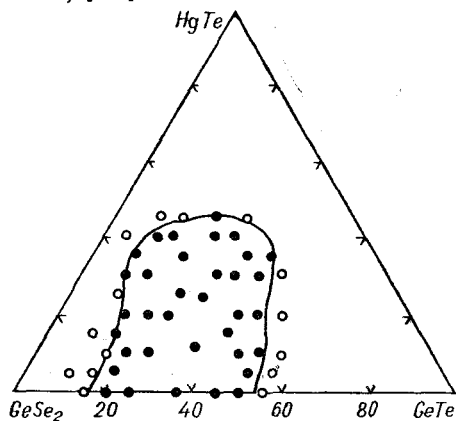


Рис. 230. Область стеклообразования в системе HgTe — GeSe<sub>2</sub> — GeTe [369]:

● — стеклообразные образцы; ○ — кристаллические образцы.

### Тройные взаимные системы

#### Система ZnS + CdSe $\rightleftharpoons$ ZnSe + CdS

В системе существует непрерывный ряд твердых растворов (рис. 231) [295]. Поверхность ликвидуса имеет одно поле первичной кристаллизации и не соприкасается с поверхностью солидуса.

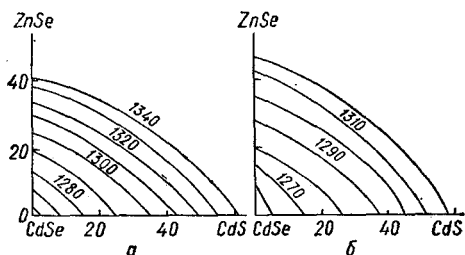


Рис. 231. Части поверхностей ликвидуса (а) и солидуса (б) системы ZnS + CdSe  $\rightleftharpoons$  ZnSe + CdS [295].

Части поверхностей ликвидуса и солидуса системы изучены с помощью дифференциально-термического анализа.

#### Система ZnS + CdTe $\rightleftharpoons$ ZnTe + CdS

Поверхность ликвидуса системы (рис. 232) состоит из двух полей первичной кристаллизации: твердых растворов на основе CdTe и

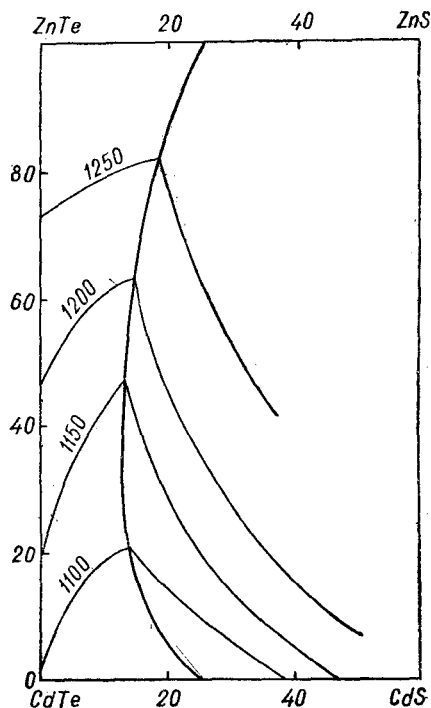


Рис. 232. Часть поверхности ликвидуса системы ZnS + CdTe  $\rightleftharpoons$  ZnTe + CdS [296].

твердых растворов на основе ZnS, которые разделены между собой пограничной линией. Минимальная точка на этой линии находится на диагональном разрезе CdTe — ZnS и соответствует 1079° С [296].

На поверхности ликвидуса представляет практический интерес поле первичной кристаллизации твердых растворов на основе CdTe. В связи с тем что поверхность солидуса в этой области находится в непосредственной близости от поверхности ликвидуса, создаются благоприятные условия для выращивания однородных монокристаллов этих твердых растворов методом направленной кристаллизации из собственных расплавов.

Часть поверхности ликвидуса системы изучена с помощью дифференциально-термического анализа [296].

### Система $ZnSe + CdTe \rightleftharpoons ZnTe + CdSe$

На поверхности ликвидуса системы (рис. 233) обнаружены два поля первичной кристаллизации: область первичной кристаллизации твердых растворов на основе ZnSe (большая часть квадрата) и область первичной кристаллизации

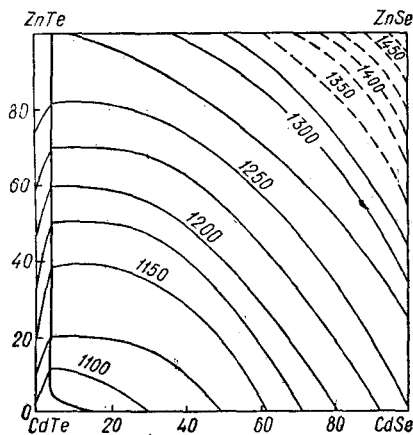


Рис. 233. Поверхность ликвидуса системы  $ZnSe + CdTe \rightleftharpoons ZnTe + CdSe$  [237].

твердых растворов на основе CdTe. Эти области разделены между собой пограничной линией, которая проходит почти параллельно стороне ZnTe — CdTe на небольшом от нее расстоянии. Минимальная точка на данной линии лежит на диагональном разрезе CdTe — ZnSe и соответствует 1070° С [237].

### Система $3CdSe + In_2Te_3 \rightleftharpoons 3CdTe + In_2Se_3$

Поверхность ликвидуса не построена. В системе изучены [131] образование четверных тетраэдрических фаз (рис. 234), области растворимости и характер твердых растворов (рис. 235). Даже небольшие количества CdTe и CdSe значительно расширяют область гомогенности. Так, при добавлении 1% этих веществ область твердых

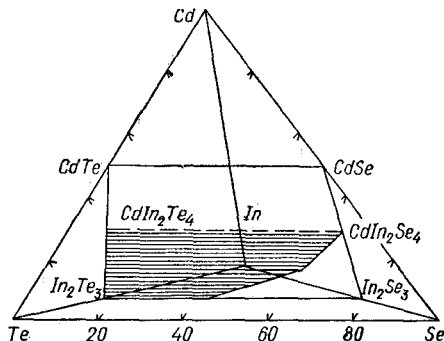


Рис. 234. Образование четверных тетраэдрических фаз (заштрихованная область) в системе In — Se — Te — Cd [131].

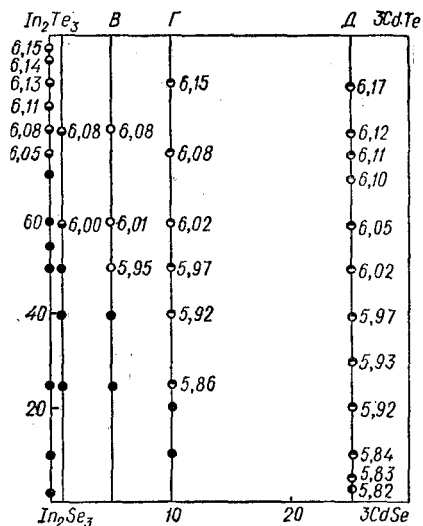


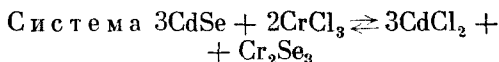
Рис. 235. Области растворимости и упорядочение в системе  $3CdSe + In_2Te_3 \rightleftharpoons 3CdTe + In_2Se_3$  [131]:

○ — упорядочение типа  $In_2Te_3$ ; ◻ — упорядочение типа  $CdIn_2Te_4$ ; ◻ — упорядочение типа  $CdIn_2Se_4$ ; ○ — неупорядоченные твердые растворы; ◻ — двухфазные образцы.



растворов возрастает по крайней мере до 40%. Сплавы этого сечения имеют упорядочение, характерное для  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . В разрезе *B* (5%  $\text{CdTe} + \text{CdSe}$ ) область твердых растворов достигает 50%, при этом постоянная решетки граничного сплава уменьшается до 5,95 Å, но упорядочения для всех сплавов не наблюдается, что связано со статистическим распределением атомов Cd, In и дефектов в катонной подрешетке.

При добавлении 10%  $\text{CdTe} + \text{CdSe}$  (разрез *Г*) интервал гомогенности возрастает до 75% ( $a = 5,86$  Å) с появлением на дебаграммах сплавов слабых сверхструктурных линий, характерных для тригонального упорядочения ( $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ ). В разрезе *Д* (25%  $\text{CdTe} + \text{CdSe}$ ) обнаружены непрерывные твердые растворы от  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  ( $a = 6,23$  Å) до  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  ( $a = 5,82$  Å). При этом в интервале 95% наблюдается упорядочение типа  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ , а у сплава, содержащего 97%  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ , — упорядочение, характерное для  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ .



На поверхности ликвидуса системы (рис. 236) под влиянием легкоплавкого растворителя поле  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  выходит узкой лентой из-под поля  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ , что создает возможность выделения  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$

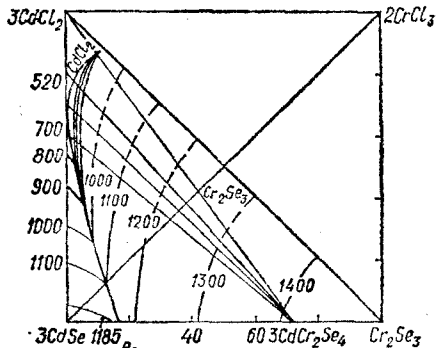
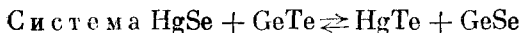


Рис. 236. Часть поверхности ликвидуса системы  $3\text{CdSe} + 2\text{CrCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{CdCl}_2 + \text{Cr}_2\text{Se}_3$  [206].

из расплава в поле его первичной кристаллизации. В системе выращены монокристаллические образцы  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  [206].

Система изучена на основании исследования четырех разрезов.



Поверхность ликвидуса не построена. В системе изучена область стеклообразования (рис. 237) [369].

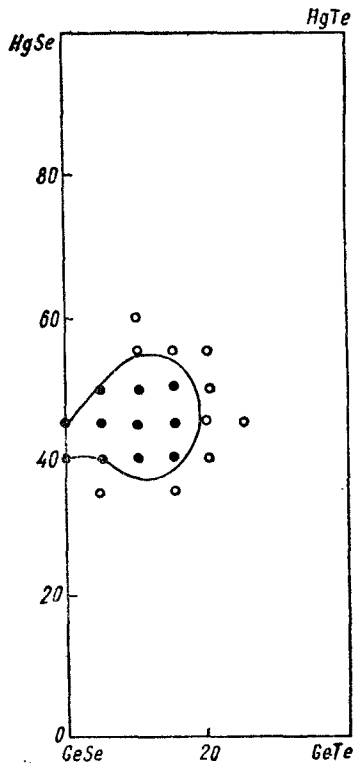
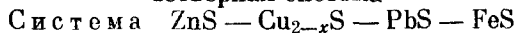


Рис. 237. Область стеклообразования в системе  $\text{HgSe} + \text{GeTe} \rightleftharpoons \text{HgTe} + \text{GeSe}$  [369]:

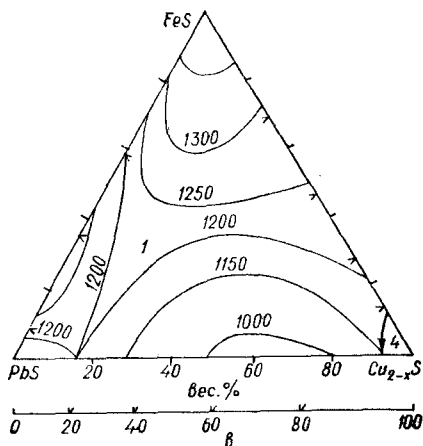
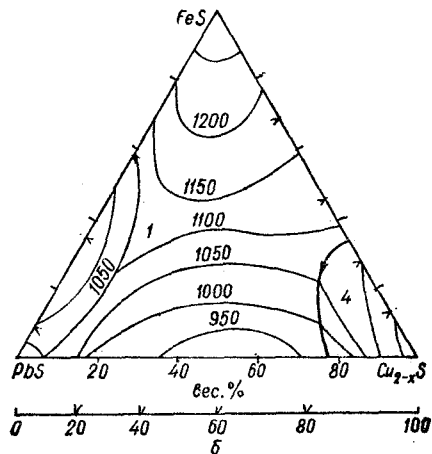
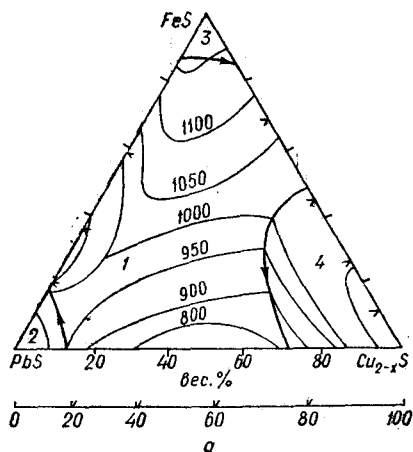
● — стеклообразные образцы; ○ — кристаллические образцы.

### Четверная система



Участок системы, ограниченный изоконцентрационным сечением с 20 вес.%  $\text{ZnS}$  [292], изучен по изоконцентрационным секущим плоскостям с 5, 10 и 20 вес.%  $\text{ZnS}$ , каждую из которых исследовали по шести — восьми лучевым разрезам, проведенным в тетраэдре от ребра  $\text{ZnS} - \text{FeS}$  на грань  $\text{ZnS} - \text{Cu}_{2-x}\text{S} - \text{PbS}$ .

Поверхность ликвидуса изоконцентрационного сечения с 5 вес.%  $\text{ZnS}$  (рис. 238, а) состоит из полей первичной кристаллизации  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}$  и  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Доминирующее положение занимает поле первичной кристаллизации  $\text{ZnS}$ . Температуры первичной кристаллизации расплава минимальны ( $760^\circ\text{C}$ ) в области составов на стороне  $\text{PbS} - \text{Cu}_{2-x}\text{S}$  при соотношении  $\text{PbS} : \text{Cu}_{2-x}\text{S} = 1 : 1$  и максимальны ( $1180^\circ\text{C}$ ) вблизи вершины  $\text{FeS}$ .



Поверхности ликвидуса изоконцентрационных сечений с 10 и 20 вес.% ZnS (рис. 238, б, в) имеют по два поля первичной кристаллизации:

Рис. 238. Поверхности ликвидуса изоконцентрационных сечений системы ZnS —  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  — PbS — FeS [292]:

а — 5 вес.% ZnS; б — 10 вес.% ZnS; в — 20 вес.% ZnS (1, 2, 3 и 4 — поля первичной кристаллизации соответственно ZnS, PbS, FeS и  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

поле ZnS и поле  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Поля первичной кристаллизации PbS и FeS на этих сечениях исчезают, а поле  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  с повышением концентрации ZnS заметно сокращается.

Повышение в системе концентрации ZnS и FeS ведет к росту температуры плавления. Так же как и в случае изоконцентрационного сечения с 5 вес.% ZnS, минимальная температура (900 и 1050° C соответственно) находится в области составов вблизи стороны PbS —  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , а максимальная (1300 и 1370° C) — у вершин FeS. Полная кристаллизация расплава в системе происходит при 560° C.

Система исследована с помощью дифференциально-термического и микроструктурного анализов [292].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ<sup>1</sup>

1. Аарна Х. А., Кукк П. Л., Кох П. Р., Соорм Т. В. Растворимость меди и серебра в сульфиде кадмия.— Тр. Тал. политехн. ин-та, 1976, № 404, с. 3—8.
2. Абдинов Д. Ш., Мехтиева С. И., Гусейнов А. Ф., Джалилов Н. З. Теплопроводность соединений  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ .— В кн.: Тройные полупроводники и их применение: Тез. докл. Кишинев: Штиинца, 1976, с. 113.
3. Аветисян Х. К., Гнатьшенко Г. И. Термическое и металлографическое исследование системы  $\text{PbS} - \text{ZnS} - \text{FeS}$ .— Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии, 1956, вып. 6, с. 11—25.
4. Амброс В. П., Бурдиян И. И. Исследование растворимости теллурида ртути в антимониде галлия.— Учен. зап. Тирасп. пед. ин-та, 1970, вып. 21, ч. 1, с. 31—38.
5. Ананьина Д. Б., Бакуменко В. Л., Бонаков А. К. и др. Исследование системы  $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{Hg}_3\text{Te}_3)_{1-x}$  в области составов  $0,15 \leq x \leq 0,37$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 4, с. 763—764.
6. Андреев А. А., Вукелич С. Б., Коджеспиров Ф. Ф. Получение и физико-химические свойства монокристаллов  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ .— Структура жидкости и фазовые переходы, 1975, вып. 3, с. 70—73.
7. Андреев Ю. В., Логинова М. В. Исследование диаграммы плавкости системы  $\text{CdCl}_2 - \text{CdS}$ .— Журн. неорган. химии, 1970, 15, № 12, с. 3377—3379.
8. Андреева Г. А., Бочкарева Л. Г., Федькович Л. Н. Рентгенографические исследования твердых растворов  $\text{ZnS} - \text{CdS}$ .— В кн.: Физика твердого тела. Иркутск: Иркутск. политехн. ин-т, 1973, с. 76—79.
9. Андрианов Д. Г., Гимельфарб Ф. А., Кушир П. И. и др. Магнитные свойства твердых растворов в системе  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .— Физика и техника полупроводников, 1976, 10, № 1, с. 111—115.
10. Андроник И. К., Кулева З. П., Сушкевич К. Л. О растворимости теллурида кадмия в некоторых металлах.— В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука, 1975, ч. 2, с. 239—240.
11. Андроник И. К., Кулева З. П., Сушкевич К. Д. Исследование возможности получения кристаллов  $\text{CdTe}$  зонной перекристаллизацией из раствор-расплава  $\text{CdCl}_2$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 4, с. 759—760.
12. Анищенко В. А., Войцеховский А. В., Пашун А. Д. Некоторые физико-химические свойства сплавов системы  $\text{GaAs} - \text{ZnTe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1980, 16, № 2, с. 354—355.
13. Архангельский Г. Е., Вознесенская Т. И., Фок М. В. Влияние марганца на преобразование кубической решетки сульфида цинка в гексагональную.— Кристаллография, 1973, 18, № 3, с. 544—547.
14. Асадов М. М., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системах  $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{HgTe} (\text{HgSe})$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 5, с. 960—961.
15. Атрощенко Л. В., Бринцев Ф. И., Саркисов Л. А., Сысов Л. А. Стабилизация гексагональной модификации сульфида цинка легированием донорными примесями.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1972, 8, № 4, с. 639—640.
16. Атрощенко Л. В., Колодяжный А. И. Структура и анизотропия микротвердости монокристаллов  $\text{ZnS}$ , легированных серебром.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 3, с. 426—429.
17. Атрощенко Л. В., Обухова Н. Ф., Писаревский Ю. В. и др. Закономерности изменения свойств монокристаллов твердых растворов  $\text{ZnS} - \text{MgS}$ ,  $\text{CdS} - \text{MgS}$  и  $\text{CdSe} - \text{MgSe}$ .—

<sup>1</sup> В конце списка приведены работы, опубликованные в период, когда справочник находился в наборе, а также некоторые работы, по тем или иным причинам не включенные в справочник.

- В кн.: Физика сложных полупроводниковых соединений. Кишинев: Штиинца, 1979, с. 189—198.
18. *Бабанлы М. Б., Курбанов А. А., Кулиев А. А.* Системы  $\text{HgTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{HgTe} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ .— Журн. неорган. химии, 1979, 24, № 8, с. 2293—2294.
  19. *Бабанлы М. Б., Курбанов А. А., Кулиев А. А.* Фазовые равновесия и межмолекулярные взаимодействия в системах  $\text{HgS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ).—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1980, 16, № 3, с. 547—548.
  20. *Баженова Г. И., Балагурова Е. А., Рязанцев А. А., Хабаров Э. Н.* Твердые растворы в системе  $\text{InAs} - \text{CdTe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 10, с. 1770—1773.
  21. *Балагурова Е. А., Баженова Г. И., Рязанцев А. А., Хабаров Э. Н.* Т-х-проекция фазовой диаграммы  $\text{InAs} - \text{CdTe}$ .— В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука, 1975, ч. 2, с. 236—239.
  22. *Балагурова Е. А., Владимиров Н. В., Рязанцев А. А. и др.* Диаграмма состояния системы  $\text{HgTe} - \text{CdTe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 6, с. 1135—1136.
  23. *Балагурова Е. А., Морозов В. Н., Хабаров Э. Н.* Зависимость микротвердости кристаллов твердых растворов от характера взаимодействия компонентов.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 1, с. 105—107.
  24. *Бартоп П. Б., Тулмин П.* Фазовые отношения сфалерита в системе  $\text{Fe} - \text{Zn} - \text{S}$ .— В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968, с. 237—289.
  25. *Бацанов С. С., Коломийчук В. Н., Дербенева С. С., Эренбург Р. С.* Синтез и физико-химическое изучение галогенхалькогенидов ртути.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 7, с. 1098—1104.
  26. *Белоцкий Д. П., Бабюк П. Ф., Червенюк Г. И.* Исследование твердых растворов в системе  $\text{InSb} - \text{HgTe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 3, с. 589—590.
  27. *Белоцкий Д. П., Панчук О. Э., Панчук И. Э., Рыбайло О. И.* Исследование системы  $\text{CdSb} - \text{CdTe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1969, 5, № 10, с. 1703—1706.
  28. *Белоцкий Д. П., Панчук О. Э., Панчук И. Э., Слынько Е. И.* Свойства сплавов квазибинарной системы  $\text{CdSb} - \text{CdTe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 5, с. 992—993.
  29. *Бидная Д. С., Обуховский Я. А., Сысоев Л. А.* Поиск методов выращивания кристаллов  $\text{CdS}$  из растворов.— Журн. неорган. химии, 1962, 7, № 12, с. 2671—2673.
  30. *Борухович А. С., Маруня М. С., Лобачевская Н. И. и др.* Теплоемкость ферромагнитной шпиннели  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ .— Физика твердого тела, 1974, 16, № 7, с. 2084—2086.
  31. *Брусиловец А. И., Федорук Т. И.* Изучение взаимодействия в системах  $\text{CdSe} - \text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{CdS} - \text{P}_2\text{S}_5$ .— Журн. неорган. химии, 1976, 21, № 6, с. 1648—1651.
  32. *Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б., Малинко В. Н., Пидисный Е. В.* Определение ширины запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов в системе  $\text{CdTe} - \text{CdS} - \text{CdSe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1979, 15, № 5, с. 770—774.
  33. *Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б., Нужная Т. П., Шаркина Э. В.* Образование твердых растворов при взаимодействии теллурида и сульфида кадмия.— Квантовая электрон., 1978, вып. 15, с. 97—106.
  34. *Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б., Шаркина Э. В.* Взаимодействие  $\text{CdS}$  и  $\text{CdSe}$  при спекании.— Полупроводниковая техника и микроэлектрон., 1976, вып. 23, с. 81—84.
  35. *Буденная Л. Д., Митина Л. А., Мизецкая И. Б.* Изучение взаимодействия сульфида кадмия при кристаллизации из расплава в полупроводниковой системе  $\text{CdS} - \text{CdTe}$ .— В кн.: Проблемы физики соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Вильнюс: Вильнюс. ун-т, 1972, т. 1, с. 240—244.
  36. *Буденная Л. Д., Митина Л. А., Мизецкий П. А.* Образование твердых растворов на основе  $\text{CdTe}$  в полупроводниковой системе  $\text{CdTe} - \text{CdS} - \text{CdSe}$ .— В кн.: Физические процессы в гетероструктурах и некоторых соединениях. Кишинев: Штиинца, 1974, с. 126—129.
  37. *Буденная Л. Д., Митина Л. А., Мизецкий П. А., Шаркина Э. В.* О возможности получения монокристаллов на основе  $\text{CdTe}$  в полупроводниковой системе  $\text{CdTe} - \text{CdS} - \text{CdSe}$ .— Полупроводниковая техника и микроэлектрон., 1974, вып. 17, с. 46—50.
  38. *Бузевич Г. И.* Исследование процессов роста и физических свойств эпитаксиальных слоев твердых растворов  $\text{InAs} - \text{CdTe}$ : Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Иркутск, 1972.— 17 с.
  39. *Бундель А. А., Вишняков А. В., Зубковская В. Н.* Растворимость  $\text{Cu}_2\text{S}$  в  $\text{ZnS}$  и  $\text{CdS}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 7, с. 1248—1251.
  40. *Бундель А. А., Вишняков А. В., Зубковская В. Н., Клыкова А. И.* Растворимость сульфида цинка в сульфиде свинца в твердом состоянии.— Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 62, с. 87—89.
  41. *Бундель А. А., Жукова В. Н.* Исследование равновесного состава паровой фазы над твердыми растворами  $\text{ZnS} - \text{CdS}$  при прокатке в водороде.— Тр. Моск. хим.-технол.

- ин-та им. Д. И. Менделеева, 1967, вып. 54, с. 19—22.
42. Бундель А. А., Жукова В. Н., Жуков Г. В. Исследование состава паровой фазы над твердыми растворами  $ZnS - CdS$ .— Журн. физ. химии, 1967, 41, № 7, с. 1770—1774.
  43. Бурдиян И. И., Георгицэ Е. И. О растворимости антимонида алюминия в теллуриде ртути.— Учен. зап. Тирасп. пед. ин-та, 1970, вып. 21, ч. 1, с. 3—5.
  44. Бурдиян И. И., Королевский Б. П. О возможности образования твердых растворов в системе  $GaSb - ZnTe$ .— Учен. зап. Тирасп. пед. ин-та, 1966, 16, с. 127—128.
  45. Бурдиян И. И., Макейчик А. И. Твердые растворы в системе  $GaSb - CdTe$ .— Учен. зап. Тирасп. пед. ин-та, 1966, 16, с. 125—126.
  46. Бурлаку Г. Г., Маркус М. М., Тырziu В. Г. Диаграмма состояния разреза  $ZnTe - Ga_2Te_3$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 5, с. 820—823.
  47. Валов Ю. А., Пайончковская А. О синтезе тройных халькогенидов  $A^{III}B_2^{III}C_4^{VI}$  с помощью химических транспортных реакций.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 2, с. 241—246.
  48. Вальковская М. И., Радауцан С. И., Тээлэван В. Е. Исследование анизотропии механических свойств сплавов разреза  $(CdS)_{3x} - (In_2S_3)_{1-x}$ .— В кн.: Исследование сложных полупроводников. Кишинев: РИО АН МССР, 1970, с. 35—44.
  49. Вальковская М. И., Тээлэван В. Е., Доника Ф. Г. Кристаллохимические особенности полупроводниковых твердых растворов со структурой шпинели в разрезе  $(CdS)_{3x} - (In_2S_3)_{1-x}$ .— В кн.: Сложные полупроводники и их физические свойства. Кишинев: Штиинца, 1971, с. 82—87.
  50. Ванюков А. В., Кротов И. И., Ермаков А. И. Изучение растворимости  $CdTe$  и твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  в  $Hg$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 5, с. 815—819.
  51. Ванюков А. В., Педос С. И., Юхтанов Е. Д. и др. Изотермы ликвидуса в ртутном углу системы  $Hg - Cd - Te$ .— В кн.: Полуметаллы и полупроводники с узкими запрещенными зонами. Львов: Льв. ун-т, 1973, с. 10—15.
  52. Ванярхо В. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Исследование системы  $PbSe - HgSe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1969, 5, № 11, с. 2025—2026.
  53. Ванярхо В. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Исследование системы  $PbTe - HgTe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 1, с. 133—134.
  54. Ванярхо В. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. К вопросу об образовании твердых растворов в системах  $PbSe - MnSe$  и  $PbSe - HgSe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1967, 3, № 7, с. 1276—1277.
  55. Ванярхо В. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Т-х-фазовые диаграммы систем: селенид свинца — селенид ртути и теллурид свинца — теллурид ртути.— Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия, 1968, № 6, с. 108—109.
  56. Васильев В. К., Кочкин В. П., Патрова Н. Н. Образование твердого раствора  $(Zn, Cd)S$  при взаимодействии окислов и сульфидов цинка и кадмия.— Рентгенография минерального сырья, 1964, № 4, с. 84—87.
  57. Васильев М. Г., Новикова Э. М. Исследования равновесия «жидкость — твердое» в поллитермических сечениях  $Me - ZnSe$ ,  $Sn - GaAs$ ,  $ZnSe - GaAs$  тройных систем  $Me - GaAs - ZnSe$ , где  $Me - Ga$ ,  $Sn - Me$ , 1977.— 13 с.— Рукопись деп. в ВИНИТИ, № 971—77 Деп.
  58. Велиев Р. К., Мамедов К. К., Керимов И. Г. и др. Теплоемкость и термодинамические свойства полупроводников  $ZnGa_2Se_4$  и  $ZnIn_2Se_4$  при низких температурах.— Журн. физ. химии, 1976, 50, № 3, с. 746—748.
  59. Витриховский Н. И. Твердые растворы  $(ZnTe)_x(CdSe)_{1-x}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 3, с. 437—440.
  60. Витриховский Н. И., Мизецкая И. Б. Получение смешанных монокристаллов  $CdS \cdot CdSe$  из паровой фазы и их некоторые характеристики. — Физика твердого тела, 1959, 1, № 3, с. 397—402.
  61. Витриховский Н. И., Мизецкая И. Б. Получение смешанных монокристаллов  $CdS \cdot CdTe$  и их некоторые характеристики. — Физика твердого тела, 1959, 1, № 6, с. 996—999.
  62. Витриховский Н. И., Мизецкая И. Б., Олейник Г. С. Смешанные кристаллы  $CdSe_xTe_{1-x}$ .— Киев: Наук. думка, 1970.— (Информ. листок) АН УССР. Ин-т полупр.; № 49.
  63. Витриховский Н. И., Мизецкая И. Б., Олейник Г. С. Свойства сплавов системы  $CdSe - CdTe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1971, 7, № 5, с. 757—760.
  64. Вишняков А. В., Бундель А. А. Исследование равновесий между твердыми растворами  $ZnS - CdS$  и расплавами  $Cd - Zn$ .— Журн. физ. химии, 1966, 40, № 3, с. 726—729.
  65. Вишняков А. В., Иофис Б. Г. Растворимость  $Ag_2S (Se)$  в  $ZnS$ ,  $CdS$  и  $CdSe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 7, с. 1184—1186.
  66. Вишняков А. В., Куклева Т. В., Альтах О. Л. и др. Растворимость халькогенидов кадмия в халькогенидах меди  $(1+)$  в твердом

- состоянии — Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 5, с. 1358—1361.
67. *Вишняков А. В., Куклева Т. В., Ковтуненко П. В.* Термодинамический анализ ликвидуса в системах  $CdCl_2$ — $CdX$  ( $X = S, Se, Te$ ).— М., 1978.— 15 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 2289—78 Деп.
  68. *Вишняков А. В., Хари́ф Я. Л.* Растворимость  $Cu_2Se$  в  $ZnSe$  и  $CdSe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1972, 8, № 2, с. 217—219.
  69. *Войцехівський О. В.* Деякі чотирикомпонентні напівпровідникові фази.— Укр. фіз. журн., 1964, 9, № 7, с. 796—797.
  70. *Войцехівський О. В., Дроб'язко В. П.* Протверді розчини в системі  $InAs$ — $CdS$ .— Укр. фіз. журн., 1967, 12, № 3, с. 460—461.
  71. *Войцеховский А. В., Горюнова Н. А.* Твердые растворы в некоторых четверных полупроводниковых системах.— В кн.: Физика. Л.: Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1962, с. 12—14.
  72. *Войцеховский А. В., Дроб'язко В. П., Митюрев В. К., Васи́ленко В. П.* Твердые растворы в системах  $InAs$ — $CdS$  и  $InAs$ — $CdSe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1968, 4, № 10, с. 1681—1684.
  73. *Войцеховский А. В., Панченко Л. Б.* О получении монокристаллов твердых растворов  $(GaP)_x(ZnS)_{1-x}$ .— В кн.: Физика твердого тела. Киев: Киев. пед. ин-т, 1975, с. 24—26.
  74. *Войцеховский А. В., Панченко Л. Б.* Микроструктурное исследование кристаллов системы  $GaP$ — $ZnS$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 1, с. 160—161.
  75. *Войцеховский А. В., Па́шун А. Д., Митюрев В. К.* О взаимодействии арсенида галлия с соединениями типа  $A^{IV}V^{VI}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 2, с. 379—380.
  76. *Войцеховский А. В., Сте́ценко Т. П.* О получении монокристаллов твердых растворов  $(GaP)_x(ZnSe)_{1-x}$  методом химических газотранспортных реакций.— В кн.: Исследования по молекулярной физике и физике твердого тела. Киев: Киев. пед. ин-т, 1976, с. 38—40.
  77. *Вул Б. М., Иванов В. С., Рукави́шников В. А. и др.* Свойства теллурида кадмия, легированного железом.— Физика и техника полупроводников, 1972, 6, № 7, с. 1264—1267.
  78. *Гаври́лица Э. И.* Некоторые физико-химические свойства сплавов разреза  $(HgSe)_{3x}$ — $(In_2Se_3)_{1-x}$ .— В кн.: Материалы докладов 3-й научно-техн. конф. Кишин. политех. ин-та. Кишинев: Кишин. политех. ин-т, 1967, с. 107—109.
  79. *Гайси́нский В. Б., Сы́соев Л. А., Файнер М. Ш.* Пьезоэлектрические свойства монокристаллов  $CdS$ — $MgS$ .— В кн.: Физика и химия кристаллов. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1977, с. 162—164.
  80. *Гилевич М. П., Жу́кова Л. С.* Исследование химического переноса и легирования кристаллов  $HgIn_2Te_4$ .— Вестн. Белорус. ун-та, 1974, сер. 2, № 1, с. 11—15.
  81. *Глазов В. М., Крестовников А. Н., Нагиев В. А., Рзаев Ф. Р.* Исследования фазового равновесия в квазибинарных системах  $InP$ — $ZnTe$  и  $InP$ — $CdTe$ .— Электрон. техніка. Сер. 6: Материалы, 1972, вып. 4, с. 127—129.
  82. *Глазов В. М., Крестовников А. Н., Нагиев В. А., Рзаев Ф. Р.* Фазовые равновесия в квазибинарных системах  $InP$ — $ZnTe$  и  $InP$ — $CdTe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 11, с. 1883—1889.
  83. *Глазов В. М., Крестовников А. Н., Нагиев В. А., Рзаев Ф. Р.* Исследование фазового равновесия и анализ характера межмолекулярного взаимодействия в квазибинарных системах.— В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку: Элм, 1975, с. 380—386.
  84. *Глазов В. М., Нагиев В. А., Глаголева Н. Н.* Раздельная и совместная растворимость  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Te$  в  $InAs$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 7, с. 1181—1183.
  85. *Глазов В. М., Нагиев В. А., Зарга́рова М. И.* Исследование фазовых равновесий в системе  $GeTe$ — $A^{IV}Te$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 3, с. 569—571.
  86. *Глазов В. М., Нагиев В. А., Нуриев Р. С.* Исследование и анализ характера взаимодействия в квазибинарных системах теллуридов цинка, кадмия и ртути с теллуридом германия.— Изв. вузов. Сер. Цветная металлургия, 1972, № 5, с. 116—120.
  87. *Глазов В. М., Нагиев В. А., Нуриев Р. С.* Характер межмолекулярного взаимодействия и термодинамика сплавов  $GeTe$ — $A^{IV}Te$ .— В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку: Элм, 1975, с. 376—379.
  88. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Грязева Н. Л.* Исследование фазового равновесия и анализ характера межмолекулярного взаимодействия в квазибинарных системах  $GaSb$ — $Zn(Cd)Te$ .— В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку: Элм, 1975, с. 368—371.
  89. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Грязева Н. Л.* Фазовое равновесие и характер межмолекулярного взаимодействия в квазибинарных системах  $GaSb$ — $Zn(Cd)Te$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 3, с. 418—423.
  90. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Лебедева Л. В.* Термодинамический анализ взаимодействия арсенида галлия с теллуридом цинка и кад-

- мия.— В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку: Элм, 1975, с. 372—375.
91. Глазев В. М., Павлова Л. М., Передерий Л. И. Анализ характера межмолекулярного взаимодействия и термодинамические свойства расплавов GaAs — CdSe.— В кн.: Термодинамические свойства металлических расплавов: Материалы 4-го Всесоюз. совещ. по термодинамике метал. сплавов (расплавов), Алма-Ата, 1979 г. Алма-Ата: Наука, 1979, ч. 2, с. 26—29.
  92. Головей М. И. Получение и некоторые свойства тройных халькогенидов в системах  $A^I(A^{II})—B^V—C^{VI}$ .— В кн.: XI Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Алма-Ата, сент. 1975 г.: Реф. докл. и сообщ. № 1. М.: Наука, 1975, с. 52—53.
  93. Головей М. И., Гурзан М. И., Олексюк И. Д. и др. Получение, свойства и применение монокристаллов тройных халькогенидов на основе элементов I, II, III и IV групп периодической системы.— В кн.: Физика и химия халькогенидов. Киев: Наук. думка, 1977, с. 6—11.
  94. Головей М. И., Олексюк И. Д. Система  $(Zn_3As_2)_{1-x}—(2CdSe)_x$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1971, 7, № 6, с. 934—938.
  95. Головей М. И., Олексюк И. Д., Ворошилов Ю. В. Получение и свойства  $CdP_2S_4$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 8, с. 1346—1348.
  96. Головей М. И., Олексюк И. Д., Семрад Е. Е., Гурзан М. И. К вопросу о характере химического взаимодействия в тройных системах  $A^{II}—B^V—C^{VI}$ .— В кн.: Химическая связь в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1969, с. 235—243.
  97. Головей М. И., Олексюк И. Д., Шпырко Г. Н., Ворошилов Ю. В. Химическое взаимодействие в системе  $(Zn_3As_2)_{1-x}—(2ZnTe)_x$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 6, с. 930—934.
  98. Головей М. И., Риган М. Ю. Диаграмма состояния систем  $(Cd_3P_2)_{1-x}—(2CdSe)_x$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 5, с. 919.
  99. Головей М. И., Риган М. Ю., Ворошилов Ю. В. Система  $(Cd_3As_2)_{1-x}—(2CdS)_x$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 11, с. 1942—1945.
  100. Головей М. И., Риган М. Ю., Олексюк И. Д., Ворошилов Ю. В. Система  $(Cd_3As_2)_{1-x}—(2CdSe)_x$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 9, с. 1520—1523.
  101. Головей М. И., Шпырко Г. Н. Энтальпии образования и теплоемкости твердых растворов систем  $Cd_3As_2—2CdS$  (Se, Te).— В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку: Элм, 1975, с. 321—323.
  102. Гордеев И. В., Карелин В. В. Равновесие в системе сульфид цинка — йод.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1969, 5, № 7, с. 1190—1193.
  103. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники.— М.: Сов. радио, 1968.— 268 с.
  104. Горюнова Н. А., Аверкиева Г. К., Шаравский П. В., Товпенцев Ю. К. Исследование четверных сплавов на основе сурьмянистого индия и теллуристого кадмия.— В кн.: Физика и химия. Л.: Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1961, с. 10.
  105. Горюнова Н. А., Головей М. И., Олексюк И. Д. и др. Исследование систем  $(Cd_3P_2)_{1-x}—(CdTe)_{2x}$  и  $(Zn_3P_2)_{1-x}—(CdTe)_{2x}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 7, с. 1272—1275.
  106. Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Коноваленко Б. М., Рывкин С. М. Физикоэлектрические свойства некоторых соединений со структурой цинковой обманки.— Журн. техн. физики, 1955, 25, № 10, с. 1675—1682.
  107. Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Шаравский П. В., Оснач Л. А. Твердые растворы в системе InAs — HgTe.— В кн.: Физика. Л.: Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1962, с. 7—10.
  108. Горюнова Н. А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В. А. О совместной кристаллизации гексагонального селенида кадмия с ZnSe, InAs и  $In_2Se_3$ .— Журн. техн. физики, 1955, 25, № 14, с. 2419—2421.
  109. Горюнова Н. А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В. А. Рентгеновское исследование изоморфизма некоторых соединений галлия и цинка.— Докл. АН СССР, 1955, 103, № 4, с. 659—662.
  110. Горюнова Н. А., Олексюк И. Д., Головей М. И. Твердые растворы в системе  $(ZnTe)_{2x}—(Zn_3As_2)_{1-x}$ .— В кн.: Полупроводниковые соединения и их твердые растворы. Кишинев: РИО АН МССР, 1970, с. 182—187.
  111. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н. К вопросу об изоморфизме соединений с ковалентной связью.— Докл. АН СССР, 1953, 90, № 6, с. 1039—1041.
  112. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н. О твердых растворах в системе ZnSe — GaAs.— Физика твердого тела, 1959, 1, № 2, с. 344—345.
  113. Горяев В. М., Печковский В. В., Пинаев Г. Ф. Взаимодействие газообразной  $SeO_2$  с CdS.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 7, с. 1126—1131.

114. Громаков С. Д., Зороацкая И. В., Латыпов З. М. и др. К методике изучения фазовых диаграмм полупроводниковых систем.— Журн. неорган. химии, 1964, 9, № 10, с. 2485—2487.
115. Грыцив В. И. Исследование поведения меди, серебра, и золота в теллуриде кадмия: Канд. дис.— Черновцы, 1975.— 109 с.
116. Грыцив В. И., Панчук О. Э., Белоцкий Д. П. Диаграмма состояния системы CdTe — Au.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, 14, № 7, с. 1348—1349.
117. Грыцив В. И., Томашик В. Н., Олейник Г. С., Томашик З. Ф. Исследование системы PbTe — ZnTe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1980, 16, № 3, с. 543—544.
118. Гусаченко А. Г., Атрощенко Л. В., Сысоев Л. В., Лебедь Н. Б. Растворимость Си и Ga в монокристаллах CdSe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 3, с. 530—531.
119. Гусейнов Г. Д. Поиск и физические исследования новых полупроводников-аналогов: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук.— Баку, 1969.— 82 с.
120. Гусейнов Г. Д., Годжаев Э. М., Халилов Х. Я. и др. Сложные полупроводниковые халькогениды.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, 8, № 9, с. 1569—1572.
121. Гусейнов Г. Д., Гусейнов Г. Г., Исмаилов М. З., Годжаев Э. М. О структуре и физических свойствах новых полупроводниковых соединений CdTlS<sub>2</sub> (Se<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub>).— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1969, 5, № 1, с. 33—39.
122. Гусейнов Г. Д., Исмаилов М. З., Талыбов А. Г. О структуре и некоторых свойствах HgTlS<sub>2</sub>.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1968, 4, № 4, с. 514—517.
123. Данилюк С. А., Кот М. В. Структура и электрические свойства системы HgTe — ZnTe.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1964, 28, № 6, с. 1073—1076.
124. Дворецков Г. А., Вишняков А. В., Алыхта О. Л., Ковтуненко П. В. Система Cd — Ga — Se.— Журн. неорган. химии, 1979, 24, № 9, с. 2505—2508.
125. Демина Т. В., Дерид О. П. Диаграмма состояния системы кадмий — галлий — теллур.— В кн.: Физика сложных полупроводниковых соединений. Кишинев: Штиинца, 1979, с. 118—127.
126. Демина Т. В., Маркус М. М., Натенров А. Н., Райлян В. Я. Получение и некоторые физические свойства монокристаллов соединения CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>.— В кн.: Тройные полупроводники и их применение: Тез. докл. Кишинев: Штиинца, 1976, с. 141.
127. Дерид О. П., Демина Т. В., Маркус М. М. Исследование тройной системы Cd — Ga — Te.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 1, с. 18—20.
128. Дерид О. П., Демина Т. В., Маркус М. М., Радауцан С. И. Диаграмма состояния системы CdTe — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.— Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1976, № 2, с. 56—59.
129. Дерид О. П., Косничан И. Г. Исследование фазовых превращений в системе CdTe — Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.— В кн.: Материалы докл. на IX научно-техн. конф. Кишин. политехн. ин-та.— Кишинев: Штиинца, 1973, с. 104.
130. Дерид О. П., Маркус М. М., Радауцан С. И., Станчу А. В. Диаграмма состояния псевдобинарной системы Cd<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> — In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1971, 7, № 8, с. 1328—1330.
131. Дерид О. П., Радауцан С. И., Миргородский В. М., Маркус М. М. Физико-химические свойства некоторых сплавов системы индий — селен — теллур — кадмий.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1964, 28, № 6, с. 1053—1056.
132. Дмитренко А. О., Большаков А. Ф., Абалдуев Б. В. Кинетика образования эквимольного твердого раствора в системе ZnS — CdS.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1979, 15, № 1, с. 45—48.
133. Дмитренко А. О., Князев Ю. В. О закономерностях образования твердых растворов в системе сульфид цинка — сульфид кадмия.— В кн.: Исследования в области неорганической и аналитической химии. Саратов: Сарат. ун-т, 1975, с. 7—9.
134. Довлетмирадов Ч., Довлетов К., Крживицкая С. Н. и др. Получение и исследование физико-химических и электрических свойств твердых растворов CdSnAs<sub>2</sub> — A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>(2CdSe, 2CdTe).— В кн.: Тройные полупроводники A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup> и A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup>. Кишинев: Штиинца, 1972, с. 96—98.
135. Довлетмирадов Ч., Крживицкая С. Н., Довлетов К. и др. Некоторые свойства твердых растворов CdSnAs<sub>2</sub> — A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>(CdSe, CdTe).— Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1971, № 5, с. 111—114.
136. Доника Ф. Г. Кристаллические структуры тройных полупроводниковых фаз в системе ZnS — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Горький, 1972.— 22 с.
137. Доника Ф. Г., Житарь В. Ф., Радауцан С. И. и др. Исследование структуры и некоторых физических свойств сплавов системы (CdS)<sub>3x</sub> — (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>.— Тр. Кишин. политехн. ин-та, 1968, вып. 12, с. 3—12.
138. Доника Ф. Г., Радауцан С. И., Тэзляван В. Е. Рентгенографическое исследование сплавов системы (CdS)<sub>3x</sub> — (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>.— В кн.:



- Материалы докл. на 3-й научно-технич. конф. Кишин. политехн. ин-та. Кишинев : Кишин. политехн. ин-т, 1967, с. 119—120.
139. *Дубровин М. Н., Агранат Б. А., Пелевин О. В., Соколов А. М.* Физико-химическое исследование системы  $\text{HgTe} - \text{CdTe}$ . II. Растворение твердого  $\text{CdTe}$  в расплаве  $\text{HgTe}$  в ультразвуковом поле.— Науч. тр. / Н.-и. и проект. ин-т редкомет. пром-сти, 1975, 65, с. 164—166.
  140. *Дынту Г. М.* Изучение поверхности ликвидуса системы  $\text{CdTe} - \text{In}_2\text{Te}_3 - \text{Te}$  с применением методов математического планирования.— В кн.: Кристаллические и стеклообразные полупроводники. Кишинев : Штиинца, 1977, с. 215—221.
  141. *Дынту Г. М., Дерид О. П.* Диаграмма состояния системы  $\text{Cd} - \text{In} - \text{Te}$  и условия образования твердых растворов на основе  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ .— В кн.: Тройные полупроводники и их применение : Тез. докл. Кишинев : Штиинца, 1976, с. 139—141.
  142. *Дынту Г. М., Дерид О. П.* Получение уравнений регрессии температур начала кристаллизации тройных сплавов  $\text{Cd} - \text{In} - \text{Te}$ .— В кн.: Физика сложных полупроводниковых соединений. Кишинев : Штиинца, 1979, с. 136—141.
  143. *Жердев Ю. В., Ормонт Б. Ф.* О зависимости ширины запрещенной зоны фаз в системе  $\text{ZnSe} - \text{CdSe}$  от структуры и состава.— Журн. неорган. химии, 1960, 5, № 1, с. 239.
  144. *Жердев Ю. В., Ормонт Б. Ф.* О зависимости ширины запрещенной зоны в системе  $\text{ZnSe} - \text{CdSe}$  от структуры и состава.— Журн. неорган. химии, 1960, 5, № 8, с. 1796—1799.
  145. *Житарь В. Ф., Горюнова Н. А., Радауцан С. И.* Изучение сплавов некоторых разрезов четверной системы цинк — индий — мышьяк — сера.— Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1965, № 2, с. 9—14.
  146. *Житарь В. Ф., Ланге Т. И., Радауцан С. И.* Выявление дислокаций в пластинчатых кристаллах  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1968, 4, № 10, с. 1810—1812.
  147. *Иванов-Омский В. И., Коломиец Б. Т., Малькова А. А.* Оптические и фотоэлектрические свойства  $\text{HgTe}$  и его сплавов с  $\text{CdTe}$ .— Физика твердого тела, 1964, 6, № 5, с. 1457—1461.
  148. *Ильяшева Н. А., Годовиков А. А., Ненашев Б. Г., Попов С. П.* Синтез лафтитита  $\text{AgHgAsS}_3$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1979, 15, № 10, с. 1748—1751.
  149. *Имамов Р. М., Семилетов С. А., Пинскер З. Г.* Некоторые вопросы кристаллохимии полупроводников с октаэдрической и смешанной координацией атомов.— Кристаллография, 1970, 15, № 2, с. 287—293.
  150. *Инюткин А., Колосов Е., Оснач Л. и др.* Некоторые исследования твердых растворов на основе соединений типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ .— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1964, 28, № 6, с. 1010—1016.
  151. *Калашикова Е. В., Коржов В. И., Морозов В. Н. и др.* Получение материалов твердых растворов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}} - \text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , близких к собственным.— В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск : Наука, 1975, ч. 2, с. 232—236.
  152. *Карасев Н. М., Корнев Ю. М., Тимошин И. А. и др.* Масс-спектральные термодинамические исследования двойных систем, образованных халькогенидами второй группы. II. Система  $\text{CdS} - \text{CdSe}$ .— Журн. физ. химии, 1972, 46, № 7, с. 1718—1721.
  153. *Касък Р., Коннел Х.* О системе  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CdS}$ .— Изв. АН ЭССР. Сер. Химия, геология, 1973, 22, № 1, с. 42—45.
  154. *Касък Р., Коннел Х.* О некоторых химических равновесиях в системе  $\text{Cd} - \text{In} - \text{S}$ .— Изв. АН ЭССР. Сер. Химия, геология, 1974, 23, № 3, с. 214—217.
  155. *Касък Р., Коннел Х.* Термографическое исследование сплавов  $\text{InS}$  с  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}$ .— Изв. АН ЭССР. Сер. Химия, геология, 1975, 24, № 3, с. 210—214.
  156. *Касък Р., Коннел Х.* О тройной системе  $\text{Cd} - \text{In} - \text{S}$ .— Изв. АН ЭССР. Сер. Химия, геология, 1976, 25, № 1, с. 28—31.
  157. *Кириленко В. В., Поляков Ю. А.* Система  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{HgS}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 2, с. 336—338.
  158. *Кировская И. А., Муликова Г. М.* О получении и идентификации твердых растворов замещения на основе  $\text{GaAs}$  и  $\text{ZnSe}$ .— Тр. Том. ун-та, 1973, 240, № 8, с. 155—166.
  159. *Кировская И. А., Муликова Г. М.* Система  $\text{GaAs} - \text{ZnSe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 6, с. 1131—1132.
  160. *Кислинская Г. Е.* Исследование процессов соосаждения кадмия, индия и галлия с сульфидами некоторых металлов : Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1974.— 27 с.
  161. *Клещинский Л. И., Хабаров Э. Н., Шаравский П. В.* Определение границы существования твердых растворов в системе  $\text{InAs} - \text{CdTe}$ .— В кн.: Физика. Л. : Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1964, с. 12—15.
  162. *Ковалева И. С., Кузнецова И. Я.* Исследование взаимодействия в системе  $\text{HgSe} - \text{Cr}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$ .— В кн.: Всесоюз. конф. : Тройные полупроводники и их применение

- (Кишинев, окт. 1979 г.) : Тез. докл. Кишинев : Штинца, 1979, с. 70—71.
163. *Ковалева И. С., Кузнецова И. Я., Калинин В. Т.* Взаимодействие  $\text{HgSe}$  с  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ .— Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 4, с. 1156—1158.
  164. *Ковалив В. И., Лисняк С. С.* Синтез шпиннелей в системе  $\text{ZnS} - \text{Al}_2\text{S}_3$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 1, с. 33—36.
  165. *Кожина И. И., Рискин И. В., Рогова Т. В., Толкачев С. С.* Кристаллическая структура и цвет в системе  $\text{Cd} - \text{Zn} - \text{S}$ .— Вестн. Ленингр. ун-та, 1965, № 4, с. 128—136.
  166. *Коломиец Б. Т., Малкова А. А.* Свойства и структура тройных полупроводниковых систем. IV. Электрические и фотоэлектрические свойства твердых растворов замещения в системе  $\text{ZnTe} - \text{CdTe}$ .— Журн. техн. физики, 1958, 28, № 8, с. 1662—1669.
  167. *Коломиец Б. Т., Малкова А. А.* Свойства и структура тройных полупроводниковых систем. V. Пределы образования упорядоченных твердых растворов в системе  $\text{CdSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$  и электрические свойства состава  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ .— В кн.: Физика твердого тела. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959, т. 2, с. 32—38.
  168. *Колосенко С. М., Тырziu М. П.* Исследование некоторых физико-химических свойств сплавов системы  $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ .— В кн.: Исследование сложных полупроводников. Кишинев: РИО АН МССР, 1970, с. 112—117.
  169. *Кондрашев Ю. Д., Омельченко Ю. А.* Рентгенографическое исследование некоторых оксидных и сульфидных систем.— Журн. неорган. химии, 1964, 9, № 4, с. 937—943.
  170. *Копылов Н. И., Кодзоева С. М.* Система  $\text{ZnS} - \text{Na}_2\text{S}$ .— Журн. неорган. химии, 1969, 14, № 9, с. 2595.
  171. *Копылов Н. И., Польшанский И. Р., Ивакина Л. П., Антонюк В. И.* Система  $\text{ZnS} - \text{Na}_2\text{S}$ .— Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 11, с. 3095—3101.
  172. *Копылов Н. И., Тогузov М. З.* Система  $\text{Cu}_{1,8}\text{S} - \text{FeS} - \text{ZnS}$ .— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 9, с. 2562—2565.
  173. *Копылов Н. И., Тогузov М. З., Ярыгин В. И.* Исследование системы  $\text{PbS} - \text{Cu}_{1,8}\text{S} - \text{ZnS}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1976, № 6, с. 80—83.
  174. *Кореляков Ю. А., Комаров О. Е., Никольская Е. И.* Исследование структурных свойств системы селенид ртути — сульфид ртути.— Учен. зап. Калнин. пед. ин-та, 1966, 40, с. 94—96.
  175. *Корнев Ю. М., Карасев Н. М., Тимошин И. А. и др.* Масс-спектральные термодинамические исследования двойных систем, образованных халькогенидами второй группы. I. Система  $\text{ZnS} - \text{ZnSe}$ .— Журн. физ. химии, 1972, 46, № 7, с. 1714—1717.
  176. *Коровин А. П., Ванюков А. В., Счастливый В. П., Киреев П. С.* Исследование электрофизических свойств сплава  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1968, 4, № 12, с. 2094—2100.
  177. *Кот М. В., Мишенский В. А.* Структура и электрофизические свойства системы  $\text{CdSe} - \text{HgSe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1964, 28, № 6, с. 1069—1072.
  178. *Кот М. В., Симашкевич А. В.* Структура и электрические свойства системы  $\text{ZnSe} - \text{HgSe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1964, 28, № 6, с. 1065—1068.
  179. *Кот М. В., Тырziu В. Г., Симашкевич А. В. и др.* Зависимость энергии активации от молярного состава для некоторых систем  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}} - \text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  в тонких слоях.— Физика твердого тела, 1962, 4, № 6, с. 1535—1541.
  180. *Кочкин В. П., Чижиков Д. М., Румянцев Ю. В.* К вопросу о химических реакциях в системах  $\text{CdSO}_4 - \text{ZnS}$  и  $\text{ZnSO}_4 - \text{CdS}$ .— В кн.: Физико-химический анализ. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния АН СССР, 1963, с. 55—62.
  181. *Крадинова Л. В., Вайполиш А. А., Горюнова Н. А.* Твердые растворы в системах  $\text{A}_3^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}} - \text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ .— В кн.: Химическая связь в кристаллах. Минск: Наука и техника, 1969, с. 417—422.
  182. *Кручану Е., Никулеску Д., Нистор Н.* Твердые растворы в псевдобинарных системах  $\text{ZnSe} - \text{HgSe}$  и  $\text{ZnTe} - \text{HgTe}$ .— Rev. phys. Acad. RPR, 1963, 8, № 4, с. 379—382.
  183. *Кручану Е., Никулеску Д., Нистор Н., Алдя Ал.* Исследование псевдобинарной системы  $\text{ZnTe} - \text{HgTe}$ .— Rev. roum. phys., 1964, 9, № 5, с. 499—506.
  184. *Кузьмина Г. А.* Исследование фазовых диаграмм состояний систем  $\text{AlSb} - \text{CdTe}$  и  $\text{InAs} - \text{HgTe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 6, с. 1121—1122.
  185. *Кузьмина Г. А., Хабаров Э. Н.* Получение твердых растворов системы  $\text{AlSb} - \text{CdTe}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1969, 5, № 1, с. 30—32.
  186. *Кулаков М. П.* Температура плавления и давление паров  $\text{HgS}$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 3, с. 553—554.
  187. *Кулаков М. П.* Исследование взаимной растворимости в системе  $\text{HgS} - \text{CdS}$ .— Журн. неорган. химии, 1976, 21, № 2, с. 513—517.
  188. *Кулаков М. П., Кулаковский В. Д., Савченко И. Б., Фадеев А. В.* О фазовом пере-

- ходе в кристаллах селенида цинка.— Физика твердого тела, 1976, 18, № 3, с. 909—911.
189. Кулаков М. П., Соколовская Ж. Д. Термический анализ системы  $CdS - CdCl_2$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1971, 7, № 8, с. 1444—1446.
  190. Кулаков М. П., Соколовская Ж. Д. Дифференциально-термический анализ системы  $HgS - PbS$ .— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 8, с. 2290—2291.
  191. Кулиев А. А., Асадов М. М., Кулиев Р. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2S - HgS$  и  $Tl_2Se - HgS$ .— Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 3, с. 854—856.
  192. Кулиев А. А., Каграманян З. Г. Сулейманов Д. М. Исследование диаграммы плавкости системы  $TlSe - HgSe$ .— Учен. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук, 1971, № 4, с. 66—68.
  193. Лакеенков В. М., Мильвидский М. Г., Пелевин О. В. Диаграмма состояния системы  $GaAs - ZnSe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 7, с. 1311—1312.
  194. Лакеенков В. М., Мильвидский М. Г., Пелевин О. В. Физико-химическое исследование квазитройной системы  $Ga - GaAs - ZnSe$ .— М., 1974.— 6 с.— Рукопись деп. в ВИНИТИ, № 520—74Деп.
  195. Лакиза С. Н., Алексеюк И. Д. Взаимодействие фаз в системе  $Cd - As - Te$ .— Журн. неорган. химии, 1977, 22, № 7, с. 1925—1931.
  196. Лакиза С. Н., Алексеюк И. Д. Система  $Zn_3As_2 - 2CdTe$ .— Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 8, с. 2190—2194.
  197. Ларионкина Л. С., Нани Р. Х. О некоторых физических свойствах  $CdIn_2S_4$ .— В кн.: Тройные полупроводники и их применение : Тез. докл. Кишинев : Штиинца, 1976, с. 154—156.
  198. Леонов В. В., Чунарев Е. Н. Распределение хлоридов калия и цинка при кристаллизации эвтектик халькогенидов кадмия с его хлоридом. В кн.: Физико-химические процессы в гетерогенных системах. Красноярск : Краснояр. ун-т, 1977, с. 59—64.
  199. Логинова М. В., Андреев Ю. В. Диаграммы плавкости систем  $CdCl_2 - CdX$  ( $X = O, S, Se, SO_4, SeO_3$ ).— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 10, с. 1885—1886.
  200. Лопатин Г. С., Малкова А. С., Шумилин В. П. Исследование давления пара в системе  $CdS - CdSe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 7, с. 1322—1323.
  201. Лопатин Г. С., Малкова А. С., Шумилин В. П. Исследование давления пара в системе  $CdSe - CdTe$ .— Журн. физ. химии, 1974, 48, № 5, с. 1283—1285.
  202. Лопатинская Е. П., Лопатинский И. Е., Пашковский М. В., Харакорин Ф. Ф. Особенности эффекта Холла в монокристаллах  $Hg_{1-x}Mn_xTe$ .— В кн.: Полуметаллы и полупроводники с узкими запрещенными зонами. Львов : Льв. ун-т, 1973, с. 152—156.
  203. Лопатинский И. Е. Особенности кристаллизации двухфазных расплавов в системе  $HgTe - MnTe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 2, с. 344—346.
  204. Лужная Н. П., Мизецкий П. А., Олейник Г. С. Поверхность ликвидуса тройной системы  $CdCl_2 - CdSe - CdTe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1980, 16, № 3, с. 541—542.
  205. Лужная Н. П., Никольская Г. Ф., Ковалева С. И. Изучение диаграмм состояния с целью выявления тройных полупроводниковых соединений.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1966, 2, № 8, с. 1390—1396.
  206. Лужная Н. П., Шабунина Г. Г. Исследование процессов кристаллизации  $CdCr_2Se_4$  в тройной взаимной системе  $3CdSe + 2CrCl_3 \rightleftharpoons 3CdCl_2 + Cr_2Se_3$ .— В кн.: Тройные полупроводники и их применение : Тез. докл. Кишинев : Штиинца, 1976, с. 86—87.
  207. Луцив Р. В., Пашковский М. В., Свеколкина Л. Г. и др. Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1968, 4, № 5, с. 778—779.
  208. Мавлонов Ш., Султонов С., Курбанов Х. М. и др. Получение, физико-химические и электрические свойства некоторых соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ .— В кн.: Тройные полупроводники и их применение : Тез. докл. Кишинев : Штиинца, 1976, с. 143.
  209. Максимова О. Г. Получение и исследование твердых растворов в системе  $Zn - Cd - Te$ . : Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Кишинев, 1973.— 19 с.
  210. Максимова О. Г., Цуркан А. Е. Диаграмма состояния системы  $Zn_xCd_{1-x}Te$ .— В кн.: Исследование сложных полупроводников. Кишинев : РИО АН МССР, 1970, с. 145—153.
  211. Малевский А. Ю. Изучение пределов изоморфных замещений в системе  $ZnS - Ga_2S_3$ .— В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. М. : Наука, 1967, с. 12—20.
  212. Малевский А. Ю., Чжун Цзя-жун. Об изоморфном замещении серы селеном и теллуром в сульфидах ртути.— В кн.: Экспериментально-методические исследования рудных минералов. М. : Наука, 1965, с. 223—236.

213. Марковский Л. Я., Смирнова Р. И. О химизме взаимодействия сернистого кадмия с селенистой кислотой.— Журн. неорган. химии, 1961, 6, № 4, с. 948—956.
214. Маруня М. С., Борухович А. С., Бамбуров В. Г. и др. Теплоемкость и фазовый переход в шпинели  $CdCr_2Se_4$ .— Физика твердого тела, 1975, 17, № 4, с. 1202—1204.
215. Маслов В. И., Полювянный И. Р., Ивакина Л. П., Турибеков М. Т. Исследование диаграммы плавкости системы  $ZnS—Na_2S—ZnO$ .— Алма-Ата, 1972.— 10 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4652—72Деп.
216. Маслов В. И., Полювянный И. Р., Турибеков М. Т. Исследование диаграмм плавкости систем  $Na_2S—ZnS$  и  $Na_2S—ZnO$ .— Алма-Ата, 1972.— 8с.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4653—72Деп.
217. Метлинский Н. Н., Тырziu В. Г., Маркус М. М., Дерид О. П. Диаграмма состояния системы  $HgSe—Ga_2Se_3$ .— Монокристаллы и техника, Харьков, 1973, вып. 1 (8), с. 52—56.
218. Мехтiev Т. Р., Нани Р. Х., Гусейнов Г. Г. Кристаллическая структура монокристаллов  $CdInGaS_4$ .— В кн.: Некоторые вопросы экспериментальной и теоретической физики. Баку: Элм, 1977, с. 201—202.
219. Мизецкая И. Б., Олейник Г. С., Томашик В. Н. Диаграммы фазового состояния квазибинарных систем  $CdSe—ZnSe$  и  $ZnTe—ZnSe$ .— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 2, с. 163—164.
220. Михалев А. А., Калашникова Л. Д., Леванцова Н. С. и др. Температурная зависимость растворимости сульфида меди в сульфидах цинка и кадмия.— Сб. науч. тр. / ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1970, вып. 3, с. 85—89.
221. Морозов В. Н., Карнаухова Е. Н., Скоробогатова Л. А., Рязанцев А. А. Устройство для дифференциального термического анализа и изучение фазовой диаграммы системы  $InSb—CdTe$ .— Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, вып. 4, № 9, с. 52—56.
222. Морозов В. Н., Чернов В. Г. Фазовые равновесия в системе  $InAs—CdTe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1979, 15, № 8, с. 1324—1329.
223. Мустья И. Г., Минович Л. В., Житарь В. Ф. Выраживание монокристаллов тройных фаз разреза  $ZnS—In_2S_3$ .— В кн.: Тройные полупроводники  $A^I B^IV C^V$  и  $A^II B^III C^VI$ . Кишинев: Штинца, 1972, с. 211—212.
224. Насиров Я. Н., Заргарова М. И., Султанова Н. Р. Термоэлектрические свойства сплавов системы  $SnTe—CdTe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 9, с. 1711—1712.
225. Нестеров В. Н., Пономарев В. Д. Давление пара сернистого цинка в системе  $ZnS—FeS—Cu_2S$  при 1200—1400° С.— Изв. АН КазССР. Сер. металлургии, обогащения и огнеупоров, 1960, вып. 3 (9), с. 77—87.
226. Никольская Е. И. Структурные свойства системы теллурид ртути—сульфид ртути.— Учен. зап. Калин. пед. ин-та, 1963, 33, с. 61—66.
227. Никольская Е. И., Регель А. Р. Образование твердых растворов и магнитная восприимчивость в системах  $HgTe—HgSe$ ,  $HgTe—\beta-HgS$ ,  $HgSe—\beta-HgS$ .— Журн. техн. физики, 1955, 25, № 8, с. 1347—1351.
228. Новикова Э. М., Ахгердов О. С., Еришова С. А. Исследование квазитройной диаграммы состояния  $Ga—GaAs—ZnSe$  в высокотемпературной области.— М., 1977.— 11с.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4439—77Деп.
229. Новикова Э. М., Васильев М. Г., Крапухин В. В. и др. Диаграмма состояния квазитройной системы  $Ga—GaAs—ZnSe$  в области, обогащенной  $Ga$ .— М., 1974.— 12 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 3038—74Деп.
230. Новикова Э. М., Васильев М. Г., Крапухин В. В. и др. Диаграмма состояния квазитройной системы  $Sn—GaAs—ZnSe$  в области, обогащенной  $Sn$ .— М., 1974.— 10с.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 3039—74Деп.
231. Новоселов С. С. Влияние сернистого цинка на свойства медных штейнов.— Цв. металлы, 1955, № 3, с. 15—20.
232. Новоселова А. В., Шер А. А., Один И. Н. Исследование взаимодействия в системах  $CdB^{VI}-A_2^V B_3^{VI} (B^{VI}-S, Se; A^V-Sb, Bi)$ .— Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 12, с. 3321—3325.
233. Обухова Н. Ф., Атрощенко Л. В., Колодяжный Л. В. Получение и исследование монокристаллов твердых растворов  $ZnS—MgS$ , имеющих структуру вюрцита.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 8, с. 1390—1393.
234. Обухова Н. Ф., Атрощенко Л. В., Путьтин В. Д. Анизотропия микротвердости и структура монокристаллов  $Cd_x Mg_{1-x} Se$ , выращенных из расплава.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 5, с. 852—854.
235. Олейник Г. С., Мизецкая И. Б. Фазовые превращения в псевдобинарной системе  $CdS—CdTe$  и получение монокристаллов твердых растворов.— В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука, 1975, ч. 2, с. 22—25.
236. Олейник Г. С., Томашик В. Н., Мизецкая И. Б. и др. Диаграмма состояния псев-

- добинарной системы CdTe — ZnSe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 11, с. 1976—1979.
237. Олейник Г. С., Томашик В. Н., Мизецкая И. Б. Тройная взаимная система CdTe + ZnSe  $\rightleftharpoons$  CdSe + ZnTe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 3, с. 441—443.
238. Олейник Г. С., Томашик В. Н., Мизецкая И. Б. Фазовые равновесия в системе ZnTe — CdSe.— Полупроводниковая техника и микроэлектрон., Киев, 1978, вып. 28, с. 56—58.
239. Алексеюк И. Д., Богданова А. В., Товтин Н. А. и др. Исследование характера взаимодействия и область стеклообразования в тройной системе Cd — As — S.— Журн. неорган. химии, 1976, 21, № 12, с. 3382—3387.
240. Алексеюк И. Д., Головей М. И. Получение и исследование некоторых свойств соединений Hg<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> и Hg<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1968, 4, № 10, с. 1676—1680.
241. Алексеюк И. Д., Головей М. И., Горюнова Н. А. Система (Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> — (2ZnTe)<sub>x</sub>.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1971, 7, № 5, с. 747—752.
242. Алексеюк И. Д., Головей М. И., Риган М. Ю. и др. Исследование систем Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> — 2CdTe и Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> — 2CdSe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1972, 8, № 4, с. 696—700.
243. Алексеюк И. Д., Головей М. И., Стойка И. М., Яцкович И. И. Диаграмма состояния системы As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> — ZnTe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 11, с. 2081—2082.
244. Алексеюк И. Д., Стойка И. М. Взаимодействие в системе Zn — As — Te.— Журн. неорган. химии, 1977, 22, № 7, с. 1916—1924.
245. Алексеюк И. Д., Стойка И. М. Система Zn — As — Se.— Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 9, с. 2496—2501.
246. Алексеюк И. Д., Худойл В. А., Лакиза С. Н., Головей М. И. Система Cd — As — Te.— Журн. неорган. химии, 1976, 21, № 6, с. 1558—1564.
247. Палатник Л. С., Гладких Н. Т., Набока М. Н. Исследование конденсированных пленок ZnS — CdS и Zn — Cd — S переменного состава.— Физика твердого тела, 1965, 7, № 9, с. 2850—2852.
248. Панчук О. Э., Белоцкий Д. П., Грыцив В. и др. Исследование взаимодействия фаз в системах x CdTe — Cu(Ag).— Реф. информ. о законченных н.-и. работах в вузах УССР, 1973, вып. 14, с. 51—52.
249. Панчук О. Э., Белоцкий Д. П., Грыцив В. И., Томашик В. Н. Исследование системы CdTe — Cu.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 10, с. 1892—1894.
250. Панчук О. Э., Грыцив В. И., Белоцкий Д. П. Растворимость Ag в n-CdTe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 4, с. 581—584.
251. Панчук О. Э., Панчук И. Э., Белоцкий Д. П., Грыцив В. И. Исследование разреза CdTe — Ag.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 6, с. 980—982.
252. Панчук О. Э., Фейчук П. И., Панчук И. Э. Исследование системы CdTe — In.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 8, с. 1437—1439.
253. Панчук О. Э., Щербак Л. П. Растворимость и диффузия Ge в CdTe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1979, 15, № 8, с. 1339—1343.
254. Панчук О. Э., Щербак Л. П., Панчук И. Э., Антипов И. Н. Система теллурид кадмия — олово.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 4, с. 572—574.
255. Панчук О. Э., Щербак Л. П., Фейчук П. И. и др. Амфотерное поведение Sn в CdTe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 1, с. 50—53.
256. Панчук О. Э., Щербак Л. П., Феш Р. Н. Разрез CdTe — Ge тройной системы Cd — Te — Ge.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 6, с. 1035—1038.
257. Пат. 47—47184 (Япония). Получение твердого раствора сульфид кадмия — сульфид иттербия / Суса Кэндзо, Ядзима Масами, Танигутти Тэцу.— Оpubл. 17.12.75.
258. Пенкаля Т. Очерки по кристаллохимии.— Л.: Химия, 1974.— 496 с.
259. Пивнева С. П., Гаврилов В. В., Гурвич А. М. и др. Исследование процессов, происходящих при прокаливании CdS + NaCl.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 2, с. 233—236.
260. Полистанский Г. Д., Иванов Ю. М., Ваниюков А. В., Сурков Е. П. Исследование растворимости и выращивание теллурида кадмия в солевых расплавах.— М., 1978.— 7с.— Рукопись деп. в Ин-те «Цветметинформация», № 442Деп.
261. Прыткина Л. В., Волков В. В., Менцер А. Н. и др. Зависимость ширины запрещенной зоны сплава CdSe<sub>x</sub>CdTe<sub>1-x</sub> от состава.— Физика и техника полупроводников, 1968, 2, № 4, с. 611—612.
262. Пурис Т. Е., Белая А. Д., Земсков В. С., Шварц Н. Н. Фазовое равновесие в системе In — Sb — Zn — Te.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, 6, № 10, с. 1811—1815.
263. Радауцан С. И., Гаврилица Э. И. Твердые растворы в системе HgSe — In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.— Изв. АН МССР, 1961, № 10 (88), с. 95—97.

264. Радауцан С. И., Дерид О. П., Дынту Г. М., Маркус М. М. Фазовые взаимодействия в тройной системе CdTe — In — InTe. — Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1975, № 3, с. 37—43.
265. Радауцан С. И., Житарь В. Ф., Косничан И. Г., Шмыглюк М. И. Спектры фотопроводимости монокристаллов CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. — Физика и техника полупроводников, 1971, 5, № 11, с. 2240—2242.
266. Радауцан С. И., Житарь В. Ф., Тээлван В. Е., Доника Ф. Г. Исследование структуры и некоторых свойств сплавов на основе In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и сульфидов цинка и кадмия. — В кн.: Химическая связь в кристаллах. Минск: Наука и техника, 1969, с. 423—427.
267. Радауцан С. И., Иванова Р. А. Образование твердых растворов на основе сложных соединений типа A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>C<sub>3</sub>. — Изв. АН МССР, 1961, № 10 (88), с. 64—70.
268. Радауцан С. И., Максимова О. Г. Фазовое взаимодействие в системах Te — ZnTe — CdTe, Ga — ZnTe — CdTe и выращивание кристаллов Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te из раствора в расплаве. — В кн.: Полупроводниковые материалы и их применение. Кишинев: Штиинца, 1976, с. 3—12.
269. Риган М. Ю., Головей М. И., Алексеевко Г. Ф. Диаграмма состояния системы (Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> — (2CdTe)<sub>x</sub>. — Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология, 1974, 17, № 12, с. 1865—1866.
270. Ровный А. Г., Крылов В. С., Гершун А. С. К вопросу о выращивании монокристаллов ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. — В кн.: Получение и свойства полупроводниковых соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> и A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> и твердых растворов на их основе: Тез. докл. М.: МИСиС, 1977, ч. 2, с. 242.
271. Родионов Ю. И., Клокман В. Р., Мякишев К. Г. Растворимость полупроводниковых соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> и A<sup>V</sup>B<sup>VI</sup> в расплавах галогенидов. — Журн. неорган. химии, 1972, 17, № 3, с. 846—851.
272. Руднев Н. А., Досумаев Р. М. Соосаждение в системе Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> || S<sup>2-</sup>. — Журн. неорган. химии, 1966, 11, № 5, с. 1084—1090.
273. Руцт А., Коппел Х. Системы CdS — Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> и CdAs<sub>2</sub>. — Изв. АН ЭССР. Сер. Химия, геология, 1973, 22, № 2, с. 137—142.
274. Рязанцев А. А., Карнаухова Е. Н., Кузьмина Г. А. Фазовые диаграммы и растворимость компонентов в системах A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> — CdTe. — Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 3, с. 802—805.
275. Рязанцев А. А., Телегина М. П. Поверхность ликвидуса и термодинамический анализ фазовых диаграмм систем InSb — CdTe — In, InSb — CdTe — Cd и InAs — CdTe — In. — Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 8, с. 2211—2216.
276. Самаль Г. И., Садовникова Н. Н. О твердофазном взаимодействии сульфидов кадмия и хрома. — Вестн. Белорус. ун-та, 1974, сер. 2, № 2, с. 17—20.
277. Свечникова Т. Е., Белая А. Д., Земсков В. С. Системы InTe — ZnTe и Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> — ZnTe. — Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1971, 7, № 6, с. 939—942.
278. Сергинов М., Горюнова Н. А., Крадинова Л. В. и др. Твердые растворы в системе Zn — Cd — As — Te. — Тр. Кишин. политехн. ин-та, 1968, вып. 12, с. 15—19.
279. Сергинов М., Мамаев С., Прочухан В. Д. Исследование некоторых свойств твердых растворов Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> — (2CdTe) и Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> — (2ZnTe). — Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1970, № 4, с. 97—99.
280. Смирнова Р. И., Марковский Л. Я. О реакциях, протекающих при взаимодействии сухих порошков сульфида кадмия и селенистого ангидрида. — Журн. неорган. химии, 1962, 7, № 6, с. 1366—1369.
281. Смирнова Р. И., Марковский Л. Я. О взаимодействии сульфида двухвалентной ртути с селенистым ангидридом и селенистой кислотой. — Журн. неорган. химии, 1964, 9, № 5, с. 1129—1133.
282. Соболев В. В. Зонная структура кристаллов типа CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. — Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1976, № 2, с. 60—63.
283. Справочник металлурга по цветным металлам / Под ред. Н. Н. Мурача. — М.: Металлургиздат, 1947. — Т. 2, 784 с.
284. Станчу А. В., Дерид О. П. Получение уравнения регрессии поверхности ликвидуса системы Cd — In — CdSe методами математического планирования экспериментов. — В кн.: Полупроводниковые приборы и материалы. Кишинев: Штиинца, 1973, с. 33—38.
285. Сулейманов Т. Ж., Онаев И. А., Кожакметов С. М. Скорость взаимодействия окиси свинца и сульфида цинка. — Металлургия и обогащение, Алма-Ата, 1974, вып. 9, с. 77—80.
286. Сулейманов Т. Ж., Онаев И. А., Кожакметов С. М., Каирбаева З. К. Термографическое исследование системы PbO — ZnS. — Металлургия и обогащение, Алма-Ата, 1974, вып. 9, с. 74—76.
287. Султанов С., Мавлонов Ш., Каримов С. и др. Получение и электропроводность монокристаллов CdTi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. — Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 1, с. 115—116.
288. Султанова Н. Р., Насиров Я. Н., Заргарова М. И., Пирзаде М. М. Термоэлектриче-

- ские свойства твердого раствора системы  $\text{SnTe} - \text{ZnTe}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 8, с. 1418—1420.
289. *Сысов Л. А., Обухова Н. Ф.* Получение и исследование некоторых свойств монокристаллов  $\text{ZnS} - \text{MgS}$ .—Монокристаллы и техника, Харьков, 1973, вып. 2 (9), с. 54—57.
290. *Сысов Л. А., Райский Э. К., Гурьев В. Р.* Измерение температур плавления сульфидов, селенидов и теллуридов цинка и кадмия.—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1967, 3, № 2, с. 390—391.
291. *Тазиров С. М., Ормонт Б. Ф., Гарцман К. Г.* Система  $\text{SnTe} - \text{CdTe}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1969, 5, № 12, с. 2215—2216.
292. *Тогузов М. З., Копылов Н. И., Сычев А. П.* Система  $\text{Cu}_2\text{-xS} - \text{PbS} - \text{FeS} - \text{ZnS}$ .—Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 8, с. 2237—2240.
293. *Тогузов М. З., Копылов Н. И., Ярыгин В. И., Минкевич С. М.* Система  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{CaO}$ .—Журн. неорган. химии, 1979, 24, № 12, с. 3354—3357.
294. *Томашик В. Н.* Исследование характера физико-химического взаимодействия между халькогенидами цинка и кадмия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—М., 1979.—24 с.
295. *Томашик В. Н., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б.* Исследование взаимодействия в тройной взаимной системе  $\text{CdSe} + \text{ZnS} \rightleftharpoons \text{CdS} + \text{ZnSe}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1979, 15, № 2, с. 202—204.
296. *Томашик В. Н., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б.* Исследование тройной взаимной системы  $\text{CdTe} + \text{ZnS} \rightleftharpoons \text{CdS} + \text{ZnTe}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 8, с. 1434—1436.
297. *Томашик В. Н., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б.* Система  $\text{CdTe} - \text{ZnS}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 10, с. 1838—1840.
298. *Томашик З. Ф., Олейник Г. С., Томашик В. Н.* Диаграмма состояния системы  $\text{PbSe} - \text{CdSe}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1980, 16, № 2, с. 261—263.
299. *Третьяков Ю. Д., Лисняк С. С., Алферов В. А. и др.* Кисталлохимия и химическая связь в нестехиометрических шпинельных фазах системы  $\text{ZnS} - \text{Al}_2\text{S}_3$ .—В кн.: Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Минск: Наука и техника, 1976, т. 2, с. 165—168.
300. *Тулова Л., Коптел Х.* Физико-химическое исследование тройной системы  $\text{Ag} - \text{Cd} - \text{S}$ .—Изв. АН ЭССР. Сер. Химия, геология, 1976, 25, № 1, с. 32—37.
301. *Тулова Л., Лепп А., Коптел Х.* Физико-химическое исследование систем  $\text{Ag} - \text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{CdS}$ .—Изв. АН ЭССР. Сер. Химия, геология, 1973, 22, № 1, с. 46—50.
302. *Тээлэван В. Е., Житарь В. Ф.* Физико-химические свойства твердых растворов разреза  $(\text{CdS})_{\text{zx}} - (\text{In}_2\text{S}_3)_{1-\text{x}}$ .—В кн.: Полупроводниковые соединения и их твердые растворы. Кишинев: РИО АН МССР, 1970, с. 207—210.
303. *Уфимцева Э. В., Вигдорovich В. Н., Пелевин О. В.* Фазовые равновесия в системе  $\text{GaAs} - \text{ZnTe}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 4, с. 587—591.
304. *Фадеев А. В., Ван К. В., Гаспаряк Н. Р.* Коэффициенты распределения  $\text{Ag}$ ,  $\text{In}$  и  $\text{Cu}$  в  $\text{ZnSe}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 10, с. 1920—1921.
305. *Фейчук П. И., Панчук О. Э., Щербак Л. П., Анпилов И. Н.* Квазибинарный разрез  $\text{CdTe} - \text{Ti}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 1, с. 164—165.
306. *Феш Р. Н., Панчук О. Э., Иванчук Р. Д., Савицкий А. В.* Исследование системы  $\text{CdTe} - \text{Fe}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 1, с. 166—167.
307. *Феш Р. Н., Панчук О. Э., Савицкий А. В., Белоцкий Д. П.* Исследование взаимодействия в системах  $\text{CdTe} - \text{Co}$  и  $\text{CdTe} - \text{Mn}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 1, с. 170—171.
308. *Хабаров Э. Н., Шаравский П. В.* О межатоных силах связи в твердых растворах  $\text{InSb} - \text{CdTe}$ .—В кн.: Физика. Л.: Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1963, с. 31.
309. *Хабаров Э. Н., Шаравский П. В.* Исследование свойств ограниченных твердых растворов  $\text{InSb} \cdot \text{CdTe}$ .—Докл. АН СССР, 1964, 155, № 3, с. 542—544.
310. *Хабарова В. А., Хабаров Э. Н., Шаравский П. В.* Определение границы растворимости  $\text{CdTe}$  в  $\text{InSb}$ .—Изв. вузов. Сер. Физика, 1963, № 6, с. 62—64.
311. *Хансваров Р. Ю., Рыбкин С. М., Агеева И. Н.* О зависимости ширины запрещенной зоны от состава в твердых растворах  $\text{CdS} - \text{CdSe}$ .—Журн. техн. физики, 1958, 28, № 3, с. 480—483.
312. *Хариф Я. Л., Вишняков А. В.* Фазовые равновесия в системе  $\text{Cd} - \text{Cu} - \text{Se}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, 12, № 8, с. 1361—1364.
313. *Хариф Я. Л., Вишняков А. В.* Фазовые равновесия в системе  $\text{Zn} - \text{Cu} - \text{Se}$ .—Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1975, 11, № 7, с. 1202—1205.
314. *Хожайнов Ю. М., Казанцев И. А., Разважной Е. М., Потапов И. И.* Исследование системы  $\text{ZnS} - \text{P}_2\text{S}_5$ .—М., 1972.—9с.—Рукопись деп. в ВНИТИ, № 4424—72Деп.
315. *Хожайнов Ю. М., Потапов И. И., Хожайнова Т. И., Разважной Е. М.* Исследование

- системы CdS — P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.— М., 1976.— 7с.—  
Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1243—76Деп.
316. Чаус И. С., Коваль Л. Б., Шека И. А. Исследование взаимодействия сульфидов цинка, индия и галлия при совместном осаждении их из растворов.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1973, 9, № 2, с. 201—205.
317. Чаус И. С., Коваль Л. Б., Шека И. А. Взаимодействие сульфидов индия, галлия и кадмия при выделении из солянокислых растворов.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 9, с. 914—917.
318. Чаус И. С., Шека И. А. Взаимодействие сульфидов галлия и кадмия в солянокислом растворе.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1967, 3, № 2, с. 324—328.
319. Чеботару В. З., Дерид О. П. Исследование фазовых превращений в системе CdSe — Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.— В кн.: Материалы докл. на IX научно-технич. конф. Кишин. политехн. инта. Кишинев: Штинца, 1973, с. 104.
320. Чернышев А. И., Бабанский М. Д. Растворимость и кристаллизация сфалерита из раствора в расплаве моносульфида олова.— В кн.: Реакционная способность веществ. Томск: Том. ун-т, 1977, с. 34—37.
321. Чернявский В. П. Твердые полупроводниковые растворы системы mCuInTe<sub>2</sub> — (1—m) 2CdTe.— В кн.: Физика. Л.: Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1962, с. 10—12.
322. Чернявский В. П., Горюнова Н. А., Борщевский А. С. О некоторых свойствах полупроводниковых сплавов разреза CuInTe<sub>2</sub> — CdTe в системе Cu — Cd — In — Te.— В кн.: Химическая связь в кристаллах. Минск: Наука и техника, 1969, с. 413—416.
323. Четчикова Е. А., Хожаинов Ю. М., Галактионов С. С., Бундель А. А. Исследование растворимости ZnO в ZnS (вюрцит).— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1978, 14, № 8, с. 1393—1396.
324. Шалимова К. В., Ботнев А. Ф., Дмитриев В. А. и др. Кристаллическая структура твердых растворов системы ZnSe — CdSe.— Кристаллография, 1979, 14, № 4, с. 629—633.
325. Шевченко И. Б., Никольский Ю. В., Смирнова Е. М. и др. Твердые растворы системы CdSe — CdTe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 2, с. 217—220.
326. Шер А. А., Один И. Н., Новоселова А. В. Физико-химическое исследование взаимодействий в системе Cd — Bi — Se.— Журн. неорган. химии, 1979, 24, № 9, с. 2509—2515.
327. Шишкин В. И., Польвянный И. Р., Демченко Р. С. Растворимость свинца и меди и диаграмма плавкости в системе Na<sub>2</sub>S — ZnS.— Вестн. АН КазССР, 1968, № 9, с. 20—30.
328. Шнейдер А. Д., Гавришак И. В. Структура и свойства системы HgTe — CdTe.— Физика твердого тела, 1960, 2, № 9, с. 2079—2081.
329. Шумилин В. П., Угличина Г. Н., Уфимцев В. Б., Гимельфарб Ф. А. Фазовые равновесия в системе InAs — ZnTe.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1974, 10, № 8, с. 1414—1417.
330. Шумилин В. П., Червяков А. И., Лобанов А. А. Взаимодействие Zn и Se при выращивании твердых растворов (GaP)<sub>x</sub>(ZnSe)<sub>1-x</sub> методом Чохральского и методом жидкоточной эпитаксии.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, 13, № 9, с. 1560—1564.
331. Ярыгин В. И., Копылов Н. И., Новоселова В. Н. и др. Влияние окиси кальция на плавкость сульфидов железа, меди, цинка и свинца.— Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1975, № 6, с. 64—68.
332. Addamiano A. Some observations on the system ZnS — AIP.— J. Electrochem. Soc., 1960, 107, N 12, p. 1006—1007.
333. Apple E. F. Investigations in the CuGaS<sub>2</sub> — ZnS and AgGaS<sub>2</sub> — ZnS systems.— J. Electrochem. Soc., 1958, 105, N 5, p. 251—255.
334. Aravamudan G., Venkatasubramanian P. N., Sethuraman P. R., Ramadass N. Preparation and characterization of a novel mercury (II) telluride chloride Hg<sub>5</sub>TeCl<sub>4</sub>.— Z. anorg. und allg. Chem., 1979, 457, N 10, p. 238—240.
335. Aresti A., Congiu A. Transport properties of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystals.— Phys. status solidi (a), 1973, 16, N 1, p. K55—K58.
336. Aresti A., Garbato L., Manca P., Rucci A. Phase diagram of the (CuGaTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> — (2CdTe)<sub>x</sub> system and semiconducting properties of CuCd<sub>2</sub>GaTe<sub>4</sub>.— J. Electrochem. Soc., 1977, 124, N 5, p. 766—768.
337. Barnett D. E., Bookman R. S., Sutherland J. K. New data on ternary phases in the system Zn — In — S.— Phys. status solidi (a), 1971, 4, N 1, p. K49—K51.
338. Barraclough K. G., Meyer A. The system CdSe — Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and formation of the ferromagnetical semiconductor with structure of the spinel CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.— J. Cryst. Growth, 1973, 20, N 3, p. 212—216.
339. Becker W., Lutz H. D. Phase studies in the systems CoS — MnS, CoS — ZnS and CoS — CdS.— Mater. Res. Bull., 1978, 13, N 9, p. 907—911.
340. Bethke P. M., Barton P. B. Sub-solidus relations in the system PbS — CdS.— Amer. Mineralogist, 1971, 56, N 11—12, p. 2034—2039.



341. *Beun J. A., Nitsche R., Lichtensteiger M. L.* Photoconductivity in ternary sulfides.—*Physica*, 1960, **26**, N 8, p. 647—649.
342. *Bhuiyan N. H., Ahmed A., Begum S.* Synthesis of molybdenum (IV) sulphide. Part II. Reaction of molybdenum (VI) oxide with (a) zinc sulphide and (b) cadmium sulphide in the presence of ammonium chloride.—*J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 1979, **29**, N 3, p. 169—174.
343. *Blair J., Newnham R.* Preparation and physical properties of crystals in the HgTe—CdTe.—In: *Metallurgy of Elemental and Comp. Semiconductors*, 1960, **12**, p. 393—402.
344. *Blaton N., Glibert J.* Contribution à l'étude des sulfures mixtes ZnS—Co<sub>1-x</sub>S et ZnS—Ni<sub>1-x</sub>S.—*Bull. soc. chim. France*, 1976, N 1/2, pt 1, p. 23—27.
345. *Blaton N., Glibert J.* Contribution à l'étude des sulfures mixtes ZnS—Co<sub>1-x</sub>S, ZnS—Fe<sub>1-x</sub>S et ZnS—MnS.—*Bull. soc. chim. belg.*, 1975, **84**, N 11, p. 1131—1138.
346. *Bonsall S. B., Hummel F. A.* Phase equilibria in the systems ZnS—Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>—ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.—*J. Solid State Chem.*, 1978, **25**, N 4, p. 379—386.
347. *Boorman R. S., Sutherland J. K.*—*J. Mater. Science*, 1969, **4**, p. 658.—Приводится по [337].
348. *Brouty C., Spinat P., Herpin P.* Mise en évidence et étude radiocristallographique de nouvelles phases dans le système pseudo-binaire Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—CdS.—*Rev. chim. miner.*, 1975, **12**, N 1, p. 60—68.
349. *Buehler E., Bachmann K. J.* Solubilities of InP and CdS in Cd, Sn, In, Bi and Pb.—*J. Cryst. Growth*, 1976, **35**, N 1, p. 60—64.
350. *Calawa A. R., Mroczkowski J. A., Harman T. C.* Preparation and properties of Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S.—*J. Electron. Materials*, 1972, **1**, N 1, p. 191—201.
351. *Cemiš L., Neuhaus A.* Untersuchungen zum Mischbarkeits, Zustands und Strukturverhalten im System ZnSe—MnSe bei Drücken bis 125 kbar und Temperaturen von 500—1100° C.—*High Temp.-High Pressures*, 1974, **6**, N 2, S. 203—215.
352. *Charbonnier M.* Contribution à l'étude des sulfures simples et mixtes des métaux des groupes I B (Cu—Ag) et II B (Zn—Cd—Hg): Thèse doct. sci. phys. Univ. Claude-Bernard.—Lyon, 1973,—164 p.
353. *Charbonnier M., Murat M.* Sur la détermination des diagrammes de phases à température ambiante des sulfures mixtes appartenant aux systèmes Zn—Cd—S, Zn—Hg—S, Cd—Hg—S.—*C. r. Acad. sci.*, 1974, **C278**, N 4, p. 259—261.
354. *Cherin P., Lind E. L., Davis E. A.* The preparation and crystallography of cadmium zinc sulfide solid solutions.—*J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**, N 2, p. 233—236.
355. *Cini L., Melandri L.* Formation of the solid solution CdS/CdSe from CdS and Se and its thermal stability: A thermogravimetric investigation.—*J. Therm. Anal.*, 1971, **3**, N 2, p. 131—136.
356. *Cnehm Ch., Nitsche R., Wild P.* New phases in the system Zn—In—S.—*Naturwissenschaften*, 1969, **56**, N 2, S. 86.
357. *Cooke W. R.* The CdS—MnS and CdSe—MnSe phase diagrams.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1968, **51**, N 9, p. 518—519.
358. *Crocker A. J.* Phase equilibria in PbTe—CdTe alloys.—*J. Mater. Sci.*, 1968, **3**, N 5, p. 534—539.
359. *Cruceanu E., Niculescu D.* Solutions solides dans les systèmes CdS—CdTe et HgSe—CdSe.—*C. r. Acad. sci.*, 1965, **261**, N 4, p. 935—938.
360. *Czaja W.* Ordnung im Thiospinel CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.—*Helv. physica acta*, 1967, **40**, N 4, S. 352.
361. *Czaja W., Krausbauer L.* Photoluminescence of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and mixed crystals with In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as related to their structural properties.—*Phys. status solidi*, 1969, **33**, N 1, p. 191—199.
362. *Czerwonko A., Weglowski S.* Badania krystalograficzne i magnetyczne faz powstałych w procesie monokryształizacji selenku kadmu domieszkowanego selenkiem chromu.—*Pr. nauk. Inst. chem. nieorgan. i metallurg. pierwiast. rzadkich PWR.*, 1976, N 28, s. 73—81.
363. *Delves R. T., Lewis B.* Zinc blende type HgTe—MnTe solid solutions.—*J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**, N 4, p. 549—556.
364. *Donohue P. C., Bierstadt P. E.* Cell dimensions and electrical properties of the solid solutions: (1-x)ZnS/xCuAlS<sub>2</sub> and (1-x)ZnSe/xCuAlSe<sub>2</sub> where x=0 to 0.33.—*J. Electrochem. Soc.*, 1974, **121**, N 3, p. 327—329.
365. *Dreeben A.* Precipitation of impurities in large single crystals of CdS.—*J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, N 2, p. 174—179.
366. *Dziuba E. Z.* Preparation of Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te crystals by vertical zone melting.—*J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, N 1, p. 104—106.
367. *Endo S.* Transport properties of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystals.—*J. Phys. Chem. Solids*, 1976, **37**, N 2, p. 201—209.
368. *Feltz A., Burckhardt W.* Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen. XIX. Zur Glasbildung von HgSe mit Germaniumseleniden.—*Z. anorg. und allg. Chem.*, 1980, **461**, N 2, S. 35—47.
369. *Feltz A., Burckhardt W., Senf L.* New vitreous semiconductors.—*Tr. 6-й Междунар.*

- конф. по аморф. и жидким полупроводникам: Структура и св-ва некристал. полупроводников, Л., 18—24 нояб. 1975 г. Л.: Наука, 1976, с. 24—31.
370. Fischer A. G., Paff R. J. Solubility of ZnSe and ZnTe in CdS.— J. Phys. Chem. Solids, 1962, **23**, N 10, p. 1479—1480.
371. Flahaut J. Contribution à l'étude du sulfure d'aluminium.— Ann. Chim., 1952, **12**, N 7, p. 632—696.
372. Flahaut J., Domange L., Patrie M. Vue d'ensemble sur les systèmes formés par le sulfure d'yttrium avec les sulfures des éléments divalents.— Bull. soc. chim. France, 1962, **35**, N 1, p. 159—163.
373. Fouassier C., Levasseur A., Joubert J. C. et al. Les systèmes  $B_2O_3 - MO - MS$ . Boracites  $M - S$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Cd$ ) et sodalites  $M - S$  ( $M = Co, Zn$ ).— Z. anorg. und allg. Chem., 1970, **375**, N 2, p. 202—208.
374. Garner W. R., White W. B. Growth of cinnabar (HgS) from sodium sulfide—sulfur fluxes.— J. Cryst. Growth, 1970, **7**, N 3, p. 343—347.
375. Gashurov G., Banks E. The role of copper in the transformation of hexagonal zinc sulfide.— J. Electrochem. Soc., 1967, **114**, N 11, p. 1143—1148.
376. Gleize A., Cabane-Brouty F. Solubilité et diffusion de l'argent dans le sulfure de cadmium.— J. Solid State Chem., 1975, **14**, N 1, p. 1—7.
377. Guillo M., Mercey B., Deschanvres A. Systèmes  $CuX$  ( $X = Cl, Br$ )— $HgS$ . Étude des composés  $CuHgSX$  ( $X = Cl, Br$ ).— Mater. Res. Bull., 1979, **14**, N 7, p. 947—954.
378. Hahn H., Frank G. Über die Struktur des  $ZnAl_2S_4$ .— Z. anorg. und allg. Chem., 1952, **269**, N 2, S. 227—231.
379. Hahn H., Frank G., Klingler W. et al. Über ternäre Chalkogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber.— Z. anorg. und allg. Chem., 1955, **279**, N 5/6, S. 241—270.
380. Hahn H., Klingler W. Über die Kristallstruktur einiger ternärer Sulfide die sich vom Indium (III) Sulfid ableiten.— Z. anorg. und allg. Chem., 1950, **263**, N 4, S. 177—190.
381. Hahn H., Lorent C. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. Über ternäre Sulfide und Selenide des Germaniums mit Zink, Cadmium und Quecksilber.— Naturwissenschaften, 1958, **45**, N 24, S. 621—622.
382. Hahn H., Schröder K. F. Über die Struktur des  $ZnCr_2Se_4$  und  $CdCr_2Se_4$ .— Z. anorg. und allg. Chem., 1952, **269**, N 3, S. 135—140.
383. Hincu I. Asupra sistemului oxidant-reducător sulfură ce metal greu (Cu, Zn, Pb) — azotat de amoniu.— Bul. Inst. politehn. Iași, 1971, sec. 2., **17**, N 3/4, p. 35—47.
384. Hincu I., Golgoțiu T. Contribuții la studiul reacțiilor în fază solidă a sistemelor  $ZnS - NH_4NO_3$  și  $ZnS - NH_4NO_3 - NaCl$ . II.— Bul. Inst. politehn. Iași, 1972, sec. 2, **18**, N 1/2, p. 15—23.
385. Hirai Tadamasu, Kurata Kazuhiro. The phase diagram of pseudo-binary system PbTe—CdTe and its thermoelectric properties.— Trans. Jap. Inst. Metals, 1968, **9**, N 4, p. 301—303.
386. Hoppe R.— Angew. Chem., 1959, **71**, p. 457.— Приводится по [449].
387. Imaoka Minoru, Jamadzaki Tosiko.— Monthly J. Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo, 1967, **19**, N 9, p. 261—262. Япон.
388. Jandali M. Z., Eulenberger G., Hahn H. Darstellung und Kristallstruktur des Quecksilber (II)-thiodiphosphats  $Hg_2P_2S_7$ .— Z. anorg. und allg. Chem., 1978, **445**, N 8, S. 184—192.
389. Jandali M. Z., Eulenberger G., Hahn H. Die Kristallstrukturen von  $Hg_2P_2S_8$  und  $Hg_2P_2Se_6$ .— Z. anorg. und allg. Chem., 1978, **447**, N 10, S. 105—118.
390. Juza R., Rabenau A., Pascher G. Über teste Lösungen in den Systemen  $ZnS/MnS$ ,  $ZnSe/MnSe$  und  $ZnTe/MnTe$ .— Z. anorg. und allg. Chem., 1956, **285**, N 1/2, S. 61—69.
391. Kalb A., Leute V. The miscibility gap of the system  $CdSe - HgSe$ .— Phys. status solidi (a), 1971, **5**, N 3, p. K199—K201.
392. Kaldis E., Widmer R. Nucleation and growth of single crystals by chemical transport. I. Cadmium-germanium sulphide.— J. Phys. Chem. Sol., 1965, **26**, N 12, p. 1697—1700.
393. Kimura S. Phase equilibria in the systems  $Zn + S + Sn$ ,  $Zn + Se + Sn$  and  $Cd + S + Sn$ .— J. Chem. Thermodyn., 1971, **3**, N 1, p. 7—17.
394. Kimura S., Panish M. B. Phase equilibria in the systems  $Zn + S + Bi$ ,  $Zn + Se + Bi$  and  $Cd + S + Bi$ .— J. Chem. Thermodyn., 1970, **2**, N 1, p. 77—86.
395. Klingler W., Eulenberger G., Hahn H. Über Hexachalkogeno-hypodiphosphate vom Typ  $M_2P_2X_6$ .— Naturwissenschaften, 1970, **57**, N 2, S. 88.
396. Kobayashi T., Susa K., Taniguchi S. High pressure phase-equilibrium study of the solid solution systems  $Cd_{1-x}M_xS$  ( $M = Mg, Ca, Sr$ ) with the rock-salt structure.— High Temp.-High Pressures, 1976, **8**, N 6, p. 652.
397. Koelmans H., Grimmeiss H. G. The photoconductivity of  $CdIn_2S_4$  activated with Cu or Au.— Physica, 25, N 12, p. 1287—1288.
398. Kolowos I., Knobloch A., Sieler J. Darstellung von  $CdCr_2Se_4$  — Einkristallen durch chemische Transportreaktionen im System  $CdCr_2Se_4/CrCl_3/Se$ .— Krist. und Techn., 1974, **9**, N 2, S. 157—159.
399. Kremheller A., Levine A. K., Gashurov G. Hydrothermal preparation of two-component

- solid solutions from II—VI compounds.—*J. Electrochem. Soc.*, 1960, **107**, N 1, p. 12—15.
400. *Kröger F. A.*—*Z. Kristallogr.*, 1938, **A100**, p. 543.—Приводится по [345].
401. *Kröger F. A., Dikhoff J. A. M.*—*J. Electrochem. Soc.*, 1952, **99**, p. 144.—Приводится по [323].
402. *Ku S. M., Bodi L. J.* Synthesis and some properties of ZnSe:GaAs solid solutions.—*J. Phys. Chem. Sol.*, 1968, **29**, N 12, p. 2077—2082.
403. *Lappe F.*—*Z. Krist.*, 1962, **117**, p. 146—152.—Приводится по [149].
404. *Larach S., McCarrroll W. H., Shrader R. E.* Luminescence properties of zinc-interchalcogenides. I. Zinc sulfo-telluride phosphors.—*J. Phys. Chem.* 1956, **60**, N 5, p. 604—608.
405. *Larach S., Schrader R. E., Stocker C. F.* Anomalous variation of band gap with composition in zinc sulfo- and seleno-tellurides.—*Phys. Rev.*, 1957, **108**, N 3, p. 587—589.
406. *Laudise R. A., Ballman A. A.* Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide.—*J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, N 5, p. 688—691.
407. *Lehmann H. W., Harbeck G.* Semiconducting and optical properties of ferromagnetic  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ .—*J. Appl. Phys.*, 1967, **38**, N 3, p. 946.
408. *Leute V., Böttner H.* Phase boundary processes in the system (Cd, Pb) (S, Se).—*Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1978, **82**, N 3, p. 302—306.
409. *Linares R. C.* Phase equilibrium and crystal growth in the system  $\text{ZnS} - \text{ZnF}_2$ .—In: *Metallurgy advanced electron. material*, New-York; London: Interscience, 1963, p. 329—334.
410. *Litwin J.* X-ray examination of the binary system  $\text{CdTe} - \text{CdSe}$ .—*Phys. status solidi*, 1964, **5**, N 3, p. 551—553.
411. *Malur J.*—*Z. Chem.*, 1964, **4**, p. 232.—Приводится по [449].
412. *Masako W., Ken-ichi S., Masaharu A.* Solution growth of  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdS}$  and their mixed compounds using tellurium as a solvent.—*Jap. J. Appl. Phys.*, 1979, **18**, N 5, p. 869—872.
413. *Mason D. R., O'Kane D. F.* Preparation and properties of some semiconducting compounds.—In: *Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Prague*, 1960, p. 1026—1031.
414. *Miller R. O., Dachille F., Ray R.* High-pressure phase equilibrium studies of  $\text{CdS}$  and  $\text{MnS}$  by static and dynamic methods.—*J. Appl. Phys.*, 1966, **37**, N 13, p. 4913—4918.
415. *Neuhaas A., Steffen R.* Über das Zustands- und Mischbarkeitsverhalten des Systems  $\text{ZnS} - \text{MnS}$  im Druckbereich bis 140 kbar.—*Z. phys. Chem. (BRD)*, 1970, **73**, N 4/6, S. 188—214.
416. *Nicholas D. M., Scott R. A. M., Shropshall M. R.* Crystal data for  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$ .—*J. Appl. Crystallogr.*, 1977, **10**, N 4, p. 356.
417. *Niculescu D., Dziuba E. Z.* Galvanomagnetic properties of  $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ .—*Phys. status solidi*, 1969, **31**, N 2, p. 465—470.
418. *Nikolič P. M.* Solid solutions of  $\text{CdSe}$  and  $\text{CdTe}$  in  $\text{PbTe}$  and their optical properties.—*Brit. J. Appl. Phys.*, 1966, **17**, N 3, p. 341—344.
419. *Ohata K., Sarate J., Tanaka T.* Phase diagram of the  $\text{CdS} - \text{CdTe}$  pseudobinary system.—*Jap. J. Appl. Phys.*, 1973, **12**, N 8, p. 1198—1204.
420. *O'Kane D. F., Mason D. R.* Semiconducting properties of peritectic compounds from the pseudo-binary system of  $\text{CdTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ .—*J. Electrochem. Soc.*, 1963, **110**, N 11, p. 1132—1136.
421. *O'Kane D. F., Mason D. R.* The phase diagram of pseudo-binary system  $\text{ZnTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ .—*Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1965, **233**, N 6, p. 1189—1191.
422. *Paič M.* Formation of cadmium sulphide — manganese (2) sulphide solid solutions by coprecipitation from aqueous solutions of corresponding sulphate by ammonium sulphide.—*Croat. chem. acta*, 1971, **43**, N 3, p. 169—174.
423. *Paič M., Despotović Z.* Thermogravimetric analysis of cadmium sulphide — manganese sulphide systems obtained by coprecipitation.—*Croat. chem. acta*, 1971, **43**, N 3, p. 175—178.
424. *Pajackzowska A., Džiba E. Z.* The solubility of  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgSe}$  and  $\text{HgTe}$  in  $\text{Hg}$ .—*J. Cryst. Growth*, 1971, **11**, N 1, p. 21—24.
425. *Pajackzowska A., Rabenau A.* Phase studies and hydrothermal synthesis in the system mercury sulfide — manganese sulfide.—*J. Solid State Chem.*, 1977, **21**, N 1, p. 43—48.
426. *Pajackzowska A., Rabenau A.* Phase studies in the system mercury selenide — manganese selenide.—*Mater. Res. Bull.*, 1977, **12**, N 2, p. 183—188.
427. *Palosz B., Przedmojski J.* Application of theoretical intensity distribution curves to the analysis of disordered  $\text{ZnS} - \text{CdS}$  and  $\text{ZnS} - \text{ZnSe}$  crystals.—*Acta crystallogr.*, 1976, **A32**, N 3, p. 409—411.
428. *Parker S. G., Reinberg A. R., Pinnell J. E., Holton W. C.* Preparation and properties of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ .—*J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**, N 6, p. 979—983.
429. *Perez G., Darriet-Duale M., Hagenmuller P.* Les systèmes ternaires  $\text{MS}_2 - \text{CdS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  à  $1050^\circ\text{C}$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}$ ), ( $\text{Ln} = \text{La} \dots \text{Gd}$ ).—*J. Solid State Chem.*, 1970, **2**, N 1, p. 42—48.
430. *Pinch H. L., Berger S. B.* The effects of non-stoichiometry on the magnetic properties of

- cadmium chromium chalcogenide spinels.—  
J. Phys., Chem. Sol., 1968, **29**, N 12,  
p. 2091—2099.
431. *Puff H., Harpain A., Hoop K.-P.* Polymorphie bei Quecksilberschwefel — Halogeniden.— Naturwissenschaften, 1966, **53**, N 11, S. 274.
  432. *Puff H., Heine D., Lieck C.* Quecksilberschwefelfluorid.— Naturwissenschaften, 1968, **55**, N 6, S. 298.
  433. *Puff H., Kohlschmidt R.* Quecksilberchalkogenid-halogenide. — Naturwissenschaften, 1962, **49**, N 14, S. 299.
  434. *Puff H., Küster J.* Die Kristallstruktur der kubischen Triquecksilber-dichalkonium-dihalogenide.— Naturwissenschaften, 1962, **49**, N 20, S. 464—465.
  435. *Puff H., Küster J.* Die Kristallstruktur von  $Hg_3S_2Cl_2$ .— Naturwissenschaften, 1962, **49**, N 13, S. 299.
  436. *Quenez P., Khodadad P.* Étude du système  $GeSe_2$ — $CdSe$ . Identification du composé  $Cd_4GeSe_6$ .—C. r. Acad. sci., 1969, **C268**, N 26, p. 2294—2297.
  437. *Quenez P., Khodadad P.* Étude du système  $GeTe$ — $CdTe$ .— Bull. soc. chim. France, 1969, N 1, p. 3—5.
  438. *Radautsan S. I., Donika F. G., Kyosse G. A., Mustya I. G.* Polytypism of ternary phases in the system  $Zn$ — $In$ — $S$ .— Phys. status solidi, 1970, **37**, N 2, p. K123—K127.
  439. *Ray B., Spencer P. M.* Phase diagram of the alloy system  $HgTe$ — $CdTe$ .— Phys. status solidi, 1967, **22**, N 2, p. 371—372.
  440. *Ray B., Spencer P. M., Younger P. A.* Temperature-composition section of the equilibrium diagram of the pseudo-binary alloy system  $Hg_3Te_3$ — $Ga_2Te_3$ .— J. Phys., 1970, **D3**, N 1, p. 37—44.
  441. *Reisman A., Berkenblit M.* Impurity incorporation into  $CdSe$  and equilibria in the system  $CdSe$ — $CdCl_2$ .— J. Electrochem. Soc., 1962, **109**, N 11, p. 1111—1113.
  442. *Robbins M., Miksovsky M. A.* Preparation of and phase relationships in systems of the type  $ZnS$ — $M^I M^{III} S_2$  where  $M^I = Cu, Ag$  and  $M^{III} = In, Ga, Al$ .— J. Solid State Chem., 1972, **5**, N 3, p. 462—466.
  443. *Rodot H.* Solutions solides entre composés semiconducteurs binaires et ternaires.— In: Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Prague, 1961, p. 1010—1014.
  444. *Rosenberg A. J., Grierson R., Woolley J. C., Nikolić P.* Solid solutions of  $CdTe$  and  $InTe$  in  $PbTe$  and  $SnTe$ . I. Crystal chemistry.— Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1964, **230**, N 2, p. 342—350.
  445. *Rubenstein M.* Solubilities of some II—VI compounds in bismuth.— J. Electrochem. Soc., 1966, **113**, N 6, p. 623—624.
  446. *Savickas R., Baršauskas K.*  $ZnSe$ — $CdSe$  ir  $CdSe$ — $CdTe$  trejinių sistemų struktūros klausimu.— Tr. Kaunas. politechn. in-ta, 1960, **14**, № 1, c. 15—18.
  447. *Schmit J. L., Speerschneider C. J.* Phase diagram of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ .— Infrared Phys., 1968, **8**, N 3, p. 247—253.
  448. *Schnering H. G., Hoppe R.* Zur Kenntnis des  $Ba_2ZnS_3$ .— Z. anorg. und allg. Chem., 1961, **312**, N 1/2, S. 99—109.
  449. *Scott R. A. M., Nicholas D. M., Shropshall M. R.* The growth of single crystals of  $Ba_2ZnS_3$ .— J. Cryst. Growth., 1977, **38**, N 2, p. 269—271.
  450. *Sealy B. J., Crocker A. J.* Some physical properties of the system  $Pb_{1-x}Mg_xSe$  and  $Pb_{1-x}Cd_xSe$ .— J. Mater. Sci., 1973, **8**, N 9, p. 1247—1252.
  451. *Serment J., Perez G., Hagenmuller P.* Les systèmes  $SiS_2$ — $MS$  et  $GeS_2$ — $MS$  ( $M = Cd, Hg$ ) entre 800 et 1000° C.— Bull. soc. chim. France, 1968, N 2, p. 561—566.
  452. *Shand W. A.* A new semiconducting alloy in the  $CdS$ — $In_2S_3$ — $Ga_2S_3$  system.— Phys. status solidi (a), 1970, **3**, N 1, p. K77—K79.
  453. *Sharma N. C., Pandya D. K., Sehgal H. K., Chopra K. L.* The structural properties of  $Pb_{1-x}Hg_xS$  films of variable optical gap.— Thin Solid Films, 1977, **42**, N 3, p. 383—391.
  454. *Skinner B. J., Barton P. B.*— Amer. Mineralogist, 1960, **45**, p. 612.— Приводится по [323].
  455. *Slack G. A., Galginaitis S.* Thermal conductivity and phonon scattering by magnetic impurities in  $CdTe$ .— Phys. Rev. A, 1964, **133**, N 1, p. 253—268.
  456. *Smith A. L.* Zinc-magnesium oxide and zinc-magnesium sulfide phosphores.— J. Electrochem. Soc., 1952, **99**, N 1, p. 155—158.
  457. *Sombuthawee C., Bonsall S. B., Hummel F. A.* Phase equilibria in the systems  $ZnS$ — $MnS$ ,  $ZnS$ — $CuInS_2$ , and  $MnS$ — $CuInS_2$ .— J. Solid State Chem., 1978, **25**, N 4, p. 391—399.
  458. *Sombuthawee C., Hummel F. O.* Subsolidus equilibria in the system  $ZnS$ — $MnS$ — $CuInS_2$ .— J. Solid State Chem., 1979, **30**, N 1, p. 125—128.
  459. *Sommer H., Hoppe R.* Thio- und Selenomercurate (II).  $K_6 [HgS_4]$ ,  $K_6 [HgSe_4]$ ,  $Rb_6 [HgS_4]$  und  $Rb_6 [HgSe_4]$ .— Z. anorg. und allg. Chem., 1978, **443**, N 6, S. 201—211.
  460. *Sonomura H., Uragaki T., Miyauchi T.* Synthesis and some properties of solid solutions in the  $GaP$ — $ZnS$  and  $GaP$ — $ZnSe$  pseudobinary systems.— Jap. J. Appl. Phys., 1973, **12**, N 7, p. 968—973.
  461. *Sood A. K., Wu K., Zemel J. N.* Metastable  $Pb_{1-x}Cd_xS$  epitaxial films. I. Growth and physical properties.— Thin Solid Films, 1978, **48**, N 1, p. 73—86.

462. Sood A. K., Wu K., Zemel J. N. Metastable  $Pb_{1-x}Cd_xS$  epitaxial films. II. Electrical properties.—Thin Solid Films, 1978, 48, N 1, p. 87—94.
463. Spencer P. M. The semiconducting properties of  $HgTe - In_2Te_3$  alloys.—Brit. J. Appl. Phys., 1964, 15, N 6, p. 625—632.
464. Spencer P. M., Ray B. Phase diagram of the alloy system  $Hg_3Te_3 - In_2Te_3$ .—J. Phys. (Brit. J. Appl. Phys) D, 1968, 1, N 3, p. 299—301.
465. Springford M. The luminescence of some ternary chalcogenides and mixed.—Proc. Phys. Soc., 1963, 82, N 6, p. 1029—1037.
466. Steining J., Strauss A. J., Brebrich R. E. Phase diagram of the Zn—Cd—Te ternary system.—J. Electrochem. Soc., 1970, 117, N 10, p. 1305—1309.
467. Stettu P. Sur le diagramme d'équilibre du système  $PbS - CdS$ .—Phys. status solidi (a), 1973, 15, N 1, p. K19—K22.
468. Strauss A. J., Farrel L. B., Harman T. C.  $HgTe - HgSe$  system.—Quart Progr. Rept. Solid State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol., Massachusetts, 1960, Apr., p. 24—25.
469. Strauss A. J., Steining J. Phase diagram of the  $CdTe - CdSe$  pseudobinary system.—J. Electrochem. Soc., 1970, 117, N 11, p. 1420—1426.
470. Strohfel'dt E. Der Bericht zum Systems  $Cu - Zn - S$  und  $PbS - Cu_2S - ZnS$ .—Metall und Erz., 1936, 33, S. 561.—Приводится no [173].
471. Stuckes A. D., Chasmar R. P. Electrical and thermal properties of alloys of  $InAs$  and  $CdTe$ .—J. Phys. Chem. Sol., 1964, 25, N 5, p. 469—476.
472. Stuckes A. D., Farrel G. Electrical and thermal properties of alloys of  $CdTe$  and  $CdSe$ .—J. Phys. Chem. Sol., 1964, 25, N 5, p. 477—482.
473. Suchow L., Stemple N. R. Fluorescent rare earths in semiconducting thiospinels.—J. Electrochem. Soc., 1964, 111, N 2, p. 191—195.
474. Tai Hideo, Hori Shigenori.—J. Jap. Inst. Metals, 1970, 34, N 8, p. 843—846. Яп.
475. Tai Hideo, Hori Shigenori.—J. Jap. Inst. Metals, 1974, 38, N 5, p. 451—455. Яп.
476. Tai Hideo, Hori Shigenori.—J. Jap. Inst. Metals, 1976, 40, N 7, p. 722—725. Яп.
477. Tai Hideo, Hori Shigenori.—J. Jap. Inst. Metals, 1977, 41, N 1, p. 33—37. Яп.
478. Tai Hideo, Nakashima Shinichi, Hori Shigenori.—J. Jap. Inst. Metals, 1976, 40, N 5, p. 474—479. Яп.
479. Tai Hideo, Nakashima Shinichi, Hori Shigenori. Optical properties of  $CdTe_{1-x}CdSe_x$  and  $CdTe_{1-x}CdS_x$  systems.—Phys. status solidi (a), 1975, 30, N 2, p. K115—K119.
480. Teske Chr. L. Darstellung und Kristallstruktur von Barium-Cadmium-Thio-stannat (IV)  $BaCdSnS_4$ .—Z. anorg. und allg. Chem., 1980, 460, N 1, S. 163—168.
481. Thomassen L., Mason D. R., Rose G. D. et al. The phase diagram for the pseudo-binary system  $CdTe - In_2Te_3$ .—J. Electrochem. Soc., 1963, 110, N 11, p. 1127—1131.
482. Tomas A., Shilo I., Guittard M. Structure cristalline du spinelle  $CdEr_2S_4$ .—Mater. Res. Bull., 1978, 13, N 8, p. 857—859.
483. Tyrziu M. P., Radausan S. I., Markus M. M., Kolosenko S. M. State diagram of  $CdSe - Ga_2Se_3$ .—Phys. status solidi (a), 1970, 3, N 4, p. K293—K296.
484. Vankar V. D., Pandya D. K., Chopra K. L. Structural and optical properties of  $ZnS - MgF_2$  alloy films.—Thin Solid Films, 1979, 59, N 1, p. 43—49.
485. Wagner P., Lorenz M. R. Solubility of  $ZnSe$  and  $ZnTe$  in  $Ga$  and  $In$ .—J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, N 11/12, p. 1749—1752.
486. Wald F., Rosenberg A. J. Solid solutions of  $CdSe$  and  $InSe$  in  $PbSe$ .—J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, N 7, p. 1087—1091.
487. Wiedemeier H., Kahn A. Phase studies in the system manganese sulfide—cadmium sulfide.—Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1968, 242, N 9, p. 1969—1972.
488. Woolley J. C., Ray B. Effects of solid solutions of  $Ga_2Te_3$  with  $A^{II}B^{VI}$  tellurides.—J. Phys. Solids, 1960, 16, N 1/2, p. 102—106.
489. Woolley J. C., Ray B. Effects of solid solutions of  $In_2Te_3$  with  $A^{II}B^{VI}$  tellurides.—J. Phys. Chem. Solids, 1960, 15, N 1/2, p. 27—32.
490. Woolley J. C., Ray B. Solid solution in  $A^{II}B^{VI}$  tellurides.—J. Phys. Chem. Solids, 1960, 13, N 1/2, p. 151—153.
491. Woolley J. C., Williams E. W. Some cross-substitutional alloys of  $CdTe$ .—J. Electrochem. Soc., 1966, 113, N 9, p. 899—901.
492. Yim M. F. Solid solutions in the pseudo-binary (III—V) — (II—VI) systems and their optical energy gap.—J. Appl. Phys., 1969, 40, N 6, p. 2617—2623.
493. Yim W. M., Dismukes J. P., Stofko E. J., Ulmer R. J. Miscibility between  $ZnSe$  and  $CdTe$ .—Phys. status solidi (a), 1972, 13, N 1, p. K57—K61.

1. Алиев О. М., Азадалиев Р. А. Система  $CdS - Ce_2S_3$ .— Журн. неорган. химии, 1980, **25**, № 11, с. 3160—3162.
2. Ангелова В., Димитров Р., Хекимова А. Изследване взаимодействието на  $CuSeO_3$  с  $ZnS$ ,  $PbS$  и  $FeS$ .— Научн. тр. Пловдив. ун-т. Сер. Химия, 1975 (1976), **13**, № 3, с. 313—322.
3. Войтович О. Е., Любченко А. В., Цюцюра Д. И., Щуртар Д. Д. Получение и исследование электрических свойств твердых растворов  $(AgInTe_{2-x})(HgTe)_{1-x}$ .— Физ. электрон., 1980, № 20, с. 63—65.
4. Гайсинский В. Б., Дмитриев Ю. Н., Сысов Л. А. Механизм образования твердых растворов  $Cd_{1-x}Mg_xS$ .— Кристаллография, 1981, **26**, № 1, с. 206.
5. Галиулин Э. А., Один И. Н., Новоселова А. В. Физико-химическое исследование систем  $CdS - SnS$  и  $CdSe - SnSe$ .— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 7, с. 1881—1883.
6. Гусейнов Ф. Х., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2Te - Zn(Cd)Te$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1981, **17**, № 1, с. 31—33.
7. Гусейнов Ф. Х., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия и межмолекулярные взаимодействия в системах  $TlSe(Tl_2Se) - CdSe$ .— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 1, с. 215—217.
8. Дейнеко И. П., Егоров-Тисменко Ю. К., Спицина В. Д. и др. Кристаллическая структура  $Cd_2Sb_6S_{11}$ .— Докл. АН СССР, 1980, **254**, № 4, с. 877—881.
9. Зуев А. П., Кулаков М. П., Фадеев А. В., Кирейко В. В. Содержание кислорода в кристаллах  $ZnS$ ,  $ZnSe$  и  $CdS$ , выращенных из расплава.— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1981, **17**, № 7, с. 1159—1161.
10. Каримов С. К., Гафоров С., Султонов С. Исследование фазовых равновесий в системах  $Cd - Tl - CVI$  ( $CVI = Se, Te$ ).— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1981, **17**, № 8, с. 1346—1349.
11. Курбанов А. А., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Взаимодействие селенида ртути с селенидами сурьмы и висмута.— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 5, с. 1438—1439.
12. Лакиза С. Н. Исследование характера взаимодействия в тройной взаимной системе  $Zn_3As_2 + 3CdTe \rightleftharpoons Cd_3As_2 + 3ZnTe$ .— В кн.: Разработка и исследование новых материалов и композиций на их основе. Киев, 1980, с. 46—50.
13. Лакиза С. Н., Олексеюк И. Д. Диаграмма состояния взаимной системы  $Zn_3As_2 + 3CdTe \rightleftharpoons Cd_3As_2 + 3ZnTe$ .— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 4, с. 1118—1124.
14. Лотт К. П., Вишняков А. В., Раукас М. М. Структура фазовой диаграммы  $Zn - Cu - S$  и растворимость меди в сульфиде цинка.— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 7, с. 1894—1899.
15. Лужная Н. П., Шабунина Г. Г., Кслинников В. Т., Аминов Т. Г. Тройная взаимная система  $3CdSe + 2CrCl_3 \rightleftharpoons Cr_2Se_3 + 3CdCl_2$ .— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 4, с. 1075—1080.
16. Новоселова А. В., Шер А. А., Один И. Н. Гетерогенные равновесия и термоэлектрические свойства сплавов в системах  $CdTe - Sb_2Te_3$ ,  $CdTe - Bi_2Te_3$ .— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 4, с. 1048—1051.
17. Панчук О. Э., Феи Р. Н., Савицкий А. В., Щербак Л. П. Исследование диффузии и растворимости Fe в  $CdTe$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1981, **17**, № 8, с. 1354—1356.
18. Польшаный И. Р., Лапа В. А., Ивакина Л. П., Анполюк В. И. Система  $Na_2S - CdS$ .— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 4, с. 1038—1042.
19. Сохлаков А. И., Нечаева В. В. Новые трифосфаты  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Zn$  и  $Cd$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1970, **6**, № 5, с. 998—999.
20. Тогузов М. З., Копылов Н. И., Минкевич С. М. Фазовые равновесия в системе  $Fe - Zn - S - O$ .— Журн. неорган. химии, 1980, **25**, № 10, с. 2863—2865.
21. Тогузов М. З., Копылов Н. И., Сычев А. П., Минкевич С. М. Система  $FeS - ZnS - FeO$ .— Журн. неорган. химии, 1980, **25**, № 10, с. 2873—2875.
22. Тогузов М. З., Копылов Н. И., Ярыгин В. И., Минкевич С. М. Система  $FeS - ZnS - CaO$ .— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 1, с. 238—241.
23. Томашик В. Н. Характер физико-химического взаимодействия в тройной взаимной системе  $Cd, Zn \parallel S, Se$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1981, **17**, № 6, с. 1116—1117.
24. Томашик В. Н., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б., Новицкая Г. Н. Система  $CdSe - ZnS$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1981, **17**, № 1, с. 17—19.
25. Томсон А. С., Меньшенина Н. Ф., Ванюков А. В. Равновесие в системе  $CdTe - HgTe - Te$ .— Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1981, **17**, № 8, с. 1492—1493.
26. Шабунина Г. Г., Лужная Н. П., Калинин В. Т. Система  $CdSe - Cr_2Se_3 - Se$ .— Журн. неорган. химии, 1981, **26**, № 2, с. 476—478.
27. Шер А. А., Один И. Н., Галиулин Э. А., Новоселова А. В. Гетерогенные равновесия и электрофизические свойства сплавов в сис-

- теме Cd — Sb — Se.— Журн. неогран. химии, 1981, 26, № 4, с. 1052—1057.
28. *Ben-Dor L., Shilo I.* Structure and magnetic properties of sulfides of the type  $CdRe_3S_4$  and  $Mg(Gd_xYb_{1-x})_2S_4$ .— *J. Solid State Chem.*, 1980, 35, N 2, p. 278—285.
  29. *Brec R., Ouvrard G., Louisy A., Rouxel J.* Propriétés structurales de phases  $M^{2+}PX_3$  ( $X = S, Se$ ).— *Ann. chim. (France)*, 1980, 5, N 6, p. 499—512.
  30. *Bouchetiere M., Toffoli P., Khodadad P.* Structure cristalline de  $Zn_4(P_2S_6)_3$ .— *Acta crystallogr. B*, 1978, 34, N 2, p. 384—387.
  31. *Chapuis G., Niggli A.* Die idealisierte Kristallstruktur von  $Cu_2CdSiS_4$ .— *Naturwissenschaften*, 1968, 55, N 9, S. 441—442.
  32. *Chapuis G., Niggli A.* The crystal structure of the «normal tetrahedral» compound  $Cu_2CdSiS_4$ .— *Acta crystallogr. B*, 1972, 28, N 5, p. 1626—1628.
  33. *Dutrizac J. E.* The  $Fe_{1-x}S - PbS - ZnS$  phase system.— *Can. J. Chem.*, 1980, 58, N 7, p. 739—743.
  34. *Guen L., Glaunsinger W. S., Wold A.* Physical properties of the quaternary chalcogenides  $Cu_2^I B^{II} C^{IV} X_4$  ( $B^{II} = Zn, Mn, Fe, Co$ ;  $C^{IV} = Si, Ge, Sn$ ;  $X = S, Se$ ).— *Mater. Res. Bull.*, 1979, 14, N 4, p. 463—467.
  35. *Klingen W., Ott R., Hahn H.* Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio — und Hexaselenohypodiphosphaten.— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1973, 396, N 3, S. 271—278.
  36. *Kobayashi T., Susa K., Taniguchi S.* Preparation and semiconductive properties of rock salt type solid solution systems  $Cd_{1-x}M_xS$  ( $M = Sr, Ca, Mg, Pb, Sn$ ).— *J. Phys. Chem. Solids*, 1979, 40, N 10, p. 781—785.
  37. *Kobayashi T., Susa K., Taniguchi S.*  $P-T-x$  phase equilibrium study of new solid solution systems  $Cd_{1-x}M_xS$  ( $M = Mg, Ca, Sr$ ).— *J. Solid State Chem.*, 1980, 33, N 2, p. 203—207.
  38. *Mayet F., Roubin M.* Contribution à l'étude du système ternaire  $Ag_2Te - In_2Te_3 - HgTe$ . Mise en évidence de deux phases nouvelles.— *C. r. Acad. sci. C*, 1980, 291, N 13, p. 291—294.
  39. *Mumme W. G., Watts J. A.*  $HgBi_2S_4$ : crystal structure and relationship with the pavonite homologous series.— *Acta crystallogr. B*, 1980, 36, N 6, p. 1300—1304.
  40. *Ohmasa M., Nowacki W.* The crystal structure of urbaite  $Hg_3Tl_4As_8Sb_2S_{30}$ .— *Z. Kristallogr.*, 1971, 134, N 5/6, p. 360—380.
  41. *Parthé E., Yuon K., Deitch R. H.* The crystal structure of  $Cu_2CdGeS_4$  and other quaternary normal tetrahedral structure compounds.— *Acta crystallogr. B*, 1969, 25, N 6, p. 1164—1174.
  42. *Schäfer W., Nitsche R.* Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type  $Cu_2 - II - IV - S_4 (Se_4)$ .— *Mater. Res. Bull.*, 1974, 9, N 5, p. 645—654.
  43. *Susa K., Steinfink H.*  $GeCd_4S_6$ , a new defect tetrahedral structure type.— *Inorg. Chem.*, 1971, 10, N 8, p. 1754—1756.
  44. *Takei K., Hagiwara H.* The synthesis of single crystals of  $HgX_2 \cdot 2HgS$  ( $X = \text{halogen}$ ).— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1976, 49, N 5, p. 1425—1426.
  45. *Teske Chr. L.* Darstellung, Kristallstrukturdaten und Eigenschaften der quaternären Thioannate (IV)  $BaZnSnS_4$  und  $BaMnSnS_4$ .— *Z. Naturforsch. B*, 1980, 35, N 4, S. 509—510.
  46. *Teske Chr. L.* Zur Kenntnis von  $BaCdGeS_4$  mit einem Beitrag zur Kristallchemie von Verbindungen des Typs  $BaABS_4$ .— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1980, 468, N 9, S. 27—34.
  47. *Triboulet R., Didier G.* Growth and characterisation of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  and  $MnTe$  crystals. Determination of the  $CdTe - MnTe$  pseudo — binary phase diagram.— В кн.: 6-я Междунар. конф. по росту кристаллов, М., 1980: Расшир. тез. Т. 3. Рост из расплавов и высокотемпературных растворов. Методы, материалы. М., 1980, с. 229—231.

ВАСИЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ ТОМАШИК

ВАСИЛИЙ ИВАНОВИЧ ГРЬЦИВ

**ДИАГРАММЫ  
СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ  
А<sup>II</sup> В<sup>VI</sup>**

**СПРАВОЧНИК**

*Печатается по постановлению ученого совета  
Института полупроводников АН УССР  
и решению редакционной коллегии  
справочной литературы АН УССР*

Редактор *Р. М. Ледева*  
Оформление художника *Г. М. Балюна*  
Художественный редактор *А. В. Косяк*  
Технический редактор *Г. Р. Боднер*  
Корректоры *О. Е. Исарова,*  
*Т. Я. Чорная, И. В. Точаненко*

Информ. бланк № 4674.

Сдано в набор 23.06.81. Подп. в печ. 12.01.82. БФ 01737.  
Формат 70×90/16. Бум. тип. № 1. Лит. гарн. Выс. печ.  
Усл. печ. л. 12,29. Усл. кр.-отт. 12,29. Уч.-изд. л. 15,59.  
Тираж 1550 экз. Заказ 1—1442. Цена 1 руб. 20 коп.

Издательство «Наукова думка».  
252601 Киев, ГСП, Репина, 3.

Напечатано с матриц головного предприятия РПО  
«Полиграфкнига», 252057, Киев-57, Довженко, 3 в  
Киевской книжной типографии научной книги. 252004,  
Киев-4, Репина, 4. Зак. 2-108.



ГМ

ДИАГРАММЫ  
СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ

$A^{\text{II}}$   $B^{\text{VI}}$