

## Связь аномалий свойств сплавов с компонентом-полупроводником и особенностей стеклообразования с диаграммами состояния

© 2020

*Шахназаров Карэн Юрьевич*<sup>\*1,3</sup>, кандидат технических наук,  
доцент кафедры материаловедения и технологии художественных изделий  
*Михайлов Андрей Владимирович*<sup>1,4</sup>, аспирант  
кафедры материаловедения и технологии художественных изделий  
*Цуканов Дмитрий Викторович*<sup>2</sup>, инженер 1-й категории

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург (Россия)

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург (Россия)

\*E-mail: karen812@yandex.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7501-6590>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0071-5412>

**Аннотация:** Анализ литературных данных по свойствам сплавов с компонентом-полупроводником показывает значительное число аномалий физико-механических свойств, оставленных без комментариев исследователями этих сплавов. В статье на основании аномалий свойств двенадцати сплавов (Ge–Si, InAs–GaP, GaSb–GaAs, HgTe–CdTe, GaSe–GaS, InSb–AlSb, PbSe–GeTe, Zn–Ge, Ti–Ge, Ge–Tl, ZnTe–HgTe, P–As) сделана попытка установить закономерность, позволяющую связать эти аномалии с диаграммами состояния. Впервые вводится представление о диаграмме состояния как о концентрационной зависимости качественных изменений интервалов кристаллизации, что позволяет связать с диаграммой состояния не поддающиеся объяснению особенностями фазового состава или структуры экстремумы физико-механических свойств промышленно используемых сплавов с компонентом-полупроводником. Вторая часть статьи посвящена особенностям стеклообразования (аморфизации) многокомпонентных сплавов. О возможности использовать диаграммы фазовых равновесий для прогнозирования способности к стеклообразованию в современной литературе высказываются взаимоисключающие суждения, что вполне обосновано и, вероятно, связано с отсутствием общей теории стеклообразования. Тем не менее анализ литературных данных по сплавам SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O, Ge–S, GeSe–Se, S–Se показывает, что границы стеклообразования (аморфизации) тесно связаны с диаграммами состояния. На основании установленного критерия показана возможность использования равновесных диаграмм состояния, построенных для медленноохлажденных сплавов, для прогнозирования способности к стеклообразованию (быстроохлажденных) сплавов.

**Ключевые слова:** интервал кристаллизации;  $\Delta LS$ ; QALS; ликвидус; солидус; стеклообразование; диаграммы состояния.

**Для цитирования:** Шахназаров К.Ю., Михайлов А.В., Цуканов Д.В. Связь аномалий свойств сплавов с компонентом-полупроводником и особенностей стеклообразования с диаграммами состояния // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 4. С. 67–77. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-4-67-77.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами были рассмотрены аномалии свойств используемых промышленно цветных сплавов и их связь с диаграммами фазового равновесия [1]. Установлено, что аномалии физико-механических свойств цветных сплавов, таких, например, как одновременный рост прочности и пластичности латуней, бронз и силуминов, напрямую связан с их фазовыми диаграммами. Этим связующим является качественное изменение интервала кристаллизации (QALS). Сделано осторожное предположение, что ответственным за аномальное поведение промышленно используемых цветных сплавов может быть наличие промежуточных фаз (химических соединений постоянного состава) [1].

В статье проведен анализ литературных данных по свойствам сплавов, одним из элементов которых является полупроводник [2–4]. В результате анализа литературных источников установлено значительное число экстремальных значений физико-механических свойств

данных сплавов, оставленных исследователями без каких-либо комментариев [5–7].

Из основ физико-химического анализа следует, что ответственными за экстремальные свойства сплавов являются промежуточные фазы (химические соединения постоянного состава) [8; 9]. Основная трудность заключается в выявлении (идентификации) этих фаз, что вполне объяснимо, поскольку «промежуточные фазы классифицируются по разным признакам» [9, с. 16]; «всеобъемлющей классификации промежуточных фаз на основе какого-либо единственного признака в настоящее время нет» [9, с. 56]; «промежуточные фазы обычно» – но не всегда – «имеют кристаллическую структуру, отличную от структуры компонентов» [9, с. 55]; формульный состав ( $A_nB_m$ ) промежуточной фазы может находиться «за пределами области ее гомогенности» [9, с. 58].

Однако у промежуточных фаз есть два безусловных признака: 1) отмечаются экстремальные значения физико-механических свойств, вызванных наличием этих фаз;

2) неоспоримые, экспериментально установленные промежуточные фазы (химические соединения), каковыми являются конгруэнтно и инконгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы, а также образующиеся в твердом состоянии соединения типа  $\sigma$ -фазы, обладают одним ключевым признаком: у них качественно меняется интервал кристаллизации (перекристаллизации).

Для удобства в работе качественное изменение интервала кристаллизации условно обозначено как QALS (QALS – это аббревиатура, где Q – качественное изменение; L – температура начала плавления (ликвидуса), соответствующая сплаву определенного химического состава; S – температура конца кристаллизации (солидуса) сплава того же состава;  $\Delta$  – разница между ними в градусах).

Анализ экспериментальных данных [10–14] посвящен возможности использовать равновесные фазовые диаграммы для прогнозирования склонности к стеклообразованию (аморфизации) очень быстро охлажденных сплавов. Исследователи данного вопроса как в более ранних [15; 16], так и в современных источниках [10; 12] высказывают разные, порой взаимоисключающие суждения по данному вопросу. Отсутствие единой точки зрения вполне закономерно и, вероятно, связано с отсутствием общей теории стеклообразования [15].

Цель работы – дать объяснение существующим аномалиям свойств сплавов с компонентом-полупроводником; показать возможность использования существующих равновесных диаграмм состояния для прогнозирования способности к стеклообразованию (аморфизации) сплавов.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика проведения исследования заключается в сравнении существующих диаграмм состояния с экспериментально установленными аномалиями физико-

механических свойств сплавов с компонентом-полупроводником. Поскольку качественное изменение интервала кристаллизации (QALS) и экстремумы свойств являются фундаментальными признаками промежуточных фаз, делается осторожное предположение, что ответственным за аномалии свойств и является наличие последних.

Поясним это на примере безусловных промежуточных фаз (химических соединений постоянного состава) основы твердых сплавов – карбидов WC (рис. 1), TaC (рис. 2 а) и TiC (рис. 2 б) [17; 18].

Карбид WC – образующаяся по перитектической реакции инконгруэнтно плавящаяся фаза (рис. 1), которой соответствует скачок интервала кристаллизации (QALS) [17].

Карбид TaC соответствует не точке дистектики (3825 °С, 48 ат. % С), а концу эвтектической (3375 °С, 50 ат. % С) горизонтали, где интервал кристаллизации максимален, т. е. имеет место QALS (рис. 2 а) [18]. Отметим, что карбид  $W_2C$  тоже отвечает не точке дистектики, а концу эвтектической горизонтали (рис. 1).

Карбид TiC отвечает точке дистектики (3250 °С, 50 ат. % С) (рис. 2 б), где интервал кристаллизации нулевой [17], что означает QALS.

Таким образом, все три промышленно используемых карбида отвечают QALS, но эти качественные изменения интервала кристаллизации имеют три разных упомянутых причины.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Связь интервалов кристаллизации с особенностями свойств двойных сплавов с компонентом-полупроводником

При ~20 ат. % Si в системе Ge–Si (рис. 3) имеют место: изгибы кривых ширины запрещенной зоны  $E_g$

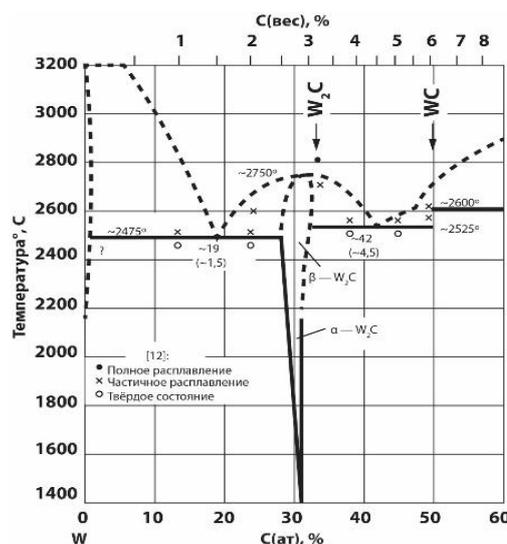
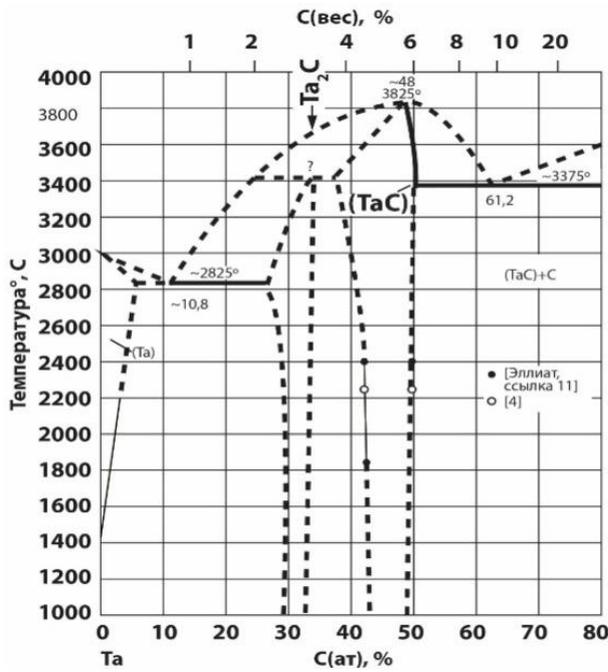
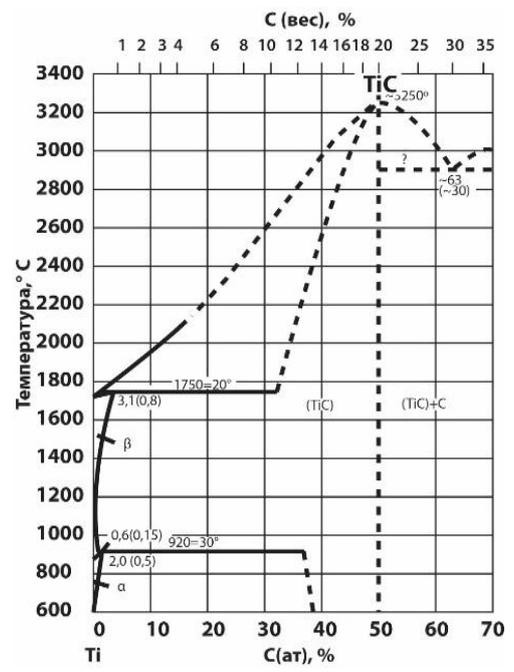


Рис. 1. Диаграмма состояния W–C [Привод. по: 17, с. 417]

Fig. 1. W–C state diagram [Reproduced from: 17, p. 417]



a



b

Рис. 2. Диаграмма состояния:  
 a – Ta–C [Привод. no: 18; с. 203]; b – Ti–C [Привод. no: 17, с. 409]  
 Fig. 2. State diagram:  
 a – Ta–C [Reproduced from: 18; p. 203]; b – Ti–C [Reproduced from: 17, p. 409]

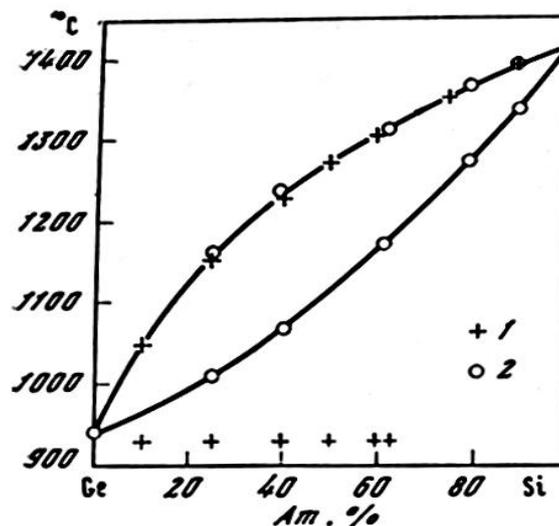


Рис. 3. Диаграмма состояния Ge–Si [Привод. no: 19, с. 10]  
 Fig. 3. Ge–Si state diagram [Reproduced from: 19, p. 10]

(рис. 4 a); твердости (рис. 4 b); подвижности электронов и дырок (рис. 5); коэффициента линейного расширения при 200 и 500 °C (рис. 6 a); собственного удельного сопротивления (рис. 6 b) [19]. При ~20 ат. % Si кремний резко расширяет интервал кристаллизации ( $\Delta LS$ ), когда его меньше ~20 ат. %, при ~20–50 % интервал кристал-

лизации ( $\Delta LS$ ) практически неизменен (рис. 3) [19], следовательно, при ~20 ат. % Si имеет место Q $\Delta LS$ , что, вероятно, и является причиной вышеперечисленных аномалий свойств.

В системе InAs–GaP резкий изгиб кривой  $E_g$  при ~70 мол. % GaP отвечает началу интенсивного повы-

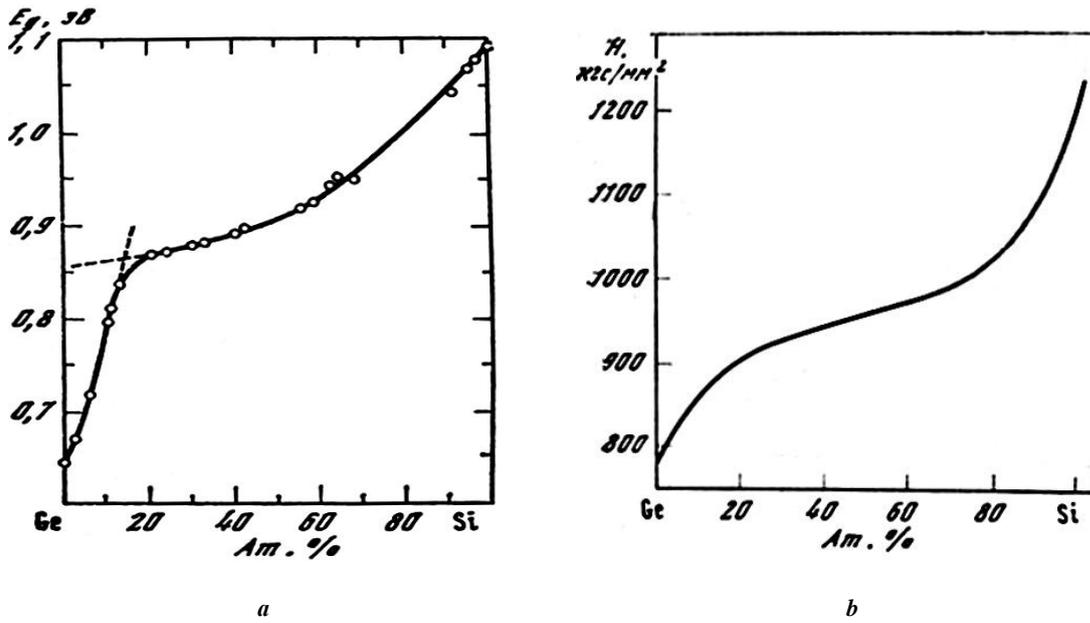


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава сплавов Ge-Si (a) и изменение микротвердости в зависимости от состава в системе Ge-Si (b) [Привод. по: 19, с. 11]  
 Fig. 4. The dependence of energy gap  $E_g$  on the composition of Ge-Si alloys (a) and the change in microhardness depending on the composition in the Ge-Si system (b) [Reproduced from: 19, p. 11]

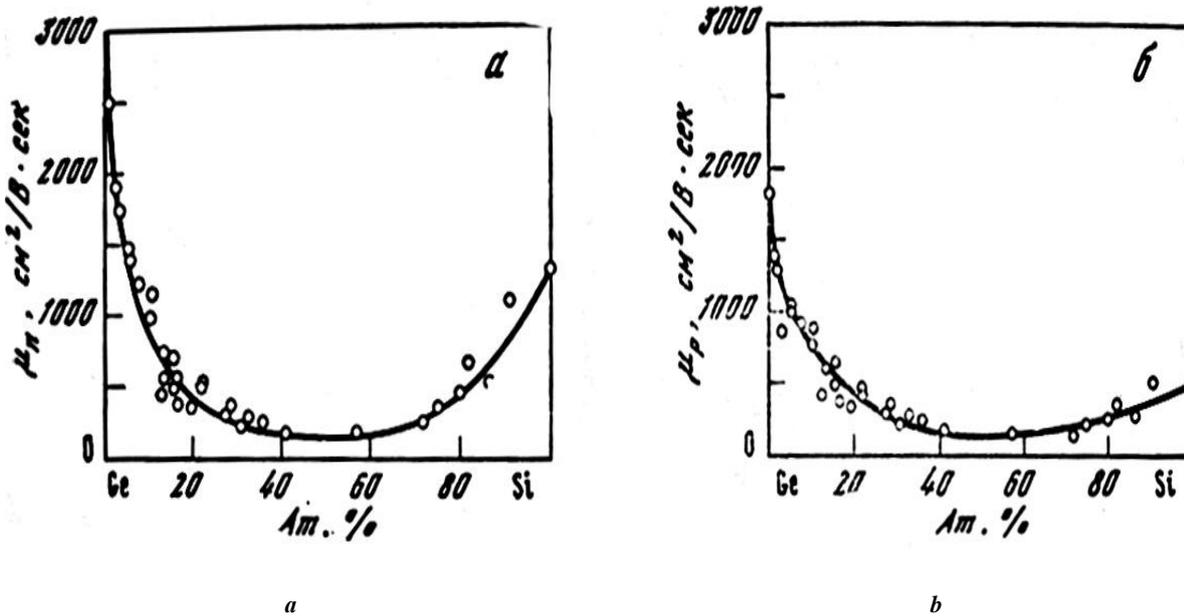
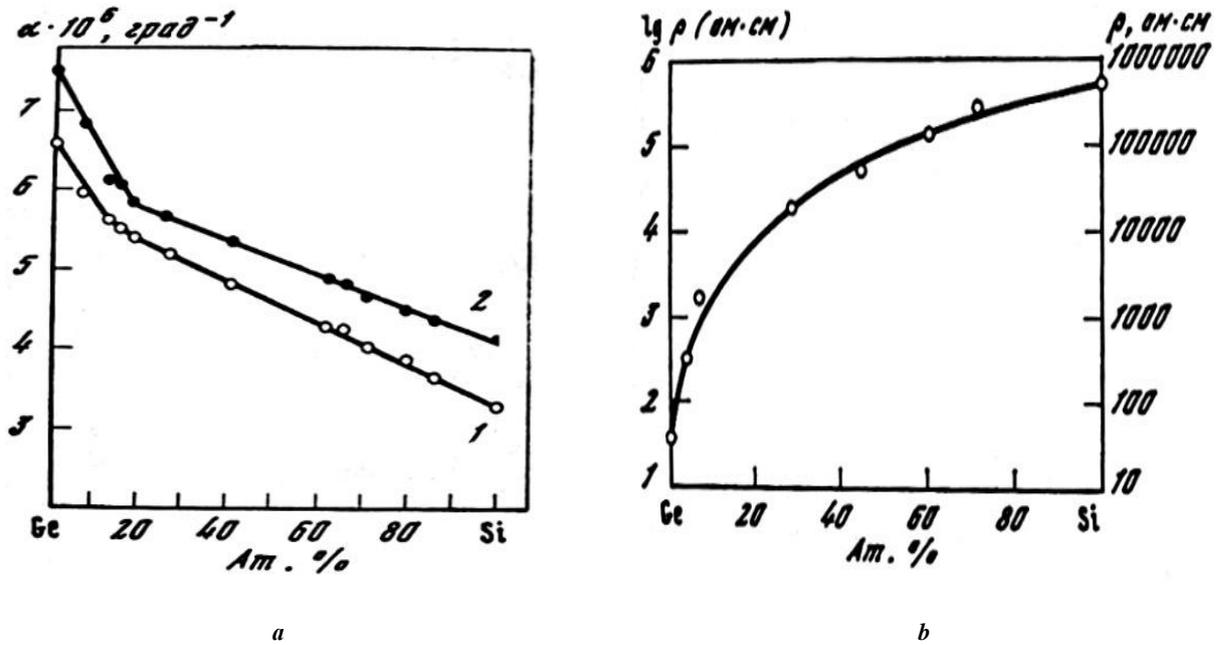


Рис. 5. Зависимость подвижности электронов  $\mu_n$  (a) и дырок  $\mu_p$  (b) от состава сплавов Ge-Si [Привод. по: 19, с. 11]  
 Fig. 5. The dependence of electron mobility  $\mu_n$  (a) and hole mobility  $\mu_p$  (b) on the composition of Ge-Si alloys [Reproduced from: 19, p. 11]



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента линейного расширения при 200 (1) и 500 °С (2) от состава сплавов Ge–Si (а) и зависимость удельного сопротивления ( $\rho$ ) сплавов Ge–Si от состава (б) [Привод. по: 19, с. 12]  
**Fig. 6.** The dependence of linear expansion coefficient at 200 (1) and 500 °C (2) on the composition of Ge–Si alloys (а) and the dependence of specific resistance ( $\rho$ ) of Ge–Si alloys on the composition (б) [Reproduced from: 19, p. 12]

шения температуры солидуса [19], что при монотонном ликвидусе означает QALS.

Качественно такой же ход ликвидуса и солидуса наблюдается в неограниченных твердых растворах GaSb–GaAs, следствием чего является максимум твердости при ~80 мол. % GaAs, когда температура солидуса начинает резко расти [19], т. е. имеет место QALS.

Минимум  $E_g$  в этой же системе при 20 мол. % GaAs отвечает резкому изгибу ликвидуса, что при монотонном солидусе [19] означает QALS.

В системе HgTe–CdTe эквимольному составу отвечают изгибы кривой параметра решетки, ликвидуса и солидуса [20], что означает связь расстояний между атомами с QALS.

В системе GaSe–GaS эвтектикоподобному касанию ликвидуса и солидуса при ~65 мол. % GaS, т. е. QALS, отвечает максимум твердости и изгиб кривой плотности [20].

В системе InSb–AlSb при ~40 мол. % InSb имеют место изгиб кривой  $E_g$  и QALS из-за начинающегося уменьшения  $\Delta LS$  [19].

Резкий изгиб (почти под прямым углом) кривой ромбоздрического угла при ~40 мол. % GeTe в системе PbSe–GeTe отвечает изгибу ликвидуса (его температура почти перестает понижаться при ~35–45 мол. % GeTe) [19], что означает QALS.

Изгиб кривой твердости при ~5 % Ge в системе Zn–Ge почти отвечает составу эвтектической точки (6 % Ge) [17], где QALS очевидно.

Максимум твердости двухфазной эвтектической смеси при ~9 ат. % Ge в системе Ti–Ge отвечает

примерно концу эвтектической горизонтали [17], т. е. QALS.

В эвтектической системе Ge–Tl при содержании Ge < 98 ат. % электропроводность увеличивается почти в тысячу (!) раз (рис. 7 а). На диаграмме Ge–Tl (рис. 7 б) виден небольшой, но хорошо заметный изгиб ликвидуса [17], т. е. имеет место QALS.

Кривая ширины запрещенной зоны проходит через нуль при ~20 мол. % CdTe (рис. 8 а; кривая 4) [21]. На диаграмме HgTe–CdTe ликвидус проведен мимо экспериментальной точки при ~20 мол. % CdTe (рис. 8 б) [21], т. е. имеет место QALS. Отметим, что для этой системы проблема инверсии зон не может еще считаться окончательно решенной, но связь этой проблемы с QALS очевидна.

Кривые зависимости величины запрещенной зоны  $E_g$  при 77 и 300 °К системы ZnTe–HgTe пересекаются в точке ~50 мол. % HgTe (рис. 9 а) [20], которая соответствует изгибу ликвидуса (рис. 9 б; см. экспериментальные точки), т. е. QALS. Независимость  $E_g$  от температуры может быть обусловлена промежуточной фазой эквимольного состава.

На кривой зависимости параметра решетки от состава при ~70 ат. % As в системе P–As имеется изгиб [19], т. е. экстремум (рис. 10 а). Такой же изгиб у ликвидуса над перитектической горизонталью [19] (рис. 10 б), что означает QALS.

Приведенные выше экстремумы на кривых «состав – свойство» не имеют никакого отношения к металлографической структуре, так как наблюдаются как для эвтектических смесей, так и для твердых растворов.

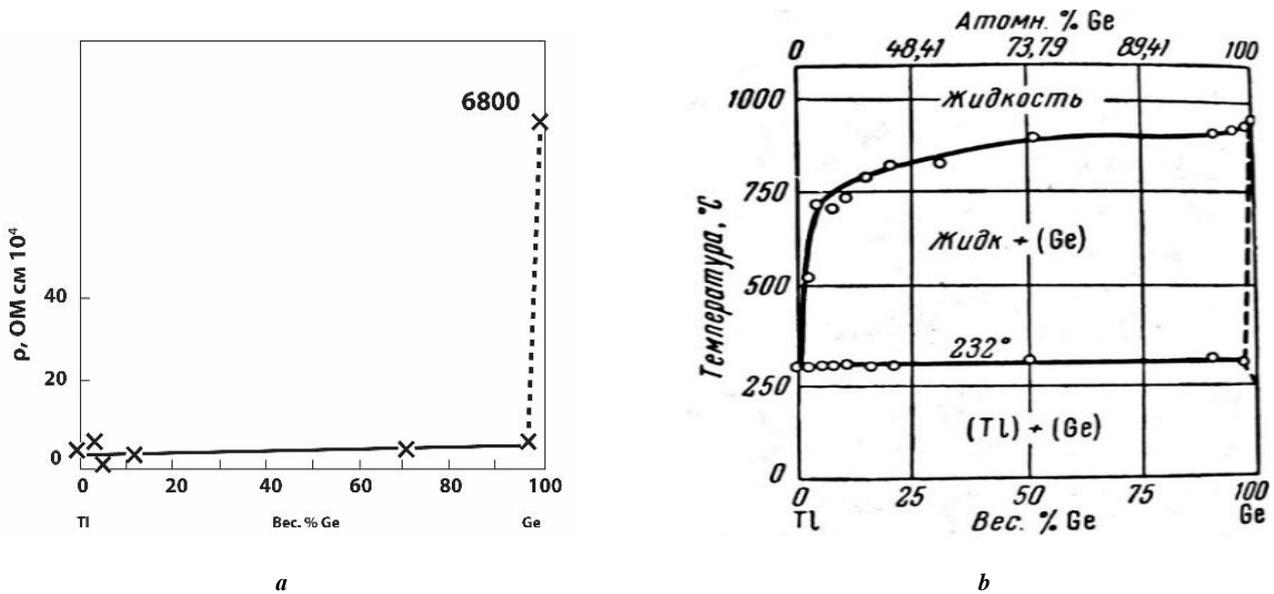


Рис. 7. Ge-Tl, изменение электросопротивления сплавов (а) [Привод. по: 17, с. 635];  
 диаграмма состояния Ge-Tl  
 в зависимости от температуры (б) [Привод. по: 17, с. 637];  
 Fig. 7. Ge-Tl, change in electrical resistance of alloys (а) [Reproduced from: 17, p. 635];  
 state diagrams Ge-Tl depending  
 on temperature (б) [Reproduced from: 17, p. 637]

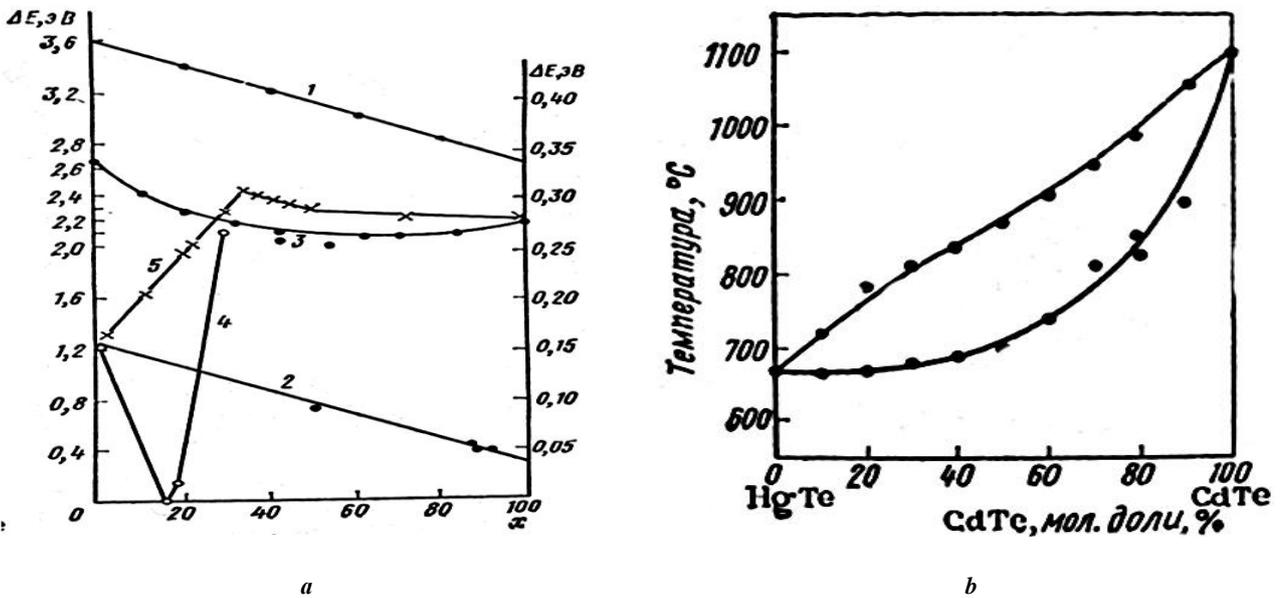


Рис. 8. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава (а, кривая 4) [Привод. по: 21, с. 314];  
 диаграмма состояния HgTe-CdTe (б) [Привод. по: 21, с. 312]  
 Fig. 8. The dependence of energy gap on the composition (а, curve line 4) [Reproduced from: 21, p. 314];  
 HgTe-CdTe state diagram (б) [Reproduced from: 21, p. 312]

**О возможности использования диаграмм фазовых равновесий (равновесных диаграмм состояния) для оценки способности к стеклообразованию (аморфизации) сплавов**

В монографии [15] отмечается, что, несмотря на огромные усилия и успехи в изучении стекла, общая тео-

рия стеклообразования отсутствует до сих пор. В [15; 16] высказываются взаимоисключающие суждения о возможности использования диаграмм фазовых равновесий для прогнозирования способности к стеклообразованию. Авторы работ [15; 16] используют равновесные диаграммы состояния, рисуя на их фоне

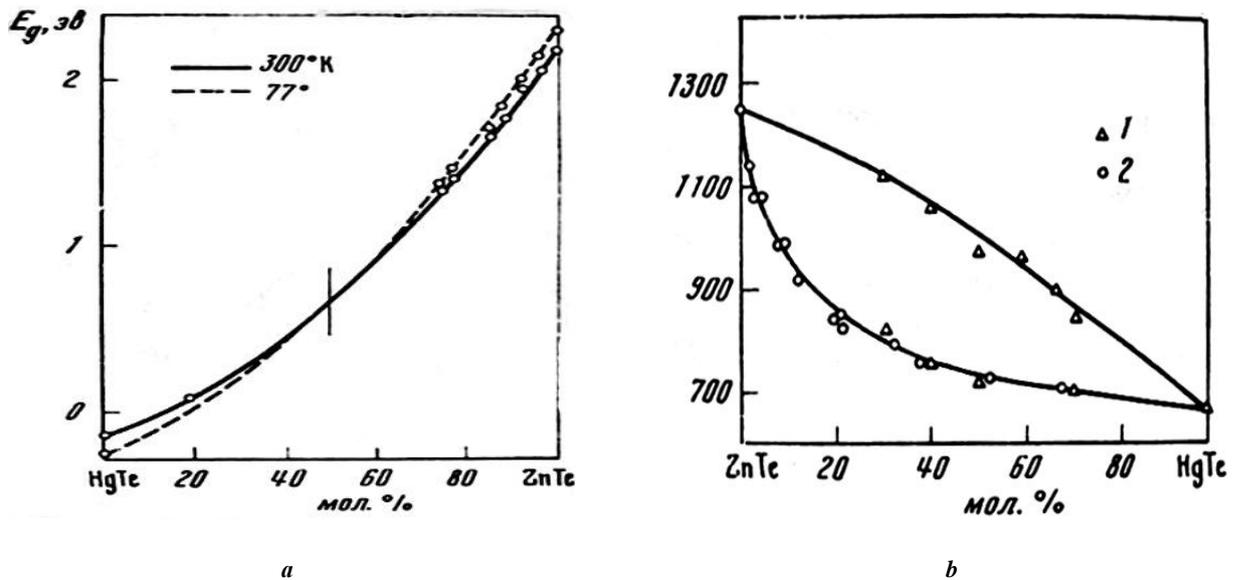


Рис. 9. Зависимость величины  $E_g$  от состава для системы ZnTe-HgTe для 77 и 300 °K (a); система ZnTe-HgTe (b) [Привод. по: 20, с. 78]

Fig. 9. The dependence of the  $E_g$  value on the composition for the ZnTe-HgTe system for 77 and 300 °K (a); the ZnTe-HgTe system (b) [Reproduced from: 20, p. 78]

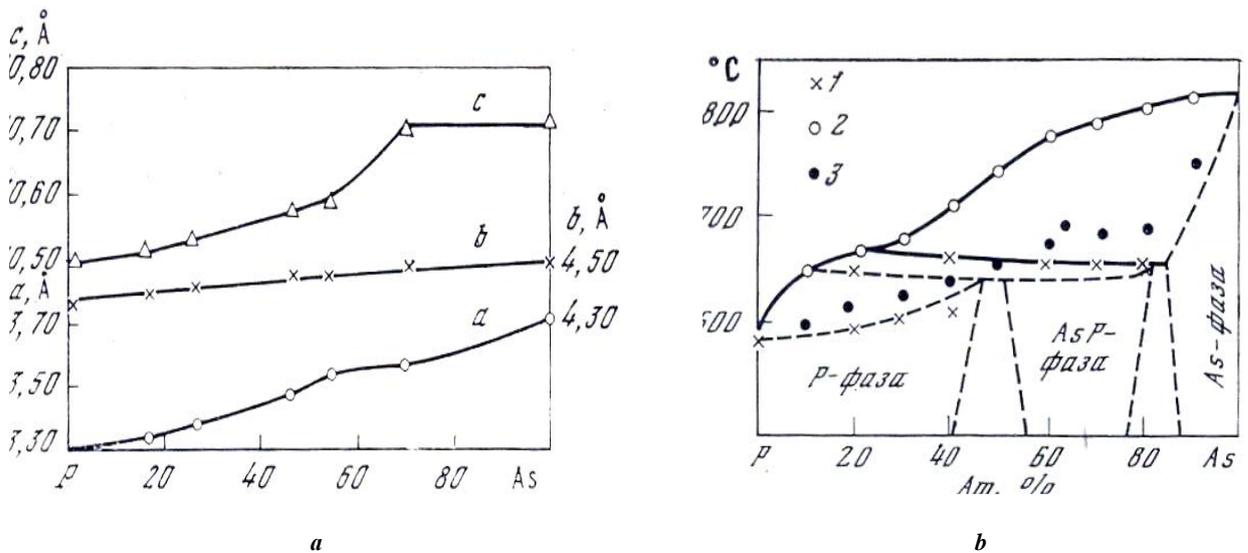


Рис. 10. Изменение параметра решетки сплавов P-As (a); диаграмма состояния P-As (b) [Привод. по: 19, с. 14]

Fig. 10. Change in the lattice parameter of the P-As alloys (a); P-As state diagram (b) [Reproduced from: 19, p. 14]

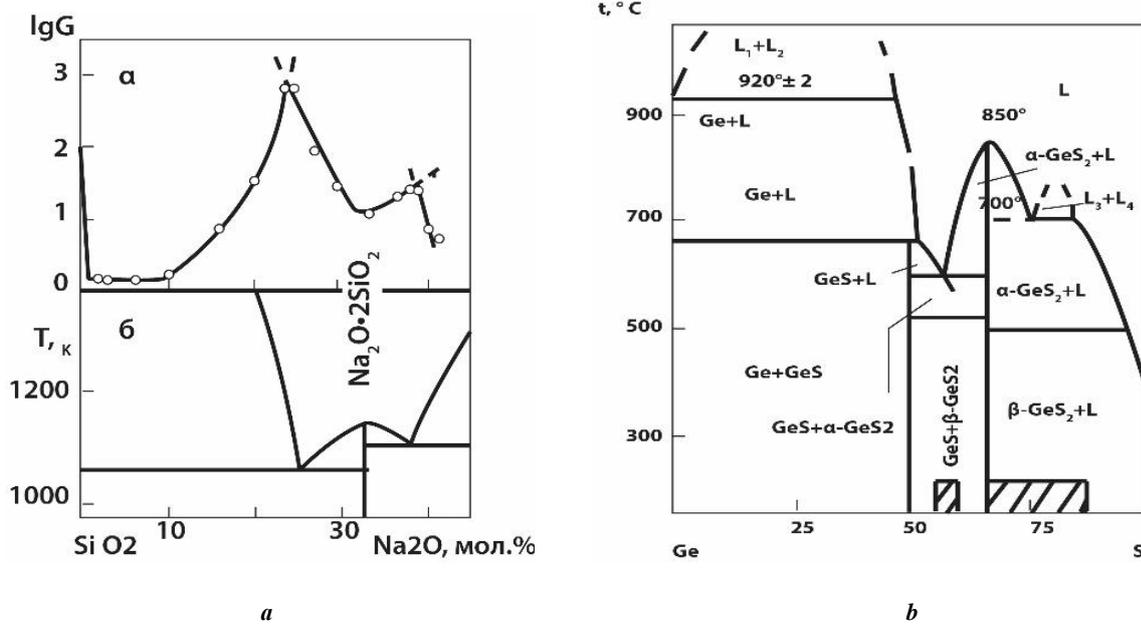
концентрационные границы стеклообразования, которые буквально «привязаны» к эвтектической или дистектической точкам, имеющих одно общее свойство – нулевой интервал кристаллизации, который возрастает левее и правее них. Примером связи способности к стеклообразованию вблизи этих точек является система  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (рис. 11 а) [15].

Примеры использования диаграмм состояния с нанесенными на них областями стеклообразования исчисляются многими десятками [15; 16].

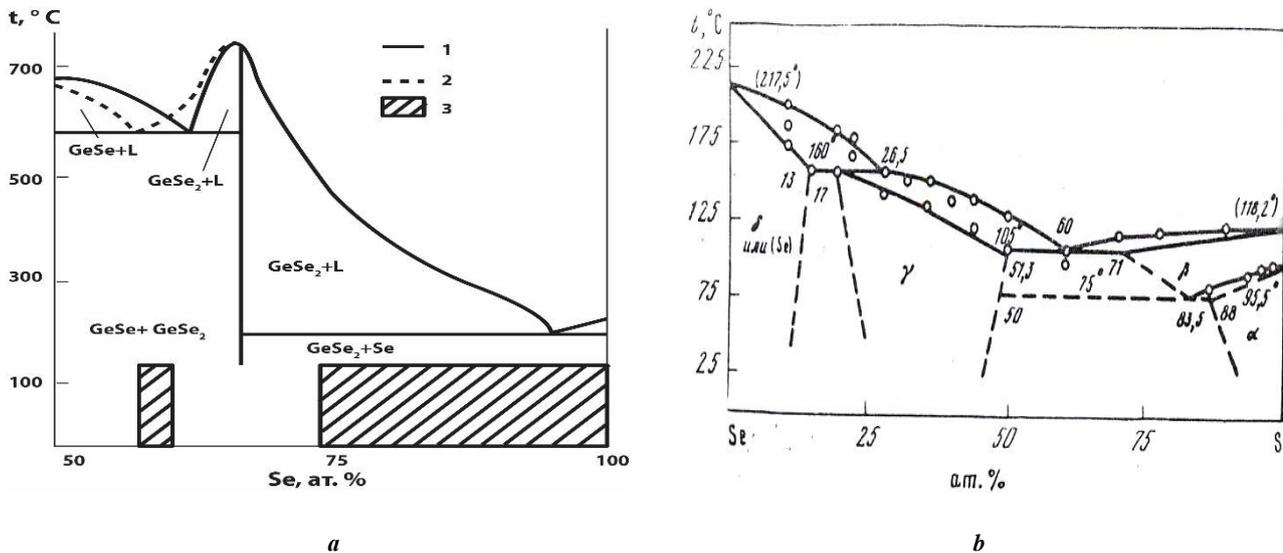
В системе Ge-S стеклообразование (заштрихованные зоны) свойственно сплавам около эвтектического состава и от дистектической точки до изгиба ликвидуса [16] (рис. 11 б).

В системе GeSe-Se граница стеклообразования простирается от изгиба ликвидуса [16] (рис. 12 а).

В системе S-Se «образуются устойчивые стекла до 50 ат. % S» [16], что примерно соответствует концу эвтектической горизонтали (рис. 12 б), где имеет место QALS.



**Рис. 11.** Стеклообразование в системе  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (а) [Привод. по: 15, с. 30];  
связь между диаграммой состояния и стеклообразованием в системе  $\text{Ge-S}$  (б) [Привод. по: 16, с. 21]  
**Fig. 11.** Glass-formation in the  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  system (а) [Reproduced from: 15, p. 30];  
the interconnection of state diagram and glass-formation in the  $\text{Ge-S}$  system (б) [Reproduced from: 16, p. 21]



**Рис. 12.** Связь между диаграммой состояния и стеклообразованием в системе  $\text{GeSe-Se}$  (а) [Привод. по: 16, с. 22];  
диаграмма состояния системы  $\text{S-Se}$  (б) [Привод. по: 16, с. 117]  
**Fig. 12.** The interconnection of state diagram and glass-formation in the  $\text{GeSe-Se}$  system (а) [Reproduced from: 16, p. 22];  
state diagram of the  $\text{S-Se}$  system (б) [Reproduced from: 16, p. 117]

Таким образом, равновесные диаграммы возможно использовать для прогнозирования аморфизации очень неравновесных (быстроохлажденных) сплавов.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для промышленно используемых сплавов с компонентом-полупроводником установлен критерий

(QALS), позволяющий установить связь экстремумов физико-механических свойств с фазовыми диаграммами. Так как QALS и экстремумы на кривых свойств являются ключевыми признаками промежуточных фаз, можно предположить, что наличие последних и отвечает за многочисленные аномалии физико-механических свойств сплавов с компонентом-полупроводником.

На основании установленного критерия (QALS) сделано предположение о возможности использования диаграмм состояния для прогнозирования способности к стеклообразованию (аморфизации) сплавов.

## ВЫВОДЫ

Установленный критерий позволяет: дать объяснение существующим аномалиям физико-механических свойств сплавов с компонентом-полупроводником, а также прогнозировать последние по виду диаграмм фазового равновесия; использовать равновесные фазовые диаграммы для оценки склонности быстроохлажденных сплавов к стеклообразованию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шахназаров К.Ю. Закономерности связи аномалий физико-механических свойств цветных сплавов с диаграммами фазового равновесия // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 53–64. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-53-64.
- Михайлин Н.Ю., Шамшур Д.В., Парфеньев Р.В., Денисов Д.В. Аномальная температурная зависимость намагниченности  $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  в сверхпроводящем состоянии // ПОЛУПРОВОДНИКИ – 2019: тезисы докладов XIV конференции по физике полупроводников. М.: Перо, 2019. С. 346. DOI: 10.34077/Semicond2019-346.
- Скитовский Ю.П. Изменение электрических свойств границы раздела «металл-полупроводник» под действием ионного облучения // Вестник Югорского государственного университета. 2018. № 4. С. 7–22. DOI: 10.17816/byusu2018047-22.
- Сенько С.Ф., Зеленский В.А. Оценка топографических дефектов полупроводниковых кремниевых структур // Приборы и методы измерений. 2018. Т. 9. № 1. С. 74–84. DOI: 10.21122/2220-9506-2018-9-1-74-84.
- Степанов Н.П. Температурная зависимость электропроводности в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  // Ученые записки Забайкальского государственного университета. 2018. Т. 13. № 4. С. 127–132.
- Трахтенберг Л.И., Мельникова М.Я. Металл/полупроводник содержащие нанокompозиты. М.: Техносфера, 2016. 624 с.
- Кировская И.А., Миронова Е.В., Косарев Б.А., Нор П.Е., Букашкина Т.Л. Объемные и поверхностные свойства полупроводников системы ZNTE-ZNS // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1542–1547.
- Бажин В.Ю., Александрова Т.А., Котова Е.Л., Суслов А.П. Современный взгляд на аномалии в группах металлов Периодической системы Д.И. Менделеева // Записки Горного Института. 2019. Т. 239. С. 520–527. DOI: 10.31897/pmi.2019.5.520.
- Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
- Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В., Зверев Г.А., Бузник В.М. Строение и кристаллизация стекол в системе  $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$  // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1373–1378.
- Столянков Ю.В., Алексашин В.М., Антюфеева Н.В. К вопросу об оценке склонности металлических систем к стеклообразованию // Труды ВИАМ. 2015. № 7. С. 48–55.
- Yue X., Inove A., Liu C.-T., Fan C. The development of structure model in metallic glasses // Materials Research. 2017. Vol. 20. № 2. P. 326–338.
- Song X.J., Cui H.-Z., Cao L.-L. Microstructure and evolution of composites prepared synthetically // Transactions Nonferrous Metals Society of China. 2016. Vol. 26. № 7. P. 1878–1884.
- Gleiter H. The way from today's materials to new kinds of amorphous solids: nano-glasses // Proceedings of the Indian National Science Academy. 2014. Vol. 80. № 1. P. 55–75.
- Дембовский С.А., Чечеткина Е.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 277 с.
- Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькоге-нидных системах: двойные и тройные системы. М.: Наука, 1984. 174 с.
- Вол А.Я. Строение и свойства двойных металлических систем. В 4-х т. Т. 1: Физико-химические свойства элементов: системы азота, актиния, алюминия, америция, бария, бериллия, бора. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. 756 с.
- Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 624 с.
- Кекуа М.Г., Хуцишвили Э.В. Твердые растворы полупроводниковой системы германий-кремний. Тбилиси: Мецниереба, 1985. 175 с.
- Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
- Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. 3-е изд., испр. и доп. М.: Высшая школа, 1982. 528 с.

## REFERENCES

- Shakhnazarov K.Yu. The regularities of the relationship between the anomalies of physicomachanical properties of nonferrous alloys and phase equilibrium diagrams. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 53–64. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-53-64.
- Mikhaylin N.Yu., Shamshur D.V., Parfenev R.V., Denisov D.V. Anomalous temperature dependence of magnetization strength  $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  in the superconductive state. *POLUPROVODNIKI – 2019: tezisy dokladov XIV konferentsii po fizike poluprovodnikov*. Moscow, Pero Publ., 2019, pp. 346–347. DOI: 10.34077/Semicond2019-346.
- Skitovskiy Yu.P. Change of electric properties of the border of the “metal-semiconductor” section under the effect of ion irradiation. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2018, no. 4, pp. 7–22. DOI: 10.17816/byusu2018047-22.
- Senko S.F., Zelenskiy V.A. Estimation of topographic defects dimensions of semiconductor silicon structures. *Pribory i metody izmereniy*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 74–84. DOI: 10.21122/2220-9506-2018-9-1-74-84.
- Stepanov N.P. Temperature dependence of electrical conductivity in crystals  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ . *Uchenye*

- zapiski Zabaykalskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2018, vol. 13, no. 4, pp. 127–132.
6. Trakhtenberg L.I., Melnikova M.Ya. *Metall/poluprovodnik soderzhashchie nanokompozity* [Metal/semiconductor-containing nano-composites]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2016. 624 p.
  7. Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Kosarev B.A., Nor P.E., Bukashkina T.L. Bulk and surface properties of ZnTe–ZNS system semiconductors. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, no. 10, pp. 2029–2034.
  8. Bazhin V.Yu., Aleksandrova T.A., Kotova E.L., Suslov A.P. A modern view of anomalies in the metal groups of the periodic system of D.I. Mendeleev. *Zapiski Gornogo Instituta*, 2019, vol. 239, pp. 520–527. DOI: 10.31897/pmi.2019.5.520.
  9. Zakharov A.M. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i troynykh sistem* [State diagrams of binary and ternary systems]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 240 p.
  10. Ignateva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Zverev G.A., Buznik V.M. Structure and crystallization of glasses in the MNNBOF5–BAF2–INF3 system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, vol. 63, no. 11, pp. 1389–1394.
  11. Stolyankov Yu.V., Aleksashin V.M., Antyufeeva N.V. On the question of glass-forming ability tendency evaluation (review). *Trudy VIAM*, 2015, no. 7, pp. 48–55.
  12. Yue X., Inove A., Liu C.-T., Fan C. The development of structure model in metallic glasses. *Materials Research*, 2017, vol. 20, no. 2, pp. 326–338.
  13. Song X.J., Cui H.-Z., Cao L.-L. Microstructure and evolution of composites prepared synthetics. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 2016, vol. 26, no. 7, pp. 1878–1884.
  14. Gleiter H. The way from today's materials to new kinds of amorphous solids: nano-glasses. *Proceedings of the Indian National Science Academy*, 2014, vol. 80, no. 1, pp. 55–75.
  15. Dembovskiy S.A., Chechetkina E.A. *Stekloobrazovanie* [Glass formation]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 277 p.
  16. Vinogradova G.Z. *Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v khalkoge-nidnykh sistemakh: dvoynye i troynye sistemy* [Glass-formation and phase equilibriums in chalcogenide systems: binary and ternary systems]. Moscow, Nauka Publ., 1984. 174 p.
  17. Vol A.Ya. *Stroenie i svoystva dvoynykh metallicheskiykh sistem. Fiziko-khimicheskie svoystva elementov: sistemy azota, aktiniya, alyuminiya, ameritsiya, bariya, berilliya, bora* [The structure and properties of binary metal systems. Physical and chemical properties of elements: the nitrogen, actinium, aluminum, americium, barium, beryllium, and boron systems]. Moscow, Gosudarstvennoe izdatelstvo fiziko-matematicheskoy literatury Publ., 1959. Vol. 1, 756 p.
  18. Shank F.A. *Struktury dvoynykh splavov* [Two-component alloy structure]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973. 624 p.
  19. Kekua M.G., Khutsishvili E.V. *Tverdye rastvory poluprovodnikovoy sistemy germaniy-kremniy* [Germanium-Silicon Semiconductor Solid Solutions]. Tbilisi, Metsniereba Publ., 1985. 175 p.
  20. Abrikosov N.Kh. *Poluprovodnikovye khalkogenidy i splavy na ikh osnove* [Semiconducting chalcogenides and alloys based on them]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 220 p.
  21. Ormont B.F. *Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu i kristalokhimiyu poluprovodnikov* [Introduction to physical chemistry and crystal chemistry of semiconductors]. 3rd izd., ispr. i dop. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1982. 528 p.

## The relationship between the anomalies of the properties of alloys with a semiconductor component and special features of glass formation and state diagrams

© 2020

**Karen Yu. Shakhnazarov**\*<sup>1,3</sup>, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair of Materials Science and Artsy Products Technology

**Andrey V. Mikhailov**<sup>1,4</sup>, postgraduate student of Chair of Materials Science and Artsy Products Technology**Dmitry V. Tzykanov**<sup>2</sup>, 1<sup>st</sup> category engineer<sup>1</sup>Saint-Petersburg Mining University, Saint Petersburg (Russia)<sup>2</sup>NRC “Kurchatov Institute” – CRISM “Prometey”, Saint Petersburg (Russia)

**Abstract:** The analysis of literature data on the properties of alloys with a semiconductor component shows a significant number of anomalies of physical and mechanical properties left without a comment of the researchers of these alloys. Based on the anomalies in the properties of twelve alloys (Ge–Si, InAs–GaP, GaSb–GaAs, HgTe–CdTe, GaSe–GaS, InSb–AlSb, PbSe–GeTe, Zn–Ge, Ti–Ge, Ge–Tl, ZnTe–HgTe, P–As), the paper attempts to identify a regularity that allows associating these anomalies with state diagrams. For the first time, the authors introduce the concept of phase diagram as a concentration dependence of qualitative changes in crystallization intervals, which allows associating phase diagram with the extremes of physical and mechanical properties of industrially used alloys with a semiconductor component that cannot be explained by the peculiarities of phase composition or structure. The second part of the paper deals with the special aspects of glass formation (amorphization) of multicomponent alloys. Modern literature expresses mutually exclusive judgments about the possibility of using phase equilibrium diagrams to predict the ability to glass-formation, which is well-founded and is probably associated with the absence of a general theory of glass formation. Nevertheless, the analysis of literature data on SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O, Ge–S, GeSe–Se, S–Se alloys shows that the glass formation (amorphization) boundaries are associated with phase diagrams. Based on the identified criterion, the paper shows the possibility of using equilibrium state diagrams built for slow-cooled alloys to predict the glass-forming ability of (fast-cooled) alloys.

**Keywords:** crystallization interval;  $\Delta LS$ ;  $Q\Delta LS$ ; liquidus; solidus; glass formation; state diagrams.

**For citation:** Shakhnazarov K.Yu., Mikhailov A.V., Tzykanov D.V. The relationship between the anomalies of the properties of alloys with a semiconductor component and special features of glass formation and state diagrams. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 4, pp. 67–77. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-4-67-77.