

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 548.3;548.4

ПОЛИЭДРЫ ГОМОГЕННОСТИ И ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ХАЛЬКОПИРИТА В ТЕТРАЭДРЕ Cd–Ge–Mn–As<sup>#</sup>

© 2019 г. Г. Д. Нипан<sup>1</sup>, \*, А. Н. Аронов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: nipan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 18.03.2019 г.

После доработки 17.04.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Методом топологического представления фазовых состояний с использованием фрагментарных экспериментальных данных построены изотермы  $T$ - $x$ - $y$ - $z$ -проекции  $p$ - $T$ - $x$ - $y$ - $z$  фазовой диаграммы системы Cd–Ge–Mn–As. В отсутствие расплава (ниже 320°C) установлено 18 стабильных равновесий с участием четырех кристаллических фаз. Для ограниченного твердого раствора (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> со структурой халькопирита выделено 8 кристаллических фаз, влияющих на его катионный состав: Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, CdAs<sub>2</sub>, GeAs, GeAs<sub>2</sub>, Ge, MnAs, MnGeAs<sub>2</sub> и As. Показано, что область гомогенности (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> представляет собой 14-вершинный девятигранник, и рассмотрена трансформация полиэдра (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> при появлении расплава. Представлена модель полиэдра первичной кристаллизации ограниченного твердого раствора (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub>, находящегося в равновесии с насыщенным паром.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, твердые растворы

**DOI:** 10.1134/S0044457X19120134

## ВВЕДЕНИЕ

Идея аддитивного совмещения полупроводниковых и ферромагнитных свойств в однофазном материале с помощью твердых растворов [1, 2] упирается в неизоморфизм исходных кристаллических структур. Однако в большинстве случаев сохраняется возможность получения ограниченного твердого раствора, для которого растворимость элементов-допантов определяется фазами, находящимися с ним в равновесии.

Физико-химические исследования твердого раствора (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> [3] со структурой халькопирита, ограниченные рамками псевдобинарных систем CdGeAs<sub>2</sub>–Mn [3], CdGeAs<sub>2</sub>–MnAs [4] и CdGeAs<sub>2</sub>–MnGeAs<sub>2</sub> [5], не позволяют составить полную картину фазовых равновесий с участием (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> и установить границы гомогенности этого твердого раствора в четверной системе Cd–Ge–Mn–As.

Цель настоящей работы – построение ключевых изотерм  $T$ - $x$ - $y$ - $z$ -проекции  $p$ - $T$ - $x$ - $y$ - $z$  фазовой диаграммы системы Cd–Ge–Mn–As ( $p$  – давление,  $T$  – температура,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – независимые координаты состава), изотермического полиэдра

ограниченного твердого раствора со структурой халькопирита (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> в отсутствие расплава и полиэдра первичной кристаллизации (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub>, находящегося в равновесии с насыщенным паром.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Полупроводниковая кристаллическая фаза CdGeAs<sub>2</sub> со структурой халькопирита ограничено растворяет Mn, и в этом физико-химическом исследовании базовой является система Cd–Ge–As, для которой первая диаграмма стабильных фазовых равновесий построена полвека назад [6]. За прошедшее время были уточнены температуры и состав расплава для невариантных эвтектических равновесий  $SSSLV$  с участием трех кристаллических фаз, расплава и пара [7–12], а также получены метастабильные кристаллические фазы Cd<sub>2</sub>GeAs<sub>4</sub> [13], Cd<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>As<sub>5</sub> [14], Cd<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>As<sub>4</sub> [15, 16] и очерчена область стеклообразования в треугольнике составов [8, 17, 18].

Фазовые равновесия в системе Cd–Mn–As исследованы фрагментарно. Сообщается, что в частной системе CdAs<sub>2</sub>–Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>–MnAs кристаллические фазы на основе трехкомпонентных соединений не образуются [19], но в ограниченном

<sup>#</sup> К статье имеются дополнительные материалы, доступные по doi: 10.1134/S0044457X19120134

твердом растворе  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$  допустимо замещение  $\sim 15\%$  Cd на Mn [20]. В граничной бинарной системе Mn–As существует целый ряд интерметаллидов [21], а в системе Cd–Mn они не обнаружены [22].

Получена кристаллическая фаза  $\text{MnGeAs}_2$  со структурой халькопирита [23], но система Ge–Mn–As не изучена. Однако наряду с термодинамической оценкой вероятных равновесных состояний между интерметаллидами систем Mn–As и Mn–Ge [24] существуют детальные фазовые диаграммы родственной системы Ge–Fe–As [25].

Отсутствуют какие-либо фазовые диаграммы для системы Cd–Mn–Ge, но представление о ней можно составить, используя изотермическую диаграмму In–Mn–Ge [26], так как легкоплавкий Cd не образует с Mn и Ge интерметаллидов, легкоплавкий In образует единственный интерметаллид  $\text{Mn}_3\text{In}$ , инконгруэнтно плавящийся выше  $900^\circ\text{C}$ , а тройные интерметаллиды в этих системах не образуются.

Несмотря на изоморфизм  $\text{CdGeAs}_2$  и  $\text{MnGeAs}_2$ , непрерывный твердый раствор со структурой халькопирита в системе Cd–Ge–Mn–As не образуется. Вопрос о концентрационной протяженности ограниченных твердых растворов остается открытым. Согласно [27], предельная растворимость Mn в поликристаллических фазах  $(\text{CdGe}, \text{Mn})\text{As}_2$  находится на уровне 0.35 мол. %, а для монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  величина  $x$  ограничивается значением 0.037 [28–30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен изотермический концентрационный тетраэдр системы Cd–Ge–Mn–As, разделенный на 18 треугольных пирамид, представляющих фазовые равновесия  $SSSSV$  с участием четырех кристаллических фаз и насыщенного пара. Нестехиометрия и полиморфизм кристаллических фаз, а также составы пара, принадлежащие ребру Cd–As, не рассматриваются. В квазичетверной системе Cd–Ge–MnAs–As тетраангуляция проведена гипотетически при использовании работ [25, 26] и фазовый состав не изменяется до появления расплава на основе Cd ( $\sim 320^\circ\text{C}$ ). В экспериментально исследованной квазичетверной системе  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ –Ge–MnAs–As расплав появляется при  $595^\circ\text{C}$ , и с ростом температуры диаграммы становятся все более громоздкими и неудобными для восприятия даже при 3D-визуализации (S1–S6 Supporting Information). Следует отметить, что  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  можно считать компонентом, так как кристаллическая фаза  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  конгруэнтно сублимируется и плавится, а расплав конгруэнтно испаряется [31], но MnAs компонентом не является из-за инконгруэнтных процессов сублимации и испарения.

Особый интерес представляют равновесия с участием ограниченного твердого раствора со структурой халькопирита  $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{As}_2$ . Образцы, содержащие сплавы Ge–As, склонны к образованию метастабильных состояний и стеклообразованию, и сведения о фазовых равновесиях в квазитройной системе Ge–CdAs<sub>2</sub>–As достаточно противоречивы. При измерении давления насыщенного пара над образцами системы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ – $\text{CdGeAs}_2$ – $\text{CdAs}_2$  статическим тензиметрическим методом [11], который позволяет следить за установлением равновесий, обнаружена только одна моноварианта  $SSSV$  (три кристаллические фазы и пар), поэтому вызывает серьезное сомнение стабильное существование фазы  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4$  даже в ограниченном интервале температур [9]. Хотя на диаграмме (рис. 1) приведена фигуративная точка  $\text{GeAs}_2$ , согласно тензиметрическим исследованиям [12], кристаллическая фаза  $\text{GeAs}_2$  метастабильна по отношению к GeAs и нода  $\text{GeAs}_2$ – $\text{CdAs}_2$  соответствует варианту метастабильной триангуляции, а стабильной является нода  $\text{CdGeAs}_2$ –As.

Ограниченный твердый раствор  $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{As}_2$  до  $595^\circ\text{C}$  участвует в восьми равновесиях  $SSSSV$  (рис. 1) с кристаллическими фазами  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{CdAs}_2$ , GeAs,  $\text{GeAs}_2$ , MnAs, Ge, As и  $\text{MnGeAs}_2$ . При многократном увеличении концентрационную область  $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{As}_2$  можно представить как 14-вершинный девятигранник (рис. 2), у которого 8 вершин являются составами  $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{As}_2$  в равновесиях  $SSSSV$ , 15 ребер составов отвечают равновесиям  $SSSV$  и 8 граней составов обращены к восьми фазам и соответствуют равновесиям  $SSV$ .

Подробно равновесия с участием  $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{As}_2$  рассмотрены в табл. 1. При появлении расплава L вместо  $SSSSV$  8 ( $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{As}_2$ –MnAs– $\text{Cd}_3\text{As}_2$ – $\text{CdAs}_2$ ) возникают три равновесия  $SSSLV$  и связанные с ними три  $SSLV$  и одно  $SLV$ . Соответственно на рис. 2 отсекается вершина 8 (штриховое сечение) и образуется грань 15–16–17. Концентрационный полиэдр  $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{As}_2$  трансформируется в 16-вершинный десятигранник (рис. 2), область которого уменьшается в процессе плавления, соответственно область расплава увеличивается. Однако полное описание области расплава в изотермических тетраэдрах или проекции поверхности ликвидуса в неизотермическом тетраэдре для всей системы Cd–Ge–Mn–As вряд ли целесообразно в рамках настоящей работы.

Фрагментарные экспериментальные исследования позволили построить модель полиэдра первичной кристаллизации  $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{As}_2$  (рис. 3), который является частью поверхности ликвидуса в тетраэдре составов. Опорными точками явились составы расплава в тройных эвтектиках системы Cd–Ge–As [10–12] ( $E_1$  – 41 мол. % Cd, 18 мол. %

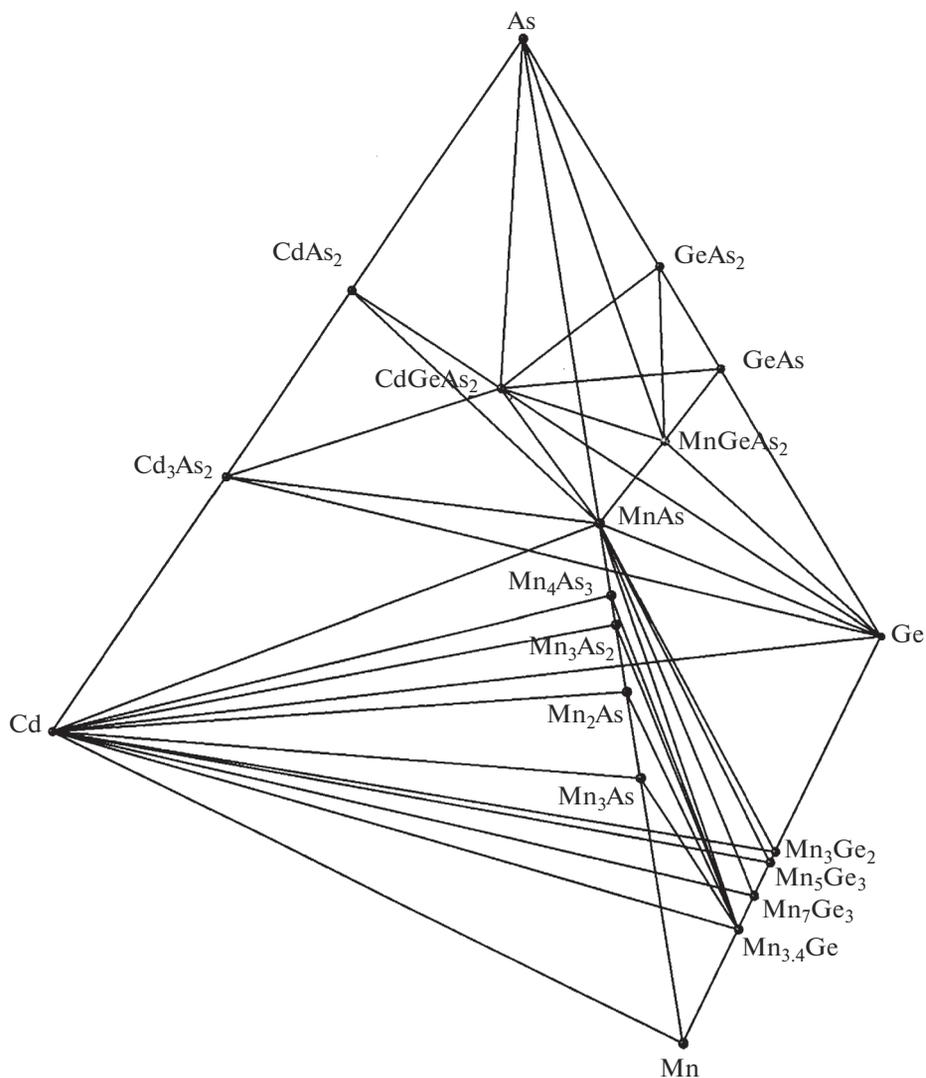


Рис. 1. Изотерма  $T$ - $x$ - $y$ - $z$ -проекция  $p$ - $T$ - $x$ - $y$ - $z$  фазовой диаграммы системы Cd-Ge-Mn-As при 300°C.

Ge, 41 мол. % As;  $E_2$  – 35 мол. % Cd, 7 мол. % Ge, 58 мол. % As;  $E_3$  – 30 мол. % Cd, 6 мол. % Ge, 64 мол. % As;  $E_4$  – 18 мол. % Cd, 21 мол. % Ge, 61 мол. % As;  $E_5$  – 20 мол. % Cd, 32 мол. % Ge, 48 мол. % As) и в квазибинарной системе эвтектического типа CdGeAs<sub>2</sub>-MnAs [4] ( $E_{11}$  – 21 мол. % Cd, 21 мол. % Ge, 8 мол. % Mn, 50 мол. % As). Фазовый состав равновесий с участием (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> и расплава  $L$  представлен в табл. 2. В результате тензиметрического анализа квазитройной системы CdGeAs<sub>2</sub>-GeAs-As установлено только одно эвтектическое равновесие  $E_4$  и стабильное существование GeAs<sub>2</sub> совместно с расплавом не подтверждается [12]. Не установлено стабильное существование в многофазных равновесиях MnGeAs<sub>2</sub>. При кристаллизации расплавов Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> и ZnMn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>As<sub>2</sub> ( $x = 0-0.3$ ) родствен-

ной системы получены смеси GeAs, MnAs, (Zn,Mn)GeAs<sub>2</sub> и Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, ZnAs<sub>2</sub>, MnAs, (Zn,Mn)GeAs<sub>2</sub>, которые имеют эвтектический характер плавления [32], а при кристаллизации из расплава Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> при  $x > 0.05$  наблюдается образование MnAs [29].

В итоге рассматриваются пять четверных эвтектик ( $E_6-E_{10}$ ) с участием MnAs (табл. 2), для которых содержание Mn в эвтектическом расплаве не превышает 10 мол. %. Криволинейный полиэдр первичной кристаллизации (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> представляет собой 10-вершинный семигранник. Плоская грань  $E_1-E_2-E_3-E_4-E_5$  отвечает кристаллизации беспримесного CdGeAs<sub>2</sub> в тройной системе. Кривые, связывающие вершины  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$ ,  $E_5$ , соответствуют составу расплава при совместной кристаллизации CdGeAs<sub>2</sub> с одной из

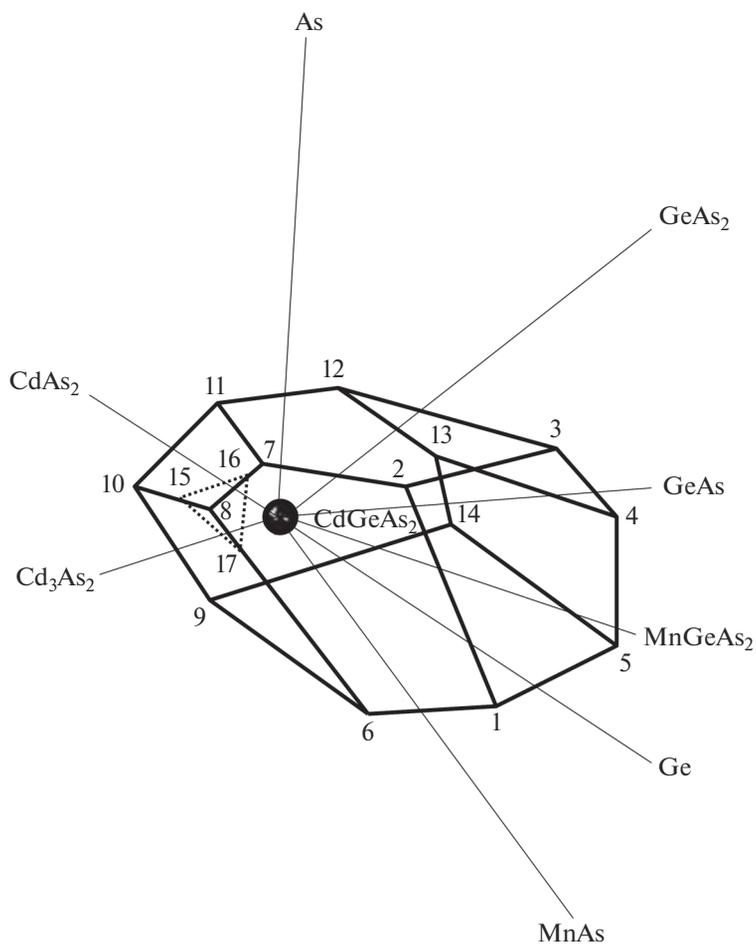


Рис. 2. Изотермический полиэдр ограниченного твердого раствора со структурой халькопирита  $(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2$ .

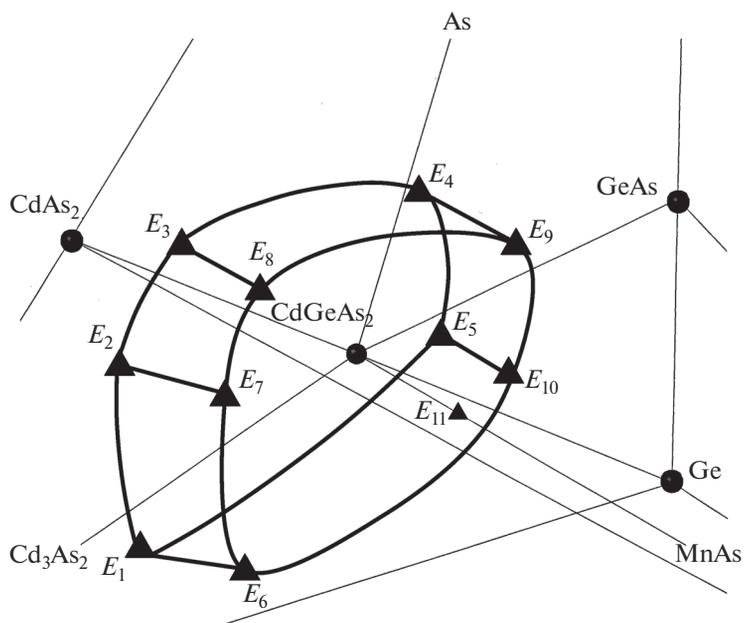


Рис. 3. Полиэдр первичной кристаллизации  $(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2$ .

Таблица 1. Многофазные равновесия с участием халькопирита  $(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2$  (рис. 2)

Вершина	$SSSSV$ ( $SSSLV$ ), конденсированные фазы
1	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--MnAs--Ge}$
2	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--MnAs--As}$
3	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--GeAs}_2\text{--As}$
4	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--GeAs}_2\text{--GeAs}$
5	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--GeAs--Ge}$
6	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnAs--Cd}_3\text{As}_2\text{--Ge}$
7	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnAs--CdAs}_2\text{--As}$
8	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnAs--Cd}_3\text{As}_2\text{--CdAs}_2$
15	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2\text{--CdAs}_2$
16	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--MnAs--CdAs}_2$
17	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--MnAs--Cd}_3\text{As}_2$
Ребро	$SSSV$ ( $SSLV$ ), конденсированные фазы
1–2	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--MnAs}$
1–5	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--Ge}$
1–6	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnAs--Ge}$
2–3	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--As}$
2–7	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnAs--As}$
3–4	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--GeAs}_2$
3–12	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--GeAs}_2\text{--As}$
4–5	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2\text{--GeAs}$
4–13	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--GeAs}_2\text{--GeAs}$
5–14	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--GeAs--Ge}$
6–8	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnAs--Cd}_3\text{As}_2$
6–9	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--Cd}_3\text{As}_2\text{--Ge}$
7–8	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnAs--CdAs}_2$
7–11	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--CdAs}_2\text{--As}$
8–10	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--Cd}_3\text{As}_2\text{--CdAs}_2$
15–16	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--CdAs}_2$
15–17	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2$
16–17	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--MnAs}$
Грань	$SSV$ ( $SLV$ ), конденсированные фазы
1–2–3–4–5	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnGeAs}_2$
1–2–7–8–6	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--MnAs}$
1–5–14–9–6	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--Ge}$
2–3–12–11–7	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--As}$
3–4–13–12	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--GeAs}_2$
4–5–14–13	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--GeAs}$
6–8–10–9	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--Cd}_3\text{As}_2$
7–8–10–11	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--CdAs}_2$
15–16–17–11	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L}$

Таблица 2. Многофазные равновесия с участием халькопирита  $(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2$  и расплава (рис. 3)

Вершина	$SSSLV$ и $SSSSLV$ , конденсированные фазы
$E_1$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2\text{--Ge}$
$E_2$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2\text{--CdAs}_2$
$E_3$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--CdAs}_2\text{--As}$
$E_4$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--GeAs--As}$
$E_5$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--GeAs--Ge}$
$E_6$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2\text{--Ge--MnAs}$
$E_7$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2\text{--CdAs}_2\text{--MnAs}$
$E_8$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--CdAs}_2\text{--As--MnAs}$
$E_9$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--GeAs--As--MnAs}$
$E_{10}$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--GeAs--Ge--MnAs}$
$E_{11}^*$ (условная)	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--MnAs}$
Ребро	$SSLV$ и $SSSLV$ , конденсированные фазы
$E_1\text{--}E_2$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2$
$E_1\text{--}E_5$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--Ge}$
$E_2\text{--}E_3$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--CdAs}_2$
$E_3\text{--}E_4$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--As}$
$E_4\text{--}E_5$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L--GeAs}$
$E_1\text{--}E_6$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2\text{--Ge}$
$E_2\text{--}E_7$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2\text{--CdAs}_2$
$E_3\text{--}E_8$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--CdAs}_2\text{--As}$
$E_4\text{--}E_9$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--GeAs--As}$
$E_5\text{--}E_{10}$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--GeAs--Ge}$
$E_6\text{--}E_7$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2\text{--MnAs}$
$E_6\text{--}E_{10}$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Ge--MnAs}$
$E_7\text{--}E_8$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--CdAs}_2\text{--MnAs}$
$E_8\text{--}E_9$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--As--MnAs}$
$E_9\text{--}E_{10}$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--GeAs--MnAs}$
Грань	$SLV$ и $SSLV$ , конденсированные фазы
$E_1\text{--}E_2\text{--}E_3\text{--}E_4\text{--}E_5$	$\text{CdGeAs}_2\text{--L}$
$E_1\text{--}E_2\text{--}E_7\text{--}E_6$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Cd}_3\text{As}_2$
$E_1\text{--}E_5\text{--}E_{10}\text{--}E_6$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--Ge}$
$E_2\text{--}E_3\text{--}E_8\text{--}E_7$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--CdAs}_2$
$E_3\text{--}E_4\text{--}E_9\text{--}E_8$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--As}$
$E_4\text{--}E_5\text{--}E_{10}\text{--}E_9$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--GeAs}$
$E_6\text{--}E_7\text{--}E_8\text{--}E_9\text{--}E_{10}$	$(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2\text{--L--MnAs}$

пяти равновесных фаз, а сами вершины определяют состав при кристаллизации  $\text{CdGeAs}_2$  с двумя фазами. Остальные 6 вершин, 10 ребер и 6 граней принадлежат четверной системе  $\text{Cd--Ge--Mn--As}$ , в которой из расплава кристаллизуется ограниченный твердый раствор  $(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2$  со структурой халькопирита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При построении изотерм  $T\text{--}x\text{--}y\text{--}z$ -проекции  $p\text{--}T\text{--}x\text{--}y\text{--}z$  фазовой диаграммы системы  $\text{Cd--Ge--Mn--As}$  получен концентрационный полиэдр халькопирита  $(\text{Cd,Ge,Mn})\text{As}_2$ , представляющий собой 14-вершинный девятигранник. Выделено восемь кристаллических фаз, влияющих на со-

став ограниченного твердого раствора (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub>: Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, CdAs<sub>2</sub>, GeAs, GeAs<sub>2</sub>, Ge, MnAs, MnGeAs<sub>2</sub> и As. Рассмотрена трансформация полиэдра при появлении расплава. Представлена модель полиэдра первичной кристаллизации (Cd,Ge,Mn)As<sub>2</sub> в тетраэдре Cd–Ge–Mn–As.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dietl T.* // Nature Mater. 2010. V. 9. № 12. P. 965. <https://doi.org/10.1038/nmat2898>
2. *Medvedkin G.A., Hirose K., Ishibashi T. et al.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 236. № 4. P. 609.
3. *Новоторцев В.М., Калинин В.Т., Королева Л.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 4. С. 552.
4. *Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 343. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030149>
5. *Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1868.
6. *Борщевский А.С., Роевков Н.Д.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 8. С. 2253.
7. *Коцюруба Е.С., Борщевский А.С.* // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 11. С. 3174.
8. *Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 12. С. 3150.
9. *Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 1. С. 210.
10. *Нипан Г.Д., Николаева Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1001.
11. *Нипан Г.Д., Николаева Л.Н.* // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 8. С. 1017.
12. *Нипан Г.Д.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2003. 248 с.
13. *Mikkelsen J.C., Hong H.Y.-P.* // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. № 9. P. 1209.
14. *Pamplin B.R., Feigelson R.S.* // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. № 2. P. 263.
15. *Riley B.J., Johnson B.R., Crum J.V. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 7. P. 2161. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05171.x>
16. *Аронов А.Н., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1642. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17120133>
17. *Hong K.S., Berta Y., Speyer R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 5. P. 1351.
18. *Johnson B.R., Riley B.J., Sundaram S.K. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 6. P. 1236. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03001.x>
19. *Риль А.И., Федорченко И.В., Маренкин С.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 977. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17070200>
20. *Celinski Z., Burian A., Rzepa A. et al.* // Mater. Res. Bull. 1987. V. 22. P. 419.
21. *Okamoto H.* // Bull. Alloy Phase Diag. 1989. V. 10. № 5. P. 549.
22. *Okamoto H.* // J. Phase Equilibria Diff. 2015. V. 36. № 3. P. 292. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0370-x>
23. *Cho S., Choi S., Cha G.-B. et al.* // Solid State Commun. 2004. V. 129. № 9. P. 609. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.11.040>
24. *Gokhale A.B., Abbashian R.* // Bull. Alloy Phase Diag. 1990. V. 11. № 5. P. 460.
25. *Чернов А.П., Калинин В.Т.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 2. С. 496.
26. *Oliynyk A.O., Djama-Kayad K., Mar A.* // J. Alloys. Compd. 2015. V. 622. P. 837. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.170>
27. *Демин Р.В., Королева Л.И., Маренкин С.Ф. и др.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 21. С. 81.
28. *Новоторцев В.М., Палкина Л.Л., Михайлов С.Г. и др.* // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 519.
29. *Kilanski L., Górská M., Dynowska E. et al.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 13. P. 133917-1. <https://doi.org/10.1063/1.4870474>
30. *Romcevic M., Romcevic N., Trajic J. et al.* // J. Alloys. Compd. 2016. V. 688B. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.166>
31. *Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 9. С. 1423.
32. *Matsushita H., Watanabe M., Katsui A.* // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. P. 408. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.004>