

11/74

Žurnal neorganičkehoj chimii
13 (1968) 5, S. 1444 - 1450

Vinogradova, G.Z., Dembovskij, S.A., Lužnaja, N.P. :

KRISTALLISATIONSFELDER DES SYSTEMS As - Se - Ge IM GLASBILDUNGSBEREICH

Die Existenz von Gläsern im System As - Se - Ge war zuerst in den Arbeiten [1, 2] beschrieben worden. Die Grenzen des Glasbildungsbereichs sind in den Arbeiten [3, 4] angeführt. Die Eigenschaften der Gläser wurden von einer Reihe von Autoren untersucht, unter anderem die Dichte, die Mikrohärtigkeit und T_g (der Beginn des Erweichungsbereiches $\langle ? \rangle$) in [4], die elektrische Leitfähigkeit in [3, 5], die Viskosität in [6], die optischen Eigenschaften in [7, 8]. Eine systematische Untersuchung des Kristallisationsvermögens von Gläsern des Systems As - Se - Ge war nicht durchgeführt worden. Untersucht wurde die Kristallisation einiger Legierungen, die an der Grenze des Glasbildungsbereichs liegen [9, 10]. Auf der Basis einer Analyse der Aktivierungsentropie einer viskosen Strömung wurde von S.V. Nemilov [6] die Existenz unterschiedlicher Typen von Struktureinheiten im Glas gezeigt: kettenförmige $Se_{2/2}$, trigonale $AsSe_{3/2}$, tetraedrische $GeSe_{4/2}$, trigonale $As_2Se_{4/2}$ sowie zwei neue Typen von Struktureinheiten (trigonale und tetraedrische), die vom Autor nicht genau identifiziert wurden.

Die Zustandsdiagramme der Dualsysteme, die das Dreistoffsystem As - Se - Ge bilden, wurden von einer Reihe von Autoren untersucht. Das Zustandsdiagramm des Systems Se - As im Glasbildungsbereich wurde in den Arbeiten [11, 12] untersucht. In dem System wurden zwei kongruent schmelzende Verbindungen gefunden: As_2Se_3 und das thermisch wenig stabile As_2Se_2 . Zwischen As_2Se_3 und Se wurde nichtkristallisierendes Glas der eutektischen Zusammensetzung $AsSe_4$ entdeckt, in deren Nähe die Gläser nicht kristallisieren. Zwischen As_2Se_3 und As_2Se_2 sowie zwischen As_2Se_2 und As wurde eine eutektische Wechselwirkung festgestellt. In diesen Fällen jedoch kristallisieren die eutektischen Legierungen.

Das Zustandsdiagramm des Systems Ge - Se wurde in der Arbeit [13] untersucht und von uns im Bereich Se - GeSe genauer bestimmt. [14, 15]. In dem System wurden die zwei Verbindungen GeSe und GeSe₂ gefunden. Zwischen Se und GeSe₂ wurde ein Eutektikum festgestellt, das auskristallisiert werden kann; zwischen GeSe₂ und GeSe wurde ebenfalls eine eutektische Wechselwirkung entdeckt. In dem System Ge - As [16] wurden die zwei Verbindungen GeAs und GeAs₂ und feste Lösungen auf der Basis von Ge und As und auf der Basis der Verbindungen festgestellt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kristallisationsbedingungen für Gläser des Systems As - Se - Ge ausfindig zu machen und die Kristallisationsfelder der Phasen zu untersuchen. Von Interesse war ebenfalls die Untersuchung der Beziehung zwischen dem Kristallisationsvermögen und der Struktur der Gläser und dem Zustandsdiagramm.

Die Synthese der Gläser im System As - Se - Ge wurde aus den Elementen in zugeschmolzenen evakuierten Quarzampullen ausgeführt. Für die Synthese wurden verwandt: Germanium - Einkristall mit dem spezifischen Widerstand $\sim 30 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, Selen "für Gleichrichter" und Arsen B - 4 .

Die Synthese wurde nach folgendem Verfahren ausgeführt: Erhitzung auf $450 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$, Haltezeit 1 Stunde; langsame Erhitzung auf $700 \text{ }^\circ\text{C}$, Haltezeit 1 Stunde; Erhitzung auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Haltezeit 1 Stunde; Erhitzung auf $900 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$, Haltezeit 24 Stunden mit Schütteln, Abkühlung im abgeschalteten Ofen. Um die Phasenzusammensetzung im Glasbildungsbereich genau zu bestimmen, wurden kristalline Legierungen, die sich in der Nähe der Glasbildungsgrenze befinden, synthetisiert. Insgesamt wurden mehr als 100 Legierungen synthetisiert und untersucht.

Um die Gläser in dem System As - Se - Ge zu kristallisieren, wurden sie getempert, wobei die Temperaturen entsprechend den Viskositätswerten der Gläser gewählt wurden [6]. Die Viskosität der Gläser betrug bei den Tempertemperaturen zwischen 10^8 und 10^5 Poise.

Die Tempertemperaturen betragen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zwischen 500 und 200 °C. Es gelang nach zweimonatigem Tempern, eine erhebliche Menge Gläser in der Nähe der Grenze des Glasbildungsreichs zu kristallisieren. Die kristallisierten Proben wurden mit Methoden der Differential-Thermo-Analyse (DTA), Röntgen-Phasen-Analyse (RFA), der Mikrostruktur und Mikrohärtigkeit untersucht. Die DTA wurde mit dem Pyrometer vom Typ NTR-62m mit Platin - Platinrhodium-Thermoelementen durchgeführt. Die Aufnahme der Debyeschen Diagramme erfolgte mit Eisen-Strahlung. Man maß die Mikrohärtigkeit mit dem Gerät PMT-3; die Belastung betrug 20 und 10 g.

Es gelang nicht, Gläser im Zentrum des Glasbildungsbereichs sowie in der Nähe der Seite Se - As des Konzentrationsdreiecks im Temperprozeß bei konstanter Temperatur zu kristallisieren. Um optimale Kristallisationsbedingungen herauszufinden, wurde eine Methode der "zwangswise" Kristallisation im Ofen mit einem Temperaturgradienten angewandt [17].

Der Temperaturgradient im Ofen betrug 300 °C auf einer Länge von 25 cm. Die Speisung des Ofens erfolgte durch stabilisierten Strom; die Temperaturregelung wurde durch einen Spar (Auto-) transformator vorgenommen. Die Temperaturverteilung über die Länge des Ofens wurde für verschiedene Werte der Stromstärke vorbestimmt. Die Temperatur wurde mit einem Platin - Platinrhodium-Thermoelement gemessen, das an ein Potentiometer vom Typ PP angeschlossen war; die Vergleichs (Null-) - Lötstelle wurde in Eis getaucht. Beim Eichen des Thermoelements wurden als Bezugsstoffe Diphenylamin, Wasser, Zinn, Blei, Zink, Antimon, Kaliumchlorid und Kochsalz benutzt.

In dem Ofen mit Temperaturgradienten wurde eine zugeschmolzene evakuierte Quarzampulle mit einer Länge von 22 - 23 cm untergebracht, die mit zerkleinertem Glas angefüllt war. Die Temperzeit betrug zwischen 6 Stunden und 6 - 7 Tagen.

Nach dem Tempern wurde die Ampulle mit dem Glas aus dem Ofen herausgenommen und das Kristallisationsintervall visuell bestimmt, indem man die obere und die untere Temperaturgrenze des Auftretens

der Kristalle kennzeichnete. Einige Gläser kristallisierte man weiter im Ofen bei konstanter Temperatur, die man - ausgehend von dem vorher festgelegten Kristallisationsbereich - wählte. Die kristallisierten Legierungen wurden mit der RFA-Methode, der Methode der Mikrostruktur und Mikrohärtigkeit untersucht. Zur Bestimmung der Temperatur der Liquiduskurve wurden kristallisierte Stücke in der Ampulle erneut in den Ofen mit Temperaturgradienten für 1 Stunde gebracht und der Schmelzpunkt der Kristalle bestimmt. Es zeigte sich, daß in den meisten Fällen (mit Ausnahme der weiter unten erwähnten Fälle) die Temperatur der Liquiduskurve, die auf diese Weise gefunden wurde, mit der oberen Temperatur des Kristallisationsbereichs zusammenfällt. Die Kristalle, die sich gebildet hatten, wurden mit Hilfe der RFA identifiziert.

Die RFA der kristallisierten Gläser zeigte, daß im System As - Se - Ge im Glasbildungsbereich folgende Phasen existieren: As, Se, As_2Se_3 , As_2Se_2 , GeSe, $GeSe_2$, GeAs. Außer diesen bekannten Phasen wurden zwei neue Phasen - X und Y - festgestellt. Die Linien der Phase X unterscheiden sich von allen Linien der Phasen, die in den Zweistoffsystemen existieren (Abbildung 1, 2). Die Linien der Phase Y sind den Linien von Arsen sehr ähnlich.

Die Gesamtheit der gewonnenen Resultate ermöglichte es, die Grenzen der Kristallisationsfelder der oben aufgezählten Phasen in dem untersuchten Bereich des Systems As - Se - Ge festzustellen und die Isothermen der Liquidusfläche annähernd zu konstruieren. (Abbildung 3). Zur Feststellung der Zusammensetzung der Phase X wurden die kristallisierten Proben mit den Methoden der DTA, der Mikrostrukturanalyse und der Mikrohärtigkeit untersucht. Die Untersuchung der kristallisierten Proben in diesem Bereich mit der DTA-Methode (Abbildung 4, a, b) ließ die Vermutung zu, daß sich die Verbindung $GeAsSe$ bildet. Es war überaus schwierig, die Zusammensetzung der neuen Verbindung genau festzustellen, da das Maximum der Liquidusfläche nur wenig ausgeprägt war, was eine mögliche Dissoziation der vermuteten Verbindung in der Schmelze beweist. Die Instabilität der Dreistoffverbindung wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß bei einer Kristallisation der Glä-

ser in diesem Bereich in einem Ofen mit starkem Temperaturgradienten keine Kristallisation der Phase X erfolgt, sondern daß eine Zersetzung der Gläser in GeSe, dessen Kristalle sich in der heißen Zone des Ofens absetzen, und Arsen, das sich in der kalten Zone absetzt, vor sich geht. Gerade in diesem Bereich kann man die Temperatur der Liquidusfläche an der Obergrenze des Kristallisationsintervalls im Ofen mit Temperaturgradienten nicht bestimmen.

Die Mikrostrukturuntersuchung, die an Proben der Zusammensetzung GeAsSe, die einem Tempern von unterschiedlicher Dauer ausgesetzt waren, vorgenommen wurde ergab, daß bei kurzer Temperdauer in der Probe - neben den gewachsenen Kristallen - eine gewisse Menge Glas existiert, die sich mit der Zeit bis zum Verschwinden verringert (Abbildung 5, a, b, c). Das Thermogramm der \langle einer \rangle kristallisierten Legierung, die der Zusammensetzung GeAsSe entspricht, hat einen Peak bei 630°C (Abbildung 4, a). Auf den Thermogrammen der kristallisierten Proben im Bildungsbereich der Y-Phase gibt es ausgedehnte Effekte (Abbildung 4, c), was es - gemeinsam mit den Werten der RFA - ermöglichte, die Entstehung einer festen Lösung auf der Basis von Arsen zu vermuten. Dies stimmt mit den Angaben von Krebs [18] überein, der auf der Schnittlinie GeSe - As feste Lösungen in einem Gebiet entdeckt hat, das über 70 At-% As enthält. Im System As - Ge wurde auch die Existenz fester Lösungen auf der Basis von As festgestellt [16].

In Abbildung 5 (d und e) sind die Mikrophotographien der teilweise kristallisierten Proben aus den Bereichen der Primärabscheidung der Y-Phase und GeSe_2 aufgezeigt.

In dem Bereich, der an die Seite Se - As des Konzentrationsdreiecks angrenzt, ließen sich die meisten Gläser nicht kristallisieren. Eine Ausnahme bilden zwei Zusammensetzungen im Bereich As_2Se_3 und eine - in der Nähe von As_2Se_2 . Anscheinend steht dies im Zusammenhang mit der Bildung nichtkristallisierender Gläser, die die Zusammensetzung von ternären Eutektika aufweisen, in diesem Teil des Systems, wo \langle zusammenkommen \rangle zusammentreffen: der Kristallisationszweig Se - As_2Se_3 aus dem nichtkristallisierten Zweistoffeutektikum der Zusammensetzung AsSe_4 , der Kristallisationszweig Se - GeSe_2 aus dem entsprechenden Zweistoffeutektikum sowie die Kristallisationszweige As_2Se_3 - As_2Se_2 und

$\text{As}_2\text{Se}_2 - \text{As}$ (?); die T_g der Gläser im Bereich der nichtkristallisierenden Gläser beträgt zwischen 80 und 200 °C (Abbildung 4, d).

Ein Vergleich der Kristallisationsfelder im Glasbildungsbereich des Systems $\text{As} - \text{Se} - \text{Ge}$ mit Bereichen, in denen in den Gläsern verschiedene Struktureinheiten existieren (Abbildung 6) - die von S.V. Nemilov bei der Untersuchung der Aktivierungsparameter einer viskosen Strömung gefunden wurden [6] - zeigt, daß diese Bereiche in den Gläsern den gefundenen Kristallisationsfeldern sehr ähnlich sind. Diese Tatsache erhärtet die Existenz einer wechselseitigen Beziehung zwischen der Struktur des Glases und der Struktur der entsprechenden Kristalle. Tatsächlich entsprechen die Bereiche mit trigonalen Einheiten in dem selenarmen Bereich der Verbindung GeAsSe . Der Bereich der tetraedrischen Gruppierungen (Y), wo - nach den thermochemischen Berechnungen von Müller und Mitarbeitern [5] - die Bildung der Bindungen $\text{As} - \text{As}$ unter Beibehaltung der tetraedrischen Koordination bei den Germaniumatomen wahrscheinlich ist, entspricht gut dem von uns gefundenen Kristallisationsfeld einer festen Lösung auf der Basis von Arsen.

Es wurde gezeigt, daß Glas der Zusammensetzung GeAsSe und Gläser in der Nähe davon bedeutend leichter kristallisieren als Gläser an der Grenze dieser Verbindung mit einer festen Lösung. Gläser in der Nähe der Seite $\text{Se} - \text{As}$, wo die Bildung von Dreistoff-Eutektika möglich ist, kristallisieren überhaupt nicht. Dies erhärtet die empirische Regel, die bei der Untersuchung von Silikatsystemen hergeleitet wurde, daß Gläser, die der Zusammensetzung nach Verbindungen entsprechen, am leichtesten kristallisieren und daß Gläser, die eutektischen Zusammensetzungen entsprechen, schwieriger kristallisieren (oder sogar gar nicht kristallisieren können).

Schl u ß f o l g e r u n g e n

1. Es wurden die Kristallisationsbedingungen für Gläser im System As - Se - Ge zusammengestellt. Die kristallisierten Proben wurden mit den Methoden der DTA, RFA, Mikrostruktur und Mikrohärtete untersucht.
 2. Es wurden die Kristallisationsfelder konstruiert und die Isothermen der Liquidusfläche im System As - Se - Ge im Glasbildungsbereich ungefähr gezogen.
 3. Zwei neue Phasen wurden entdeckt: die Verbindung GeAsSe und eine feste Lösung auf der Basis von Arsen.
 4. In der Nähe der Seite Se - As ist die Bildung dreier Dreistoffeutektika möglich, was das Auftreten nichtkristallisierender Gläser in diesem Bereich verursacht.
-

L i t e r a t u r

1. Gorjunova, N.A.,
Kolomic, B.G.,
u.a. Fizika tvrdogo tela, 2, 280 (1960)
2. Ajo, L.G.,
Kokorina, V.F. Opt.-mech. prom., No 6, 48 (1961)
3. Bajdakov, L.A. Vestnik LGU, No 22, vyp. 4, 105 (1962)
4. Ajo, L.A.,
Kokorina, V.F. Opt.-mech. prom., No 2, 36 (1963)
5. Mjuller (Müller),
R.L. u.a. Vestnik LGU, No 10, 94 (1962)
6. Nemilov, S.V. Žurnal prikladnoj chimii, 37, 1452, 1699 (1964)
7. Savage, J.A.,
Nielsen, S. Phys. Chem. Glasses, 5, 82 (1964);
6, 90 (1965)
8. Hilton, A.R.,
Jones, C.E.,
Brau, N. Phys. Chem. Glasses, 7, 112 (1966)
9. Borisova, Z.U.,
Škol'nikov, E.V.,
Kožina, I.I. Vestnik LGU, No 22, vyp. 4, 114 (1962)
10. Mjuller (Müller),
R.L.,
Škol'nikov, E.V. Vestnik LGU, No 22, 119 (1962)
11. Dembovskij, S.A. Žurnal neorganičeskoj chimii, 9, 389, (1964)
12. Dembovskij, S.A.,
Lužnaja, N.P. Žurnal neorganičeskoj chimii, 9, 660 (1964)
13. Lju Cjun'-chua,
Pašinkin, A.S.,
Novoselova, A.V. Doklady AN SSR, 146, 1092 (1963)
14. Dembovskij, S.A.,
Vinogradova, G.Z.,
Pašinkin, A.S. Žurnal neorganičeskoj chimii, 10, 1657 (1965)

Erläuterungen der Abbildungen

Abbildung 1

Strichdiagramm des Systems As - Se - Ge :

a - As₄; b - Phase Y; c - Se; d - As₂Se₂;
e - As₂Se₃

Abbildung 2

Strichdiagramm des Systems As - Se - Ge :

a - Ge; b - GeSe; c - GeSe₂; d - GeAs₂;
e - GeAs; f - Phase X

Abbildung 3

Kristallisationsfelder im System As - Se - Ge
im Glasbildungsbereich und in der Nähe davon;
Grenze des Glasbildungsbereichs

Abbildung 4

Thermogramme der getemperten Proben:

a - Zusammensetzung GeAsSe;
b - Zusammensetzung 25 At.% As, 40 At.% Se, 35 At.% Ge;
c - Zusammensetzung 35 At.% As, 40 At.% Se, 25 At.% Ge;
d - Zusammensetzung 25 At.% As, 70 At.% Se, 5 At.% Ge

Abbildung 5

Mikrostrukturen der getemperten Proben ohne Ätzung,
70-fach vergrößert

a - Zusammensetzung GeAsSe nach zweimonatigem Tempern;
b - Zusammensetzung GeAsSe nach dreimonatigem Tempern;
c - Zusammensetzung GeAsSe nach viermonatigem Tempern;
d - Zusammensetzung 40 At.% As, 35 At.% Se, 25 At.% Ge;
e - Zusammensetzung 15 At.% As, 65 At.% Se, 25 At.% Ge <1

Erläuterungen der Abbildungen
(Forts.)

Abbildung 6

Die Existenz verschiedener Strukturen im Glas -
nach den Angaben von S.V. Nemilov [6]:

- 1 - Grenze des Glasbildungsbereichs;
- 2 - Grenzen der Bereiche mit bestimmten Struktureinheiten
- 3 - berechnete Grenze des Bereichs, in dem die Bindungen
As - As auftreten können.

I - $\text{Se}_{2/2}$; II - $\text{GeSe}_{4/2} + \text{AsSe}_{3/2}$;

III - $\text{AsSe}_{3/2}$; IV - $\text{GeSe}_{4/2}$; V - tetraedrische

Strukturgruppen; VI - trigonale Strukturgruppen

Anmerkung des Übersetzers:

Bei den Termini in < > handelt es sich um die wörtliche Übersetzung.

Stuttgart, den 24.9.1970

i.A.

Monika Wagenknecht

(Monika Wagenknecht)
Dipl.-Übersetzerin

536

704

103

УДК 546.3—19'19'23'2

Г. З. ВИНОГРАДОВА, С. А. ДЕМБОВСКИЙ, И. П. ЛУЖИЛА

ПОЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИСТЕМЫ As — Se — Ge
В ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ

Существование стекол в системе As — Se — Ge впервые было описано в работах [1, 2]. Границы области стеклообразования приведены в работах [3, 4]. Свойства стекол были изучены рядом авторов, в том числе плотность, микротвердость, Tg (начало интервала размягчения) [4], электропроводность [3, 5], вязкость [6], оптические свойства [7, 8]. Систематического исследования кристаллизационной способности стекол системы As — Se — Ge проведено не было. Была исследована кристаллизация нескольких сплавов, лежащих на границе области стеклообразования [9, 10]. С. В. Импловым [6] на основе анализа энтропии активации вязкого течения было показано наличие в стекле различных типов структурных единиц: цепочечных Se_n , тригональных $AsSe_2$, тетраэдрических $GeSe_4$, тригональных As_2Se_4 , а также двух новых типов структурных единиц (тригональных и тетраэдрических), которые точно идентифицированы автором не были.

Диаграммы состояния двойных систем, составляющих тройную систему As — Se — Ge, были исследованы рядом авторов. Диаграмма состояния системы Se — As в области стеклообразования была изучена в работах [11, 12]. В системе найдены два конгруэнтно плавящихся соединения: As_2Se_3 и термически малоустойчивое As_2Se_2 . Между As_2Se_3 и Se обнаружено некристаллизующееся стекло эвтектического состава $AsSe_2$, вблизи которого стекла не кристаллизуются. Между As_2Se_3 и As_2Se_2 , а также между As_2Se_2 и As обнаружено эвтектическое взаимодействие. Однако в этих случаях эвтектические сплавы кристаллизуются.

Диаграмма состояния системы Ge — Se была изучена в работе [13], а в области Se — GeSe уточнена нами [14, 15]. В системе найдены два соединения GeSe и GeSe₂. Между Se и GeSe₂ найдена эвтектика, которая может быть закристаллизована; между GeSe₂ и GeSe также обнаружено эвтектическое взаимодействие. В системе Ge — As [16] обнаружены два соединения GeAs и GeAs₂ и твердые растворы на основе Ge и As и на основе соединений.

Целью настоящей работы было подобрать условия кристаллизации стекол системы As — Se — Ge и изучить поля кристаллизации фаз. Представляло интерес также исследовать взаимосвязь между кристаллизационной способностью и структурой стекол и диаграммой состояния.

Синтез стекол в системе As — Se — Ge проводили из элементов в запаянных эвакуированных кварцевых ампулах. Для синтеза использовали германий монокристаллический с удельным сопротивлением ~ 30 ом·см, селен марки «для выпрямителей» и мышьяк марки В-4.

Синтез проводили по следующему режиму: нагрев до 450—500°С, выдержка 1 ч; медленный нагрев до 700°С, выдержка 1 ч; нагрев до 800°С, выдержка 1 ч; нагрев до 900—950°С, выдержка 24 ч с перемешиванием, охлаждение в режиме выключенной печи. С целью уточнения состава фаз в области стеклообразования были синтезированы кристаллические сплавы, находящиеся вблизи границы стеклообразования. Всего было синтезировано и исследовано более 100 сплавов.

С целью кристаллизации стекол в системе As — Se — Ge был проведен отжиг, причем температуры отжига выбирали по значениям вязкости стекол [6]. Вязкость стекол при температурах отжига составляла от 10^5 до 10^8 пуаз. Температуры отжига в зависимости от состава были от 500 до 200°С. В результате двухмесячного отжига удалось закристаллизовать значительное количество стекол вблизи границы области стеклообразова-

Закристаллизованные образцы были изучены методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), микро-структуры и микротвердости. ДТА проводили на пирометре типа НТР-62м платина-платинородиевыми термопарами. Съемку дебаграмм осуществ-ляли на железном излучении. Микротвердость измеряли на приборе МТ-3, нагрузка составляла 20 и 10 г.

Стекла в центре области стеклообразования, а также вблизи от сторо-
Se — As концентрационного треугольника, не удалось закристаллизо-
вать в процессе отжига при постоянной температуре. С целью поиско-
оптимальных условий кристаллизации был применен метод «принуж-
денной» кристаллизации в печи с градиентом температур [17].

Градиент температуры в печи составил 300°С на длине 25 см. Питание печи осу-
ществлялось стабилизированным током, регулировку температуры осуществляли че-
автотрансформатор. Предварительно определяли распределение температур по
длине печи для различных значений силы тока. Температуру измеряли платина-пла-
тинородиевой термопарой, присоединенной к потенциометру типа ПП; нулевой спай
термопары в лед. При градуировке термопары в качестве реперных веществ исполь-
зовали дифениламин, воду, олово, свинец, цинк, сурьму, хлористый калий и нова-
шную соль.

В градиентную печь помещали заваянную эвакуированную кварцевую ампулу
длиной 22—23 см, заполненную измельченным стеклом. Время отжига составляло от
6 до 7 суток.

После отжига ампулу со стеклом вынимали из печи и визуально определяли
интервал кристаллизации, отмечая верхнюю и нижнюю температурную границу появ-
ления кристаллов. Некоторые стекла далее кристаллизовали в печи при постоянной
температуре, которую выбирали исходя из установленного ранее интервала кристал-
лизации. Закристаллизованные слитки исследовали методом РФА, микроструктуры и
микротвердости. Для определения температуры ликвидуса закристаллизованные ку-
ски в ампуле вновь помещали в градиентную печь на 1 ч и определяли температу-
ру плавления кристаллов. Оказалось, что для большинства случаев (за исключением
случаев, которые будут оговорены ниже) температура ликвидуса, найденная таким
образом, совпадает с верхней температурой интервала кристаллизации. Образовав-
шиеся кристаллы были идентифицированы при помощи РФА.

РФА закристаллизованных стекол показал, что в системе As — Se —
Ge в области стеклообразования существуют следующие фазы: As, Se,
As₂Se₃, As₂Se₂, GeSe, GeSe₂, GeAs. Кроме этих известных фаз, были обна-
ружены две новые фазы, X и Y. Линии фазы X отличаются от линий всех
фаз, существующих в составляющих двойных системах (рис. 1, 2). Линии
фазы Y очень близки к линиям мышьяка.

Совокупность полученных результатов позволила установить границы
областей кристаллизации перечисленных выше фаз в изученной области си-
стемы As — Se — Ge и ориентировочно построить изотермы ликвидуса
(рис. 3). С целью установления состава фазы X закристаллизованные об-
разцы были исследованы методами ДТА, микроструктурного анализа и
микротвердости. Исследование закристаллизованных образцов в этой об-
ласти методом ДТА (рис. 4, а, б) позволило предположить, что образуется
соединение GeAsSe. Точно установить состав нового соединения было весь-
ма трудно, так как максимум на поверхности ликвидуса очень размыт,
что свидетельствует о возможной диссоциации предполагаемого соедине-
ния в расплаве. О неустойчивости тройного соединения свидетельствует
также тот факт, что при кристаллизации стекол в этой области в градиент-
ной печи не происходит кристаллизации фазы X, а идет разложение сте-
кол на GeSe, кристаллы которого выделяются в горячей зоне печи, и
мышьяк, выделяющийся в холодной зоне. Именно в этой области нельзя
определять температуру ликвидуса по верхней границе интервала кри-
сталлизации в методе градиентной печи.

Микроструктурное исследование, проведенное на образцах состава
GeAsSe, подвергшихся отжигу различной длительности, показало, что при
малой длительности отжига в образце, помимо выросших кристаллов, име-

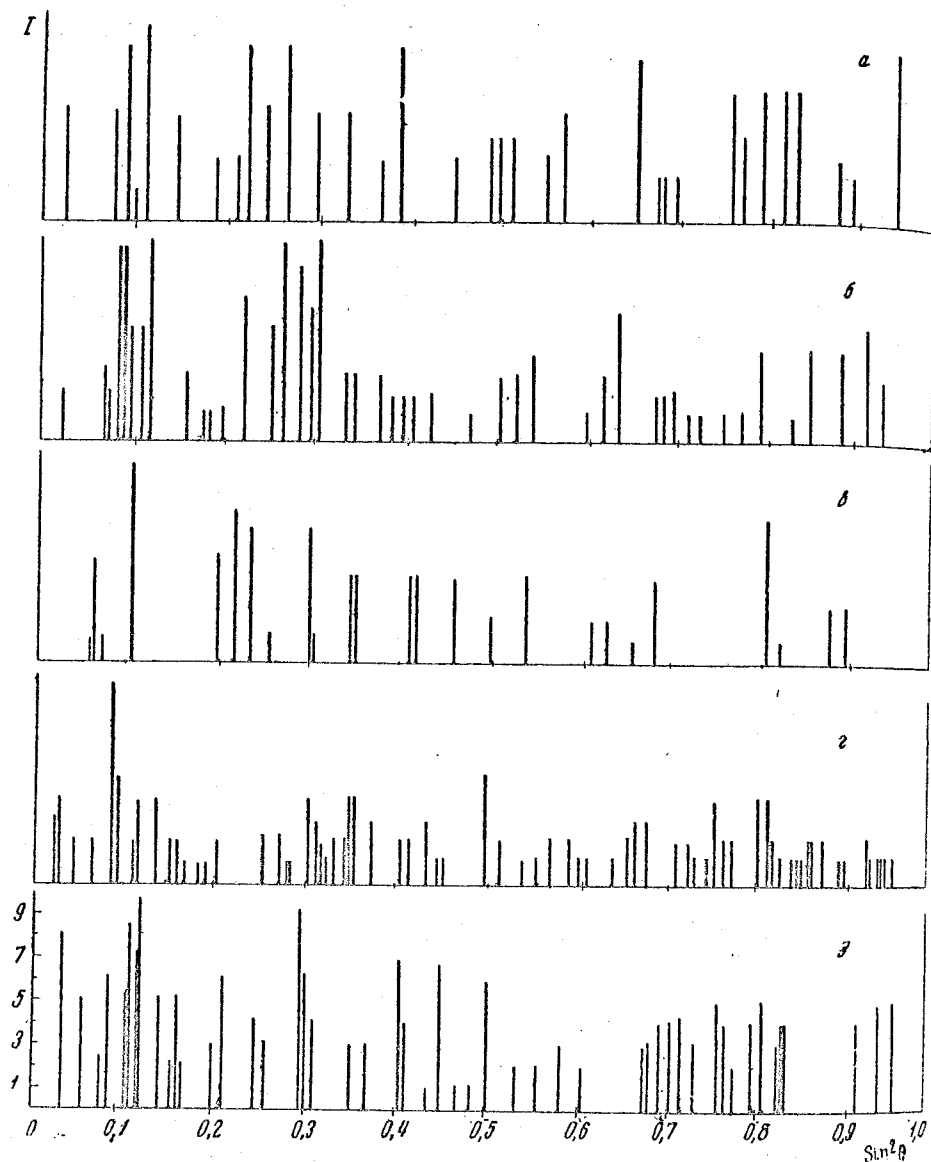


Рис. 1. Штрихдиаграмма системы As — Se — Ge:
 а — As; б — фаза Y; в — Se; г — As₂Se₂; д — As₂Se₃

ется некоторое количество стекла, убывающее с течением времени вплоть до полного исчезновения (рис. 5, а, б, в). Термограмма закристаллизованного сплава, отвечающего составу GeAsSe, имеет один эффект при 630°С (рис. 4, а). На термограммах закристаллизованных образцов в области выделения фазы Y имеются растянутые эффекты (рис. 4, в), что в совокупности с данными РФА позволило предположить образование твердого раствора на основе мышьяка. Это совпадает с данными Кребеа [18], обнаружившего на разрезе GeSe — As твердые растворы в области, содержащей больше 70% ат. As. В системе As — Ge также установлено наличие твердых растворов на основе As [16].

На рис. 5 (г и д) приведены микрофотографии частично закристаллизованных образцов из областей первичного выделения фазы Y и GeSe.

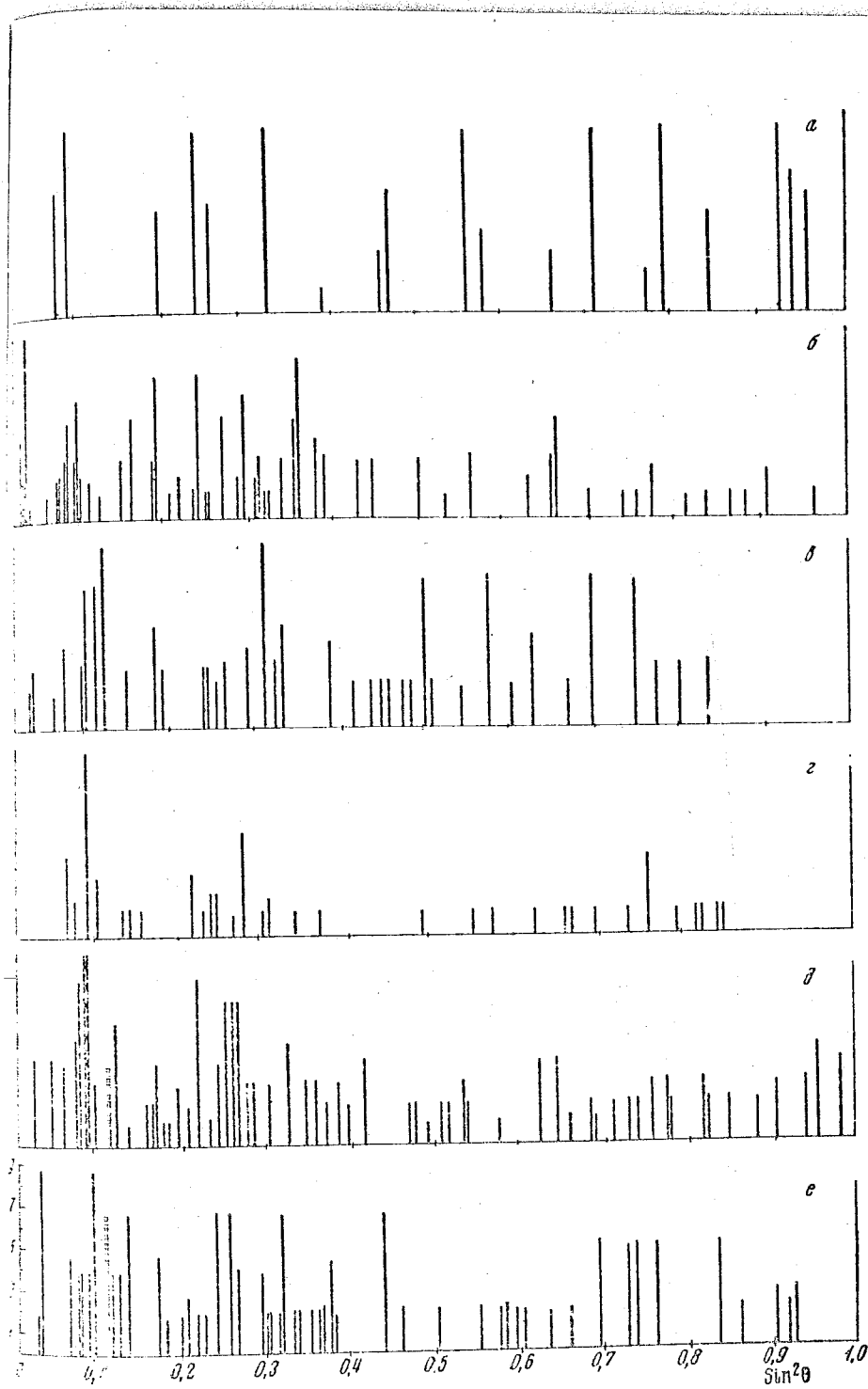


Рис. 2. Штрихдиаграмма системы As — Se — Ge:
 а — Ge; б — GeSe; в — GeSe₂; г — GeAs₃; д — GeAs; е — фаза X.

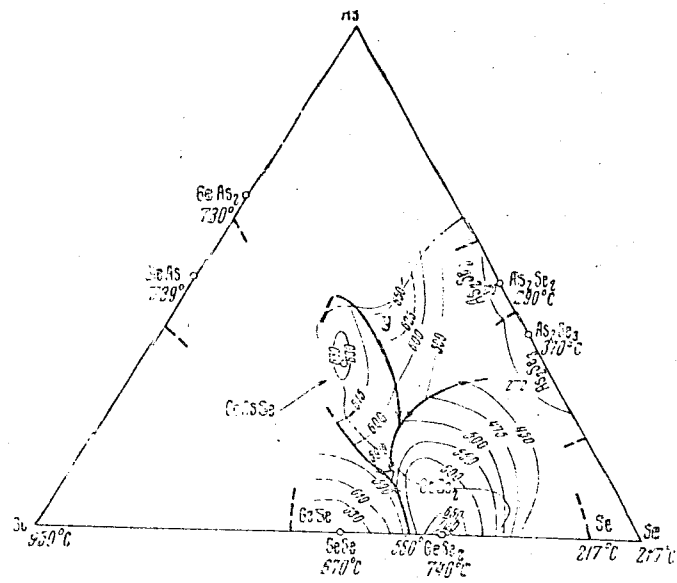


Рис. 3. Поля кристаллизации в системе As — Se — Ge в области стеклообразования и вблизи ее; граница области стеклообразования

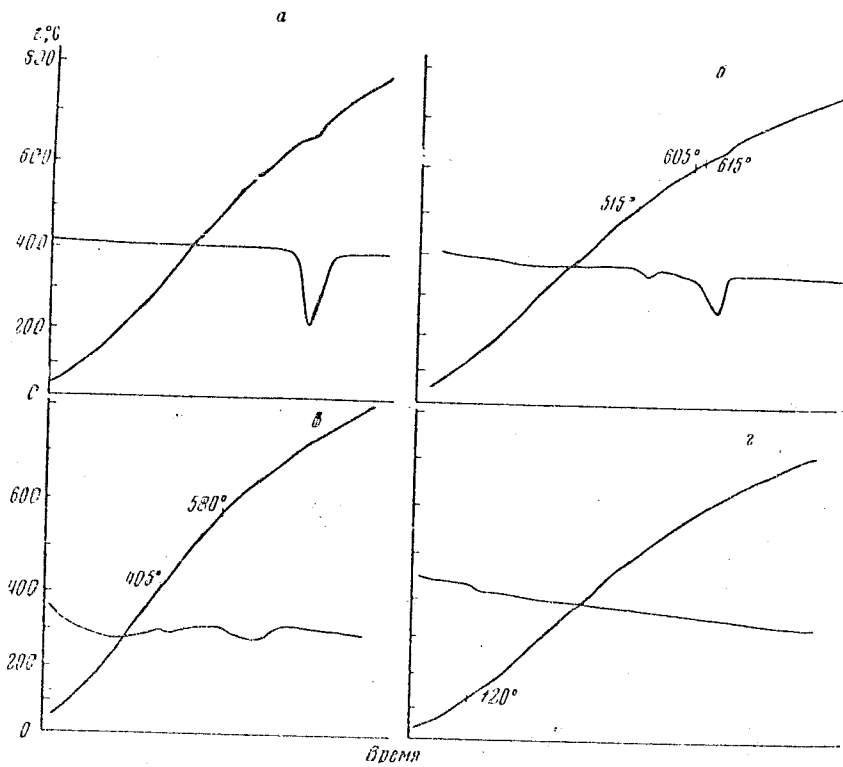


Рис. 4. Термограммы отожженных образцов:
 а — состав GeAs_2Se ; б — состав 25 ат. % As, 40 ат. % Se, 35 ат. % Ge; в — состав 35 ат. % As, 40 ат. % Se, 25 ат. % Ge; г — состав 25 ат. % As, 70 ат. % Se, 5 ат. % Ge

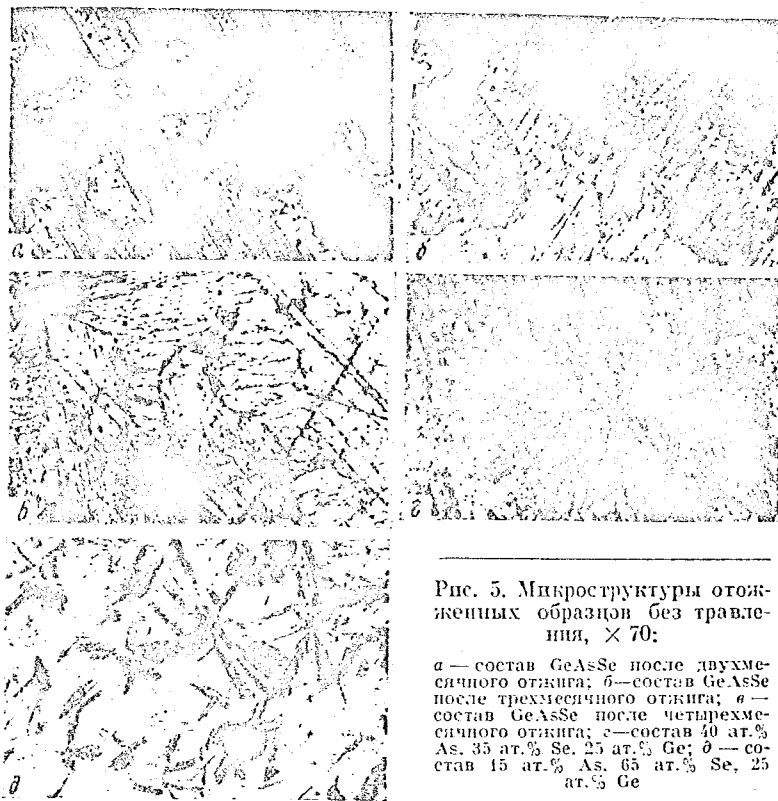


Рис. 5. Микроструктуры отожженных образцов без травления, $\times 70$:

а — состав GeAsSe после двухмесячного отжига; б — состав GeAsSe после трехмесячного отжига; в — состав GeAsSe после четырехмесячного отжига; г — состав 40 ат. % As, 35 ат. % Se, 25 ат. % Ge; д — состав 15 ат. % As, 65 ат. % Se, 25 ат. % Ge

В области, прилегающей к стороне Se — As концентрационного треугольника, большинство стекол не удалось закристаллизовать. Исключение составляют два состава в области As_2Se_3 и один — вблизи As_2Se_2 . Видимо, это связано с образованием в этой части системы некристаллизующихся

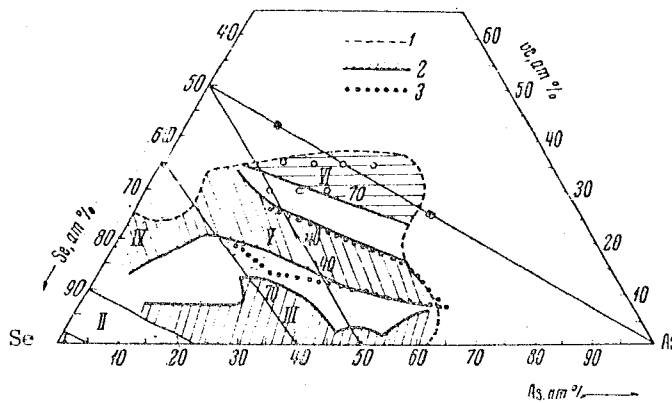


Рис. 6. Существование различных структур в стекле, по данным С. В. Немилова [6]:

1 — граница области стеклобразования; 2 — границы областей определенных структурных единиц; 3 — расчетная граница области, где могут проявляться связи As—As. I — Se_2 ; II — $GeSe_2$, + $AsSe_2$; III — $AsSe_3$; IV — $GeSe_2$; V — тетраэдрические структурные узлы; VI — тригональные структурные узлы

стекол, имеющих состав тройных эвтектик, куда сходятся ветвь кристаллизации Se — As_2Se_3 из незакристаллизованной двойной эвтектики состава $AsSe_2$, ветвь кристаллизации Se — $GeSe_2$ из соответствующей двойной

эвтектики, а также ветви кристаллизации $As_2Se_3 - As_2Se_2$ и $As_2Se_2 - Tg$ стекол в области некристаллизующихся стекол составляет от $80 - 200^\circ C$ (рис. 4, з).

Сравнение полей кристаллизации в области стеклообразования систем $As - Se - Ge$ с областями существования в стеклах различных структурных единиц (рис. 6), найденных С. В. Немилым по исследованию активационных параметров вязкого течения [6], показывает, что эти области в стеклах очень близки к найденным полям кристаллизации. Этот факт подтверждает существование взаимосвязи между структурой стекла и строением соответствующих кристаллов. Действительно, области существования тригональных единиц в области, бедной селеном, соответствуют соединению $GeAsSe$. Область тетраэдрических группировок (Y), где, по термодинамическим расчетам Мюллера с сотрудниками [5], вероятно образование связей $As-As$ при сохранении у атомов германия тетраэдрической координации, хорошо соответствует найденному нами полю кристаллизации твердого раствора на основе мышьяка.

Было показано, что стекло состава $GeAsSe$ и стекла вблизи не кристаллизуются значительно легче, чем стекла на границе этого соединения с твердым раствором. Стекла вблизи стороны $Se - As$, где возможно образование тройных эвтектик, вообще не кристаллизуются. Это подтверждает эмпирическое правило, выведенное при исследовании силикатных систем, о наиболее легкой кристаллизации стекол, отвечающих по составу соединениям и затруднении кристаллизации (или даже невозможности кристаллизации) стекол, отвечающих эвтектическим составам.

ВЫВОДЫ

1. Подобраны условия кристаллизации стекол в системе $As - Se - Ge$. Закристаллизованные образцы изучены методами ДТА, РФА, микроструктуры и микротвердости.
2. Построены поля кристаллизации и ориентировочно проведены изотермы ликвидуса в системе $As - Se - Ge$ в области стеклообразования.
3. Обнаружены две новые фазы: соединение $GeAsSe$ и твердый раствор на основе мышьяка.
4. Вблизи стороны $Se - As$ возможно образование трех тройных эвтектик, что вызывает появление некристаллизующихся стекол в этой области.

Литература

1. Н. А. Горюнова, В. Г. Коломнец и др. Физика твердого тела, 2, 280 (1960).
2. Л. Г. Айо, В. Ф. Кокорина. Опт.-мех. пром., № 6, 48 (1961).
3. Л. А. Байдаков. Вести. ЛГУ, № 22, вып. 4, 105 (1962).
4. Л. А. Айо, В. Ф. Кокорина. Опт.-мех. пром., № 2, 33 (1963).
5. Р. Л. Мюллер и др. Вести. ЛГУ, № 19, 94 (1962).
6. С. В. Немилев. Ж. прикл. химии, 37, 1452, 1699 (1964).
7. J. A. Savage, S. Nielsen. Phys. Chem. Glasses, 5, 82 (1964); 6, 90 (1965).
8. A. R. Hilton, C. E. Jones, N. W. Gau. Phys. Chem. Glasses, 7, 112 (1966).
9. З. У. Борисова, Е. В. Школьников, И. П. Кожина. Вести. ЛГУ, № 22, вып. 4, 114 (1962).
10. Р. Л. Мюллер, Е. В. Школьников. Вести. ЛГУ, № 22, 119 (1962).
11. С. А. Дембовский. Ж. неорганической химии, 9, 389 (1964).
12. С. А. Дембовский, И. П. Лужная. Ж. неорганической химии, 9, 660 (1964).
13. Лю Цюнь-хуа, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова. Докл. АН СССР, 146, 1092 (1963).
14. С. А. Дембовский, Г. З. Виноградова, А. С. Пашинкин. Ж. неорганической химии, 10, 1657 (1965).
15. Г. З. Виноградова, С. А. Дембовский, Н. Б. Сивкова. Ж. неорганической химии (в печати).
16. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, М., 1962, т. 1, стр. 183.
17. К. А. Кракау, В. Я. Мухин, М. С. Генрих. Физ.-хим. свойства системы окисел натрия — окисел свинца — кремнезем (под ред. И. В. Гребенщикова), М.—Л., 1949, стр. 15.
18. H. Krebs, K. Grün, D. Kallen, W. Lippert. Z. anorg. Chem., 308, 200 (1961).

Институт общей и неорганической химии
им. П. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 ноября 1967 г.