

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ge-As-Bi

Е. Ю. Проскурина, Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 05.09.2018 г.

**Аннотация.** Одним из актуальных направлений науки и техники является создание новых полупроводниковых материалов. В связи с широким диапазоном полезных свойств полупроводниковых соединений  $A^{IV}B^V$  (где  $A^{IV}$  – Si, Ge;  $B^V$  – As, P), в частности GeAs, возникает интерес к изучению трехкомпонентных систем  $A^{IV}-B^V-C^IV$  и  $A^{IV}-B^V-C^{IV}$ , что связано с возможностью варьирования функциональных свойств материалов при введении в систему легирующего компонента. Наличие летучих компонентов создает трудности при синтезе этих соединений, поэтому предпринимаются попытки получения сплавов в присутствии индифферентного растворителя. При исследовании тройной системы германий-мышьяк-олово было показано, что характер фазовых равновесий в этой системе достаточно сложен: в ней реализуются четыре невариантных перитектических равновесия  $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ ,  $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ ,  $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$  и  $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$ . Установлено, что в процессе легирования арсенида германия оловом возможно формирование побочной фазы  $Sn_4As_3$ . Поэтому использование олова в качестве такого растворителя сопряжено с определенными трудностями. В качестве индифферентного растворителя может быть использован висмут, однако в литературе отсутствуют сведения о трехкомпонентных фазовых диаграммах Ge-As(P)-Bi. В настоящей работе был проанализирован характер фазовых равновесий в тройной системе Ge-As-Bi. Установлено, что политермические сечения Bi-GeAs<sub>2</sub> и Bi-GeAs не являются квазибинарными. По данным рентгенофазового и дифференциального термического анализа построены диаграммы состояния политермических сечений Bi-GeAs<sub>2-x</sub> и Bi-GeAs<sub>1-y</sub>, наличие температурных горизонталей на T-x диаграммах разрезов соответствует протеканию в тройной системе Ge-As-Bi четырехфазных превращений: перитектического  $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + Bi$  (548 K) и эвтектического  $L \leftrightarrow GeAs + Bi + Ge$  (542 K). Эти процессы в тройной системе осуществляются в области концентраций с большим содержанием висмута.

**Ключевые слова:** арсенид германия, легирование, фазовая диаграмма, тройная система.

В последнее время большое количество экспериментальных и теоретических исследований были посвящены изучению физических свойств фосфидов и арсенидов германия [1-12]. Наличие летучих компонентов создает определенные трудности при синтезе этих соединений, поэтому предпринимаются попытки получения сплавов в присутствии индифферентного растворителя. При исследовании тройной системы германий-мышьяк-олово [13-18], было показано, что характер фазовых равновесий в этой системе достаточно сложен и в процессе легирования арсенида германия оловом возможно формирование  $Sn_4As_3$  в качестве побочной фазы. В качестве индифферентного растворителя может быть также использован висмут, однако в литературе отсутствуют сведения о трехкомпонентных фазовых диаграммах Ge-As(P)-Bi, что обуславливает актуальность их исследования.

© Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Сушкова Т. П., 2018

Цель настоящей работы состояла в анализе характера фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Ge-As-Bi, а также в экспериментальном исследовании политермических сечений Bi-GeAs и Bi-GeAs<sub>2</sub> методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа и построении их T-x диаграмм.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Трехкомпонентные сплавы, составы которых соответствуют политермическим сечениям Bi-GeAs и Bi-GeAs<sub>2</sub>, готовили из висмута марки Ви-0000, поликристаллического зонноочищенного германия ГОСТ 16154-80 и мышьяка ОСЧ-9-5, очищенного вакуумной сублимацией. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  г. Синтез проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-4}$  гПа. Температуру контролировали хромель-

алюмелевой термопарой, в качестве измерительного прибора использовали контактный термометр ТК-5.11. Сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 200 ч при температуре 493 К.

Исследование полученных образцов проводили на установке ДТА с программируемым нагревом печи, используя ПИД-регуляторы ОВЕН ТРМ-151 и ТРМ-202. Сигнал, полученный с предварительно отградуированных хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала  $\pm 2$  К.

Фазовый анализ осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X'TRA в геометрии  $\Theta$ - $\Theta$  с фокусировкой по Бреггу-Брентано. В качестве источника использовали  $\text{Cu K}\alpha$  излучение, шаг съемки  $0,04^\circ$ , время выдержки 3 секунды. Для расшифровки полученных дифрактограмм использовали базу данных ICDD PDF2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку в системе Ge-As существуют две промежуточные фазы (моно- и диарсенид германия) [12, 19], а германий с висмутом и мышьяк с висмутом образуют системы эвтектического типа с точкой эвтектики, близкой по составу и температуре к чистому висмуту [20, 21], в тройной системе Ge-As-Bi возможно присутствие пяти твердых фаз. Триангуляцию тройной системы Ge-As-Bi можно осуществить с помощью сечений, проходящих через фигуративные точки конгруэнтно плавящихся фаз –  $\text{GeAs}_2$  и GeAs и индивидуального компонента – висмута. В случае квазибинарного характера разрезов Bi-GeAs и Bi-GeAs<sub>2</sub> фазовая диаграмма системы Ge-As-Bi будет разбита на три простые

тройные диаграммы Bi-GeAs<sub>2</sub>-As, Bi-GeAs-GeAs<sub>2</sub> и Bi-Ge-GeAs. На каждом квазибинарном разрезе должна быть перевальная (седловинная) эвтектическая точка, а в каждой простой тройной системе – точка тройной эвтектики.

Исследование методом дифференциального термического анализа позволило зафиксировать для сплавов политермического разреза Bi-GeAs<sub>2</sub> два эндотермических эффекта, причем первый реализовался при одной и той же температуре – 548 К (рис. 1). Обращает на себя внимание тот факт, что температура такого неинвариантного равновесия выше точки плавления чистого висмута (545 К), что свидетельствует о его перитектическом характере.

Изучение сплавов, принадлежащих разрезу Bi-GeAs<sub>2</sub>, методом рентгенофазового анализа позволило установить, что для всех образцов в твердом состоянии обнаруживается присутствие трех фаз: висмут, моно- и диарсенид германия. Это можно объяснить тем, что при получении образцов вследствие высокого давления пара мышьяка их состав отвечал большему содержанию германия. На рис. 2 представлены результаты рентгенографического исследования сплавов. С ростом концентрации диарсенида германия увеличивается интенсивность рефлексов, отвечающих наличию этой фазы, в то время как высота пиков, соответствующих висмуту, убывает.

Сплавы разреза Bi-GeAs были также изучены методом дифференциального термического анализа. На термограммах образцов (рис. 3) фиксировались два эндотермических эффекта, причем низкотемпературный эффект наблюдался у всех образцов при одной и той же температуре 542 К, что ниже температуры плавления висмута.

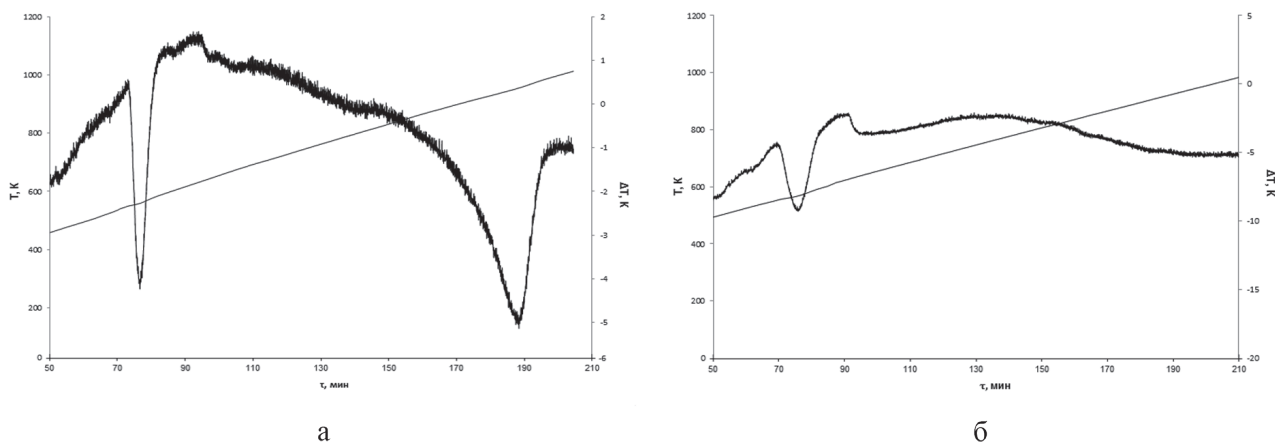


Рис. 1. Термограммы сплавов политермического разреза Bi-GeAs<sub>2-x</sub>: а – Bi<sub>0,3</sub>(GeAs<sub>2-x</sub>)<sub>0,7</sub>; б – Bi<sub>0,8</sub>(GeAs<sub>2-x</sub>)<sub>0,2</sub>

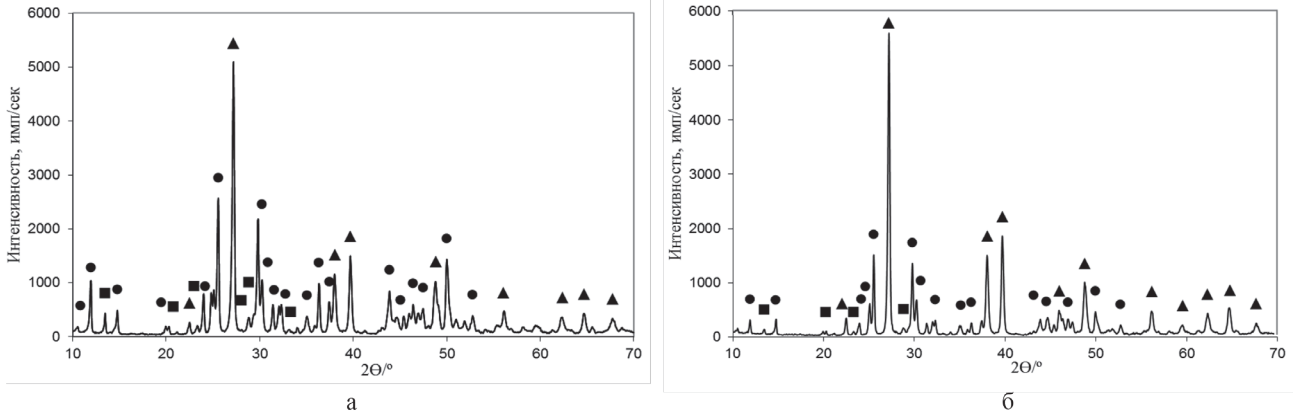


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов политермического разреза Bi-GeAs<sub>2-x</sub>: а - Bi<sub>0,3</sub>(GeAs<sub>2-x</sub>)<sub>0,7</sub>; б - Bi<sub>0,8</sub>(GeAs<sub>2-x</sub>)<sub>0,2</sub>: ▲ – Bi; ● – GeAs<sub>2</sub>; ■ – GeAs

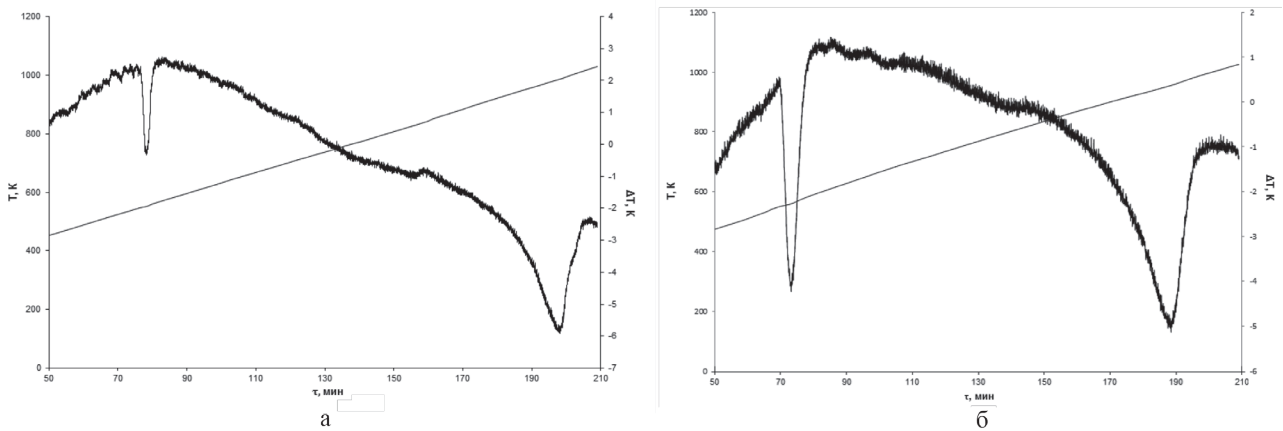


Рис. 3. Термограммы сплавов политермического разреза Bi-GeAs<sub>1-y</sub>: а - Bi<sub>0,1</sub>(GeAs<sub>1-y</sub>)<sub>0,9</sub>; б - Bi<sub>0,9</sub>(GeAs<sub>1-y</sub>)<sub>0,1</sub>

Для правильной интерпретации результатов дифференциального термического анализа и построения на основе этих данных фазовых диаграмм разрезов, необходимо проанализировать фазовые равновесия в тройной системе Ge-As-Bi (рис. 4). Наличие горизонтального участка на Т-х диаграмме разреза Bi-GeAs<sub>2-x</sub> (первый эффект на термограммах) соответствует инвариантному четырехфазному равновесию в тройной системе. Согласно данным рентгенофазового анализа в этой области составов присутствует три твердые фазы: моноарсенид германия, диарсенид германия и висмут. Исходя из этого, можно предположить наличие в системе перитектического равновесия  $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + Bi$  (точка U<sub>2</sub> на рис. 4).

Поскольку равновесие перитектическое, то точка четырехфазного равновесия должна находиться за пределами треугольника Bi-GeAs-GeAs<sub>2</sub> (рис. 4), из чего следует вывод, что второй разрез Bi-GeAs не может быть квазибинарным. Для сплавов политермического сечения Bi-GeAs процесс кристаллизации должен также заканчиваться в т. U<sub>2</sub>. Однако данные рентгено-фазового анализа сплавов исследуемого разреза (рис. 5)

свидетельствуют о присутствии в образцах германия (вследствие высокого давления пара мышьяка состав образцов смещается в сторону большего содержания германия). Для таких сплавов кристаллизация не заканчивается в т. U<sub>2</sub>, остается неизрасходованный расплав, состав которого да-

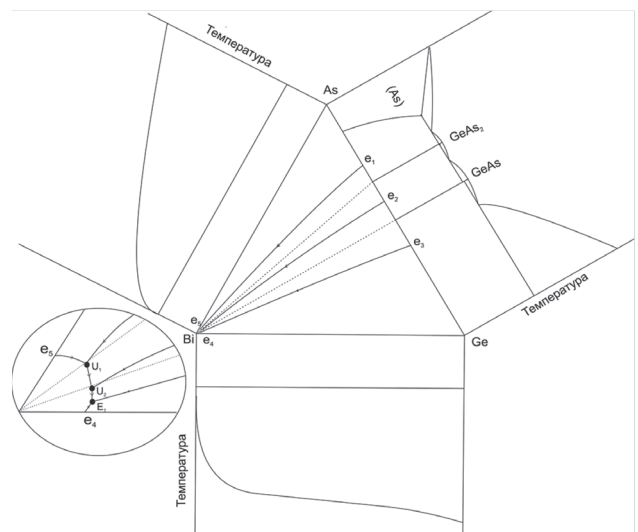


Рис. 4. Схема фазовых равновесий в системе Ge-As-Bi

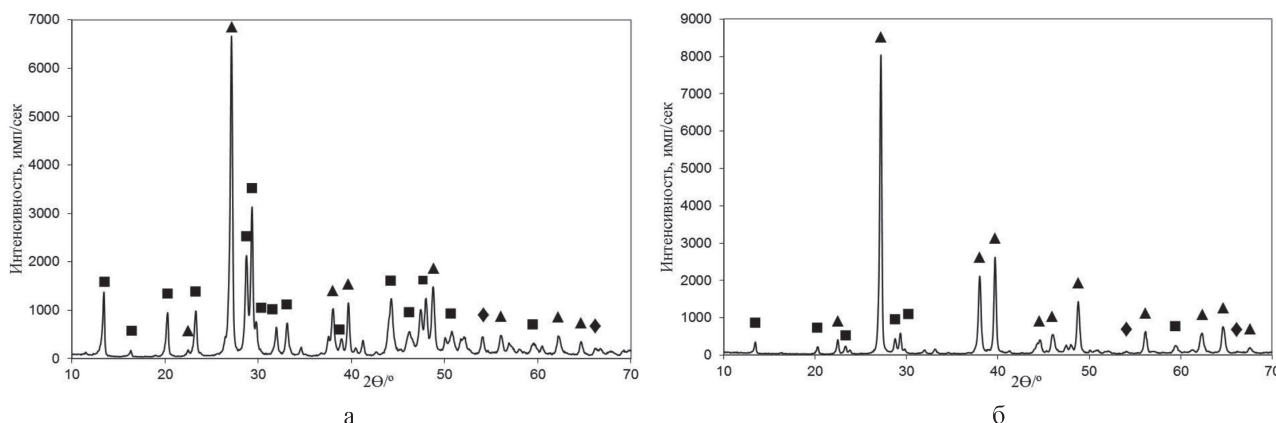


Рис. 5. Дифрактограммы сплавов политермического разреза Bi–GeAs<sub>1-y</sub>: а – Bi<sub>0,3</sub>(GeAs<sub>1-y</sub>)<sub>0,7</sub>; б – Bi<sub>0,8</sub>(GeAs<sub>1-y</sub>)<sub>0,2</sub>: ▲ – Bi; ◆ – Ge; ■ – GeAs.

лее меняется вдоль кривой U<sub>2</sub>E<sub>1</sub> и процесс заканчивается совместным выделением германия, моноарсенида германия и висмута. Таким образом, результаты дифференциального термического и рентгенофазового анализа сплавов сечения Bi–GeAs<sub>1-y</sub> можно сопоставить с существованием в тройной системе Ge–As–Bi эвтектического четырехфазного превращения L ↔ GeAs + Bi + Ge. По нашим данным температура эвтектического процесса составляет 542 К.

Для построения диаграмм состояния политермических разрезов Bi–GeAs<sub>2-x</sub> и Bi–GeAs<sub>1-y</sub> необходимо представить пути кристаллизации исследуемых сплавов (рис. 6).

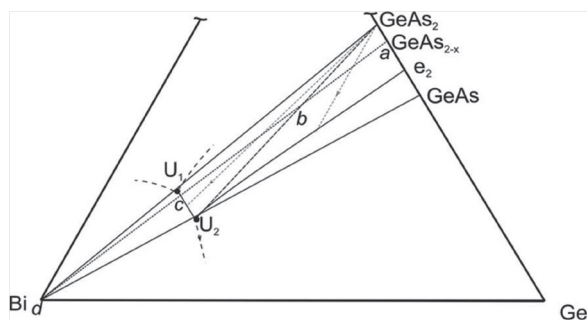


Рис. 6. Пути кристаллизации сплавов политермического сечения Bi–GeAs<sub>2-x</sub>

Большая часть составов разреза Bi–GeAs<sub>2-x</sub> находится в области первичной кристаллизации диарсенида германия. Для сплавов, составы которых отвечают концентрационной области ab политермического разреза, вторичная кристаллизация связана с линией трехфазного равновесия e<sub>2</sub>U<sub>2</sub>, вдоль которой осуществляется процесс L ↔ GeAs + GeAs<sub>2</sub>. Он заканчивается в т. U<sub>2</sub>, где осуществляется невариантное равновесие L + GeAs<sub>2</sub> ↔ GeAs + Bi (548 К).

Сплавы концентрационного отрезка bc характеризуются следующей последовательностью

процессов первичной, вторичной и третичной кристаллизации:

1. L ↔ GeAs<sub>2</sub> – поле первичной кристаллизации диарсенида германия;
2. L ↔ GeAs<sub>2</sub> + Bi – кривая U<sub>1</sub>U<sub>2</sub>
3. L + GeAs<sub>2</sub> ↔ GeAs + Bi – точка четырехфазного превращения U<sub>2</sub>.

Фигуративные точки отрезка cd при первичной кристаллизации висмута попадают на кривую U<sub>1</sub>U<sub>2</sub> и лишь затем – в т. U<sub>2</sub>, следовательно, последовательность процессов будет следующая: L ↔ Bi; L ↔ GeAs<sub>2</sub> + Bi; L + GeAs<sub>2</sub> ↔ GeAs + Bi.

Представленные рассуждения позволяют интерпретировать данные дифференциального термического анализа и построить T-x диаграмму политермических сечений. Поскольку все четырехфазные процессы в тройной системе осуществляются в области концентраций с большим содержанием висмута, экспериментально удалось зафиксировать только температуры, соответствующие первому эндоэффекту и ликвидусу. На рис.7 представлены схематический вид фазовой диаграммы сечения Bi–GeAs<sub>2-x</sub> и экспериментально полученная T-x диаграмма.

Сплавы, составы которых отвечают концентрационной области ef политермического разреза Bi–GeAs<sub>1-y</sub>, лежат в области первичной кристаллизации моноарсенида германия L ↔ GeAs (рис. 8). Вторичная их кристаллизация связана с линией трехфазного равновесия e<sub>3</sub>E<sub>1</sub>, вдоль которой осуществляется процесс L ↔ Ge + GeAs. Он заканчивается в т. E<sub>1</sub>, где осуществляется невариантное равновесие L ↔ GeAs + Bi + Ge. Поскольку т. E<sub>1</sub> лежит внутри треугольника, соединяющего фигуративные точки твердых фаз, очевиден эвтектический характер процесса. Согласно нашим данным температура невариантного превращения составляет 542 К.

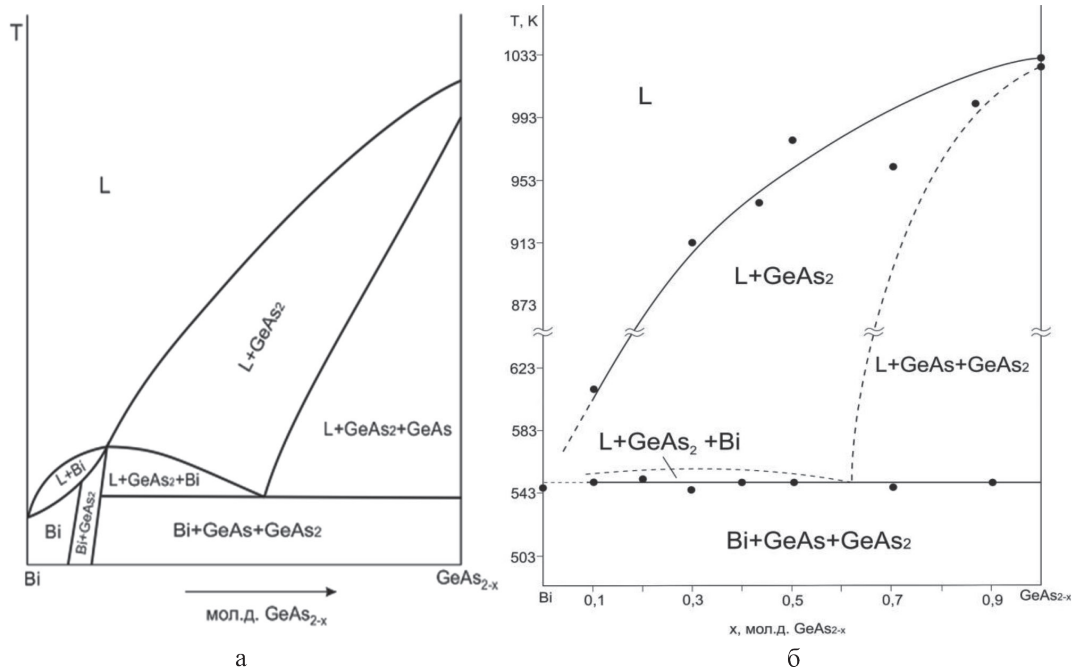


Рис. 7. Схема (а) и экспериментальная Т-х диаграмма разреза Bi–GeAs<sub>2-x</sub> (б)

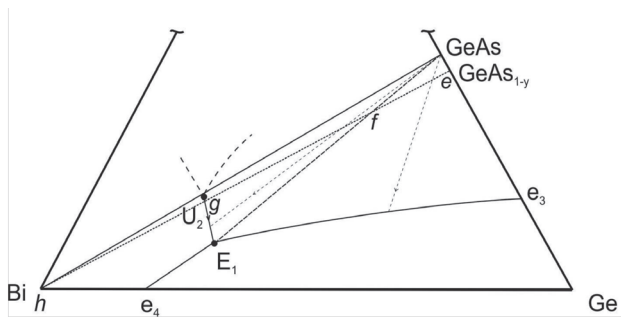


Рис. 8. Пути кристаллизации сплавов политермического сечения Bi–GeAs<sub>1-y</sub>

Для концентрационного отрезка fg характерно следующее: после первичной кристаллизации мо-

ноарсида германия  $L \leftrightarrow GeAs$  фигуративная точка попадает на линию трехфазного равновесия  $U_2E_1$ , а значит, из расплава будут одновременно кристаллизоваться две твердые фазы:  $L \leftrightarrow GeAs + Bi$ . Процесс закончится в т.  $E_1$   $L \leftrightarrow GeAs + Bi + Ge$ .

Для составов, принадлежащих отрезку gh, после первичной кристаллизации висмута  $L \leftrightarrow Bi$  протекают аналогичные описанным выше процессы вторичной и третичной кристаллизации (вдоль кривой  $U_2E_1$  и в точке  $E_1$ , соответственно).

На рис. 9 представлены схема и экспериментально полученная Т-х диаграмма разреза Bi–GeAs<sub>1-y</sub>.

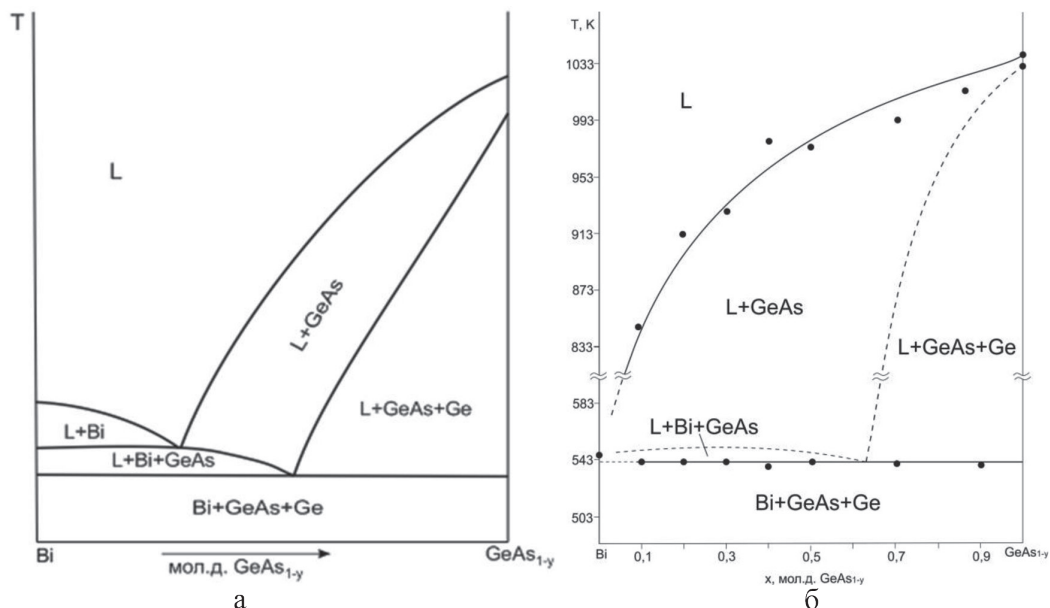


Рис. 9. Схема (а) и экспериментальная Т-х диаграмма разреза Bi–GeAs<sub>1-y</sub> (б)

Таким образом, сравнивая вид политермических сечений Sn–GeAs [13] и Bi–GeAs<sub>1-y</sub>, можно сделать вывод, что уже небольшие добавки олова существенно смягчают условия получения арсенида германия, однако возможность появления побочной фазы Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub>, делает олово менее привлекательным растворителем по сравнению с висмутом, который практически во всем интервале концентраций проявляет себя как индифферентный растворитель. Однако, для снижения температуры синтеза сплавов, как видно по кривой ликвидуса на Т-х диаграмме (рис. 9, б), необходимы большие добавки висмута.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным рентгенофазового и дифференциального термического анализа построены диаграммы состояний политермических разрезов Bi–GeAs<sub>2-x</sub> и Bi–GeAs<sub>1-y</sub>. Установлено наличие в тройной системе эвтектического  $L \leftrightarrow GeAs + Bi + Ge$  и перитектического  $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + Bi$  четырехфазных превращений, осуществляемых при температуре 542 К и 548 К, соответственно. Политермические сечения Bi–GeAs<sub>2</sub> и Bi–GeAs не являются квазибинарными. Четырехфазные процессы в тройной системе осуществляются в области концентраций с большим содержанием висмута.

*Рентгенофазовый анализ проведен на оборудовании ЦКПНО ВГУ*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mortazavi B., Rabczuk T. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. Vol. 103, pp. 273-278. DOI: 10.1016/j.physe.2018.06.011
2. Barreteau C., Michon B., Besnard C., Giannini E. // *Journal of Crystal Growth*. 2016. Vol. 443, pp. 75-80. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019
3. Shojaei F., Kang H. S. // *The Journal of Physical Chemistry*. 2016. Vol. 120, pp. 23842-23850. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07903
4. Zhou L., Guo Y., Zhao J. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. Vol. 95, pp. 149-153. DOI: 10.1016/j.physe.2017.08.016
5. Cheng A. Q., He Z., Zhao J., Zeng H., Chen R. S. // *ACS applied materials & interfaces*. 2018. DOI: 10.1021/acsami.7b17560

*Воронежский государственный университет  
Проскурина Е. Ю., к.х.н., ассистент кафедры  
общей и неорганической химии  
Тел.: +7 (473) 220-86-10  
E-mail: helko7@yandex.ru*

6. Wang F. Q., Guo Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29, pp. 9300-9307. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03279
7. Zhao T., Sun Y., Shuai Z., Wang, D. // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29, pp. 6261-6268. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01343
8. Zou D. F., Yu C. B., Li Y. H., Ou Y. // *Chinese Physics Letters*. 2017. Vol. 34, pp. 117-202.
9. Shojaei F., Hahn J. R., Kang H. S. // *Journal of Materials Chemistry*. 2017. Vol. 5, pp. 22146-22155. DOI: 10.1039/C7TA07107H
10. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. // *J. Solid State Chem*. 2015. Vol. 224, pp. 62-70. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.04.021
11. Kathleen L., Kamali S., Ericsson T., Bellard M., Kovnir K. // *Chem. Mater*. 2016. Vol. 28, pp. 2776-2785. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00567
12. Гончаров Е.Г. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия. Воронеж, изд. ВГУ, 1989, 208 с.
13. Semenova G., Proskurina E., Sushkova T., Semenov V. // *Acta Chimica Slovenica*. 2018. Vol. 65, pp. 2776-2785. DOI: 10.17344/acsi.2018.4333
14. Проскурина Е.Ю., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т.18. № 2. С. 241-247
15. Семенова Г.В., Сушкова Т. П., Проскурина Е. Ю. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2015. № 1. С. 49-53
16. Проскурина Е.Ю., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. // *XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов, 27 июня-1 июля 2016 г., Воронеж, 2016, с. 195-196.*
17. Семенова Г.В., Кононова Е.Ю., Сушкова Т.П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т.15. № 3. С. 345-351
18. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 59, pp. 1510-1513. DOI: 10.1134/S0036023614120225
19. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1985. Vol. 6, pp. 250-254.
20. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7, pp. 535-539.
21. Geach G.A., Jeffrey R.A. // *Minerals Metals Materials Soc*. 1953. Vol. 5, pp. 1084.

*Voronezh State University;  
Proskurina E. U., PhD (Chemistry), assistant  
Professor, Dept. of general and inorganic chemistry  
Ph.: +7 (473) 220-86-10  
E-mail: helko7@yandex.ru*

Семенова Г. В., д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии  
Тел.: +7 (473) 220-86-10  
E-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova G. V., PhD., DSci., Full Professor,  
Department of general and inorganic chemistry  
Ph.: +7 (473) 220-86-10  
E-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Т. П., к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии  
Тел.: +7 (473) 220-86-10  
E-mail: sushtp@yandex.ru

Sushkova T. P., PhD (Chemistry), Associate Professor, Dept. of general and inorganic chemistry  
Ph.: +7 (473) 220-86-10  
E-mail: sushtp@yandex.ru

## PHASE EQUILIBRIUM IN THE Ge-As-Bi SYSTEM

E. U. Proskurina, G. V. Semenova, T. P. Sushkova

Voronezh State University

**Abstract.** One of the relevant directions of science and technology is the creation of new semiconductor materials. Due to the wide range of useful properties of the semiconductor  $A^{IV}B^V$  compounds ( $A^{IV}$  – Si, Ge;  $B^V$  – As, P), in particular GeAs, there is a growing interest in studying the ternary  $A^{IV}$ – $B^V$ – $C^V$  and  $A^{IV}$ – $B^V$ – $C^{IV}$  systems. This interest is connected with a possibility of variation of the functional properties of materials with the introduction of the doped component into the system. The presence of volatile components creates difficulties in the synthesis of these compounds, so that the attempts to obtain alloys in the presence of an indifferent solvent are made. In the study of the ternary germanium-arsenic-tin system, it was shown that the nature of the phase equilibria in this system is quite complicated: four nonvariant peritectic equilibria  $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ ,  $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ ,  $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$  и  $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$  are realized in it. It was found that in the process of alloying arsenide of germanium with tin, the formation of an auxiliary phase of  $Sn_4As_3$  is possible. Therefore, the use of tin as such a solvent involves certain difficulties. On the other hand, bismuth can be used as an indifferent solvent, but there is no information in the literature on the three-component phase diagrams of Ge-As(P)-Bi. In this work the nature of phase equilibria of the Ge-As-Bi system has been analysed. It was established that polythermal sections of Bi-GeAs<sub>2</sub> and Bi-GeAs aren't quasi-binary. T-x diagrams of Bi-GeAs<sub>2-x</sub>, Bi-GeAs<sub>1-y</sub> polythermal sections were constructed using the results of X-ray powder diffraction and differential thermal analysis. The presence of temperature horizontals on T-x diagrams of sections corresponds to the existence the peritectic  $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + Bi$  (548 K) and eutectic invariant transformations:  $L \leftrightarrow GeAs + Bi + Ge$  (542 K) in the ternary Ge-As-Bi system. Four-phase equilibria in this system are carried out in the field of concentration with high content of bismuth.

**Keywords:** germanium arsenide, alloying, phase diagram, ternary system.

### REFERENCES

1. Mortazavi B., Rabczuk T., Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2018, Vol. 103, pp. 273-278. DOI: 10.1016/j.physe.2018.06.011
2. Barreteau C., Michon B., Besnard C., Giannini E., Journal of Crystal Growth, 2016, Vol. 443, pp. 75-80. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019
3. Shojaei F., Kang H. S., The Journal of Physical Chemistry, 2016, Vol. 120, pp. 23842-23850. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07903
4. Zhou L., Guo Y., Zhao J., Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2018, Vol. 95, pp. 149-153. DOI: 10.1016/j.physe.2017.08.016
5. Cheng A. Q., He Z., Zhao J., Zeng H., Chen R. S., ACS applied materials and interfaces, 2018. DOI: 10.1021/acsami.7b17560
6. Wang F. Q., Guo Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P., Chemistry of Materials, 2017, Vol. 29, pp. 9300-9307. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03279
7. Zhao T., Sun Y., Shuai Z., Wang D., Chemistry of Materials, 2017, Vol. 29, pp. 6261-6268. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01343
8. Zou D. F., Yu C. B., Li Y. H., Ou Y., Chinese Physics Letters, 2017, Vol. 34, pp. 117-202.
9. Shojaei F., Hahn J. R., Kang H. S., Journal of Materials Chemistry, 2017, Vol. 5, pp. 22146-22155. DOI: 10.1039/C7TA07107H

10. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K., *J. Solid State Chem.*, 2015, Vol. 224, pp. 62–70. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.04.021
11. Kathleen L., Kamali S., Ericsson T., Bellard M., Kovnir K., *Chem. Mater.* 2016, Vol. 28, pp. 2776–2785. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00567
12. Goncharov E. G. *Poluprovodnikovye fosfidy i arsenidy kremniya i germaniya*. Voronezh, izd. VGU, 1989, 208 p.
13. Semenova G., Proskurina E., Sushkova T., Semenov V., *Acta Chimica Slovenica*, 2018, Vol. 65, pp. 2776–2785. DOI: 10.17344/acsi.2018.4333
14. Proskurina E. Yu., Semenova G. V., Sushkova T. P., *Condensed Matter and Interphases*, 2016, T.18, No. 2, pp. 241-247.
15. Semenova G. V., Sushkova T. P., Proskurina E. Yu., *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2015, No. 1, pp. 49-53.
16. Proskurina E. Yu., Semenova G. V., Sushkova T. P., *XI Mezhdunarodnoe Kurnakovskoe soveshchanie po fiziko-khimicheskomu analizu: sbornik trudov, 27 june -1 july, 2016*, Voronezh, 2016, pp. 195-196.
17. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P., *Condensed Matter and Interphases*, 2013, T.15, № 3, pp. 345-351.
18. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, Vol. 59, № 12, pp. 1510–1513. DOI: 10.1134/S0036023614120225
19. Olesinski R. W., Abbaschian G. J., *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1985, Vol. 6, pp. 250–254.
20. Olesinski R. W., Abbaschian G. J., *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1986, Vol. 7, pp. 535–539.
21. Geach G.A., Jeffrey R.A., *Minerals Metals Materials Soc.*, 1953, Vol. 5, pp.1084.