

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

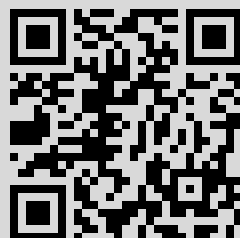
Liu Qun-hua, A. S. Pashinkin, A. V. Novoselova, An investigation of the germanium-selenium system, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1962, Volume 146, Number 5, 1092–1093

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use  
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 5.164.204.183

October 24, 2020, 11:20:21



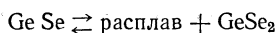
ЛЮ ЦЮНЬ-ХУА, А. С. ПАШИНКИН,  
член-корреспондент АН СССР А. В. НОВОСЕЛОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ГЕРМАНИЙ — СЕЛЕН

Система германий — селен не изучена. Препаративным путем были получены моно- и диселенид германия <sup>(1)</sup>. Моноселенид германия изоструктурен сульфиду германия <sup>(2,3)</sup> (Федоровская группа *Pctm*) и имеет периоды идентичности  $a = 4,38$ ;  $b = 3,82$ ;  $c = 10,79$  кХ <sup>(2)</sup>. Это соединение обладает полупроводниковыми свойствами <sup>(4)</sup>. Диселенид германия кристаллизуется также в ромбической системе <sup>(1)</sup> и имеет в отличие от дисульфида германия слоистую структуру; периоды идентичности диселенида германия равны  $a = 6,939 \pm 0,001$ ;  $b = 12,196 \pm 0,005$ ;  $c = 22,99 \pm 0,03$  кХ <sup>(5)</sup>. По электрическим свойствам диселенид германия приближается к изоляторам <sup>(6)</sup>. В системе германий — селен найдена обширная область стеклообразования <sup>(6,7)</sup>, исследованная в пределах 75—96 ат. % селена <sup>(7)</sup>. Нами была исследована система германий — селен методами термического и рентгенофазового анализа.

Для приготовления сплавов использованы селен марки «селен для выпрямителей» и германий с удельным сопротивлением примерно  $1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Сплавление компонентов, взятых в рассчитанных количествах, производилось в запаянных ампулах при частом перемешивании. Сплавы с содержанием 5—35 ат. % селена нагревались до температуры 850—950°, а с содержанием свыше 35 ат. % селена нагревались до 750°. Сплавы при этих температурах выдерживались 20 час. Наличие равновесного состояния контролировалось рентгенографически. Для достижения равновесия в системе в интервале 0—50 ат. % селена дополнительного отжига не требовалось. Равновесие в интервале концентраций 50—70 ат. % селена устанавливалось после 40—50-часового отжига при 500—550°. При содержании селена более 70 ат. % в соответствии с литературными данными <sup>(7)</sup> в системе мы обнаружили устойчивую область стеклообразования. Дифференциальный термический анализ проводился на пирометре Н. С. Курнакова ПК-52 с платина-платинородиевыми термopарами. Температура определялась с точностью  $\pm 5^\circ$ . В качестве эталонного вещества использовалась окись алюминия, обычная величина навески составляла 2—2,5 г. Средняя скорость нагрева составляла 6—8 град/мин, средняя скорость охлаждения 5—6 град/мин. Рентгенограммы были получены по методу порошка с использованием Fe K-излучения в камерах РКД диаметром 57,3 мм. Оценка интенсивности линий рентгенограмм производилась визуально по пятибалльной шкале.

Диаграмма состояния системы германий — селен, полученная на основании данных термического и рентгенофазового анализа, изображена на рис. 1. Определенные нами температуры плавления компонентов германия и селена оказались соответственно равными 956 и 218°. В системе обнаружено 2 соединения — моноселенид GeSe и диселенид германия GeSe<sub>2</sub>. Моноселенид GeSe при 670° разлагается по перитектической реакции



и образует с германием эвтектику при 650° и 40 ат. % Se. Очевидно, что трудность синтеза GeSe сплавлением компонентов <sup>(8)</sup> связана с замедлен-

ным протеканием указанной перитектической реакции при охлаждении. При  $620^\circ$  моноселенид германия имеет полиморфное превращение. Эффект, отвечающий полиморфному превращению моноселенида германия, хорошо проявляется на кривых охлаждения сплавов состава Ge—GeSe. На кривых нагревания этот эффект разрешается значительно хуже. В области составов GeSe—GeSe<sub>2</sub> полиморфное превращение моноселенида регистрируется только на кривых охлаждения для составов вблизи GeSe, так как равновесие в этой области составов устанавливается значительно труднее из-за склонности диселенида германия к стеклообразованию<sup>(6,7)</sup>. Интересно отметить, что полиморфное превращение наблюдалось для сульфида и селенида олова<sup>(9,10)</sup>, изоструктурных селениду германия.

Диселенид германия плавится конгруентно при  $740^\circ$ . Двухфазная область GeSe<sub>2</sub>—Se осталась наименее изученной. В этой части системы устойчиво стеклообразное состояние. Только после 250-часового отжига при  $180\text{--}190^\circ$  (ниже возможной линии солидуса) нам удалось получить на кривых нагревания эффекты, отвечающие точкам ликвидуса соответствующих составов. Эффекты, отвечающие линии солидуса, на кривых нагревания не проявились. Мы полагаем, что эта часть системы имеет вырожденную эвтектику, практически неразличимую по составу и температуре от точки плавления чистого селена, как это замечено для большинства бинарных систем, содержащих селен<sup>(11)</sup>. На рентгенограммах сплавов с содержанием более 70 ат. % селена было зарегистрировано лишь несколько дифракционных линий, соответствующих диселениду германия, что также свидетельствует о том, что значительная доля вещества сплавов этой части системы находится в стеклообразном состоянии. Удовлетворительная рентгенограмма селена была получена после 150—200-часового отжига при  $170^\circ$ . Найдено, что моноселенид германия кристаллизуется в ромбической ячейке с периодами идентичности  $a = 4,375 \pm 0,005$ ,  $b = 3,825 \pm 0,005$ ;  $c = 10,80 \pm 0,02$  кХ, что хорошо согласуется с литературными данными<sup>(2,3)</sup>. Дебаеграммы диселенида германия имели четкие линии только вблизи 1-го нуля. Индиферирование этих рентгенограмм с периодами, указанными выше, дало вполне удовлетворительные результаты.

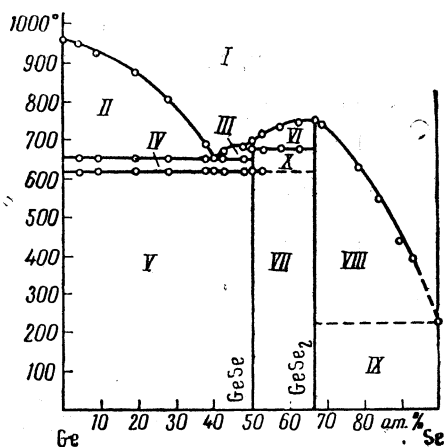


Рис. 1. Система Ge—Se. I — расплав, II — расплав + Ge; III — расплав + GeSe; IV—Ge + GeSe (β); V—Ge + GeSe (α); VI—расплав + GeSe<sub>2</sub>; VII—GeSe (α) + GeSe<sub>2</sub>; VIII — расплав + GeSe<sub>2</sub>; IX — GeSe<sub>2</sub> + Se; X — GeSe (β) + GeSe<sub>2</sub>

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
19 VI 1962

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Н. Иванов-Эмин, ЖОХ, 10, 1813 (1940). <sup>2</sup> A. Okazaki, J. Phys. Soc. Japan, 13, 1151 (1958). <sup>3</sup> C. R. Kannewurf, A. Kelly, R. T. Cashman, Acta Cryst., 13, 449 (1960). <sup>4</sup> J. Verstrepen, C. R., 251, 1273 (1960). <sup>5</sup> Лю Цюнь-хуа, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова, ЖНХ, 7, № 9 (1962). <sup>6</sup> Р. Л. Мюллер, Вестн. ЛГУ, № 22, 86 (1961). <sup>7</sup> В. А. Харьюзов, К. С. Евстропиев, Оптико-механическая промышленность, № 10, 1961, стр. 17. <sup>8</sup> Лю Цюнь-хуа, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова, ЖНХ, 7, 963—966 (1962). <sup>9</sup> R. L. Orr, A. N. Christensen, J. Phys. Chem., 62, 124 (1958). <sup>10</sup> В. В. Жданова, Физика твердого тела, 3, 1619 (1961). <sup>11</sup> М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, 1, 2, М., 1962.