

УДК 543.572.3/.427.34: 546./289/.814/.86/.24

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЧЕНИЯ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-GeSnSb}_4\text{Te}_8$
КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$**

Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б.

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, e-mail: ebikib@mail.ru, mehpareadigozeova@yahoo.com*

Впервые методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного анализа (МСА), а также измерением микротвердости и плотности в широком интервале концентраций изучены фазовые равновесия на разрезе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-GeSnSb}_4\text{Te}_8$ и построена ее диаграмма состояния. Было установлено, что он является частично квазибинарным разрезом эвтектического типа квазитройной системы $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$. Координаты эвтектической точки, полученные в разрезе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-GeSnSb}_4\text{Te}_8$ составляют 50 мол% $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) и 700 К. В исследуемом разрезе при комнатной температуре растворимость на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ доходит до 10 мол% $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Растворимость на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, практически не установлена. Монокристаллы твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ были выращены методом химических транспортных реакций. Установлено, что наилучший температурный режим для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ из газовой фазы находится в интервале температур $T_1(650)\text{-}T_2(550)$ К, концентрация J_2 5 мг/см², продолжительность опыта 72 ч. Изучены физические свойства сплавов из областей твердых растворов. Установлено, что сплавы $(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{1-x}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_x$ являются полупроводниками p-типа проводимости.

Ключевые слова: фазовые равновесия, химические транспортные реакции, разреза $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-GeSnSb}_4\text{Te}_8$, эвтектика, квазитройной системы

**THE STUDY OF THE CUT $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-GeSnSb}_4\text{Te}_8$
OF QUASI-TERNARY SYSTEM $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$**

Gurbanov H.R., Adygezalova M.B.

*Azerbaijan State University of Oil and Industry,
Baku, e-mail: ebikib@mail.ru, mehpareadigozeova@yahoo.com*

For the first time by the methods of differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD), microstructure analysis (MSA) and the measurement of micro-hardness and density in a wide range of concentrations, the phase equilibrium in the cut $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-GeSnSb}_4\text{Te}_8$ has been studied and its state diagram has been built. It has been found that it is partially quasi-binary cuts of eutectic type of quasi-ternary system of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$. The coordinates of the eutectic point obtained in the cut $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-GeSnSb}_4\text{Te}_8$ come to 50 mol% $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) and 700 K. In the investigated cut the solubility based on $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ reaches 10 mol% $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ at room temperature. The solubility based on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ has not been practically installed. The mono crystals of the solid solutions based on $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ have been grown by chemical transport reactions. The alloys $(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{1-x}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_x$ are semiconductors of p-type conductivity.

Keywords: phase equilibrium, chemical transport reactions, cut $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-GeSnSb}_4\text{Te}_8$, eutectic system, quasi-ternary

Основные положения теории термоэлектрического преобразования энергии с помощью полупроводников были сформулированы примерно пятьдесят лет тому назад Абрамом Федоровичем Иоффе и его ученикам в [5–7]. Монография [6] был раскритикована лишь спустя 5 лет. Предложенные советскими учеными в те годы теллуриды и селениды висмута остаются одними из лучших на сегодня термоэлектрических материалов.

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в создании термоэлектрических генераторов и охладителей, сформированных на базе различных полупроводниковых материалов *n*- и *p*-типа.

Лучшими объемными материалами для термоэлементов, работающими в низкотемпературной области (до 600 К), по-

прежнему считаются материалы на основе соединений висмута (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Sb_3) и их твердых растворов. Максимум добротности этих материалов достигает $(3\text{--}3,2) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$. Однако сегодня к термоэлектрическим материалам предъявляются новые требования, которые значительно превосходят указанные значения. Согласно сформулированным в США требованиям, добротность термоэлектрического материала при температурах, близких к комнатной, должна достигать значений $\sim 10 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (критерий Иоффе $zT = 3$). Для получения таких больших значений *z* осуществляется поиск новых перспективных полупроводниковых соединений и твердых растворов. Для массового использования термоэлементов очень важно найти существенно более дешевые материалы.

В настоящее время основными компонентами для массового производства термоэлектрических материалов являются твердые растворы на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . За счет слоистости кристаллической структуры этих веществ наблюдается четко выраженная анизотропия различных физико-химических свойств, исследование магнитной восприимчивости дает дополнительную возможность для изучения.

Полупроводниковые твердые растворы в системах со значительной растворимостью в твердой фазе традиционно являются предметом интенсивных исследований, поскольку для них характерно монотонное изменение многих свойств (например, ширины запрещенной зоны, параметра элементарной ячейки) что позволяет варьировать функциональные свойства материала, меняя состав.

Природа полупроводниковых твердых растворов имеет несколько аспектов: межатомное взаимодействие, упорядочение, локальная структура, энергетические спектры, исследование которых необходимо для понимания и контроля происходящих в материале электрофизических явлений. Среди всего круга проблем первостепенной задачей таких исследований является установление координаты области гомогенности твердого раствора на соответствующей фазовой диаграмме, определение составов фаз в равновесиях твердый раствор – расплав и твердый раствор – пар при заданной температуре, что необходимо для выбора условий выращивания кристаллов и пленок с заданными свойствами [1].

Исходя из вышеизложенного как научный, так и практический интерес представляло бы изучение химического взаимодействия между теллуридными соединениями. Эта значительно расширило бы круг полупроводниковых материалов и позволило получать состав с заданными физическими и электрофизическими свойствами.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия по разрезу $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$ квазитройной системы $\text{GeTe--Sb}_2\text{Te}_3\text{--SnTe}$, определение областей твердых растворов на основе исходных компонентов и изучение их некоторых электрофизических свойств.

Согласно [9] $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ плавится инконгруэнтно при 903 К и имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a = 4,20$; $c = 16,96$ Å, пространственная группа симметрии $P\bar{3}m1$ [8].

По данным [4] $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ плавится конгруэнтно при температуре 950 К

кристаллизуется в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 4,92$ Å, $b = 9,43$ Å, $c = 18,05$ Å пр.гр. P_{nm} $V = 837,44$ Å³. $Z = 2$.

Материалы и методы исследования

Сплавы системы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$ синтезировали в одностепенной вертикальной печи при 700–1100 К в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах с периодическим перемешиванием в жидком состоянии. Готовые образцы гомогенизировали при температуре 600 К в течение 240 ч. Термическое исследование показало, что в разрезе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$ протекает простое химическое взаимодействие.

Отожженные сплавы изучали методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа и измерением микротвердости и плотности.

ДТА проводили на приборе НТР-75, используя хромель-алюмелевые термопары. Скорость нагревания составляла 9 град/мин. Эталонном служил оксид алюминия.

РФА проводили на дифрактометре модели ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). МСА изучали под микроскопом МИМ-7 на предварительно приготовленных шлифах (травитель – хромовая смесь), а измерения микротвердости – на микротвердомере ПМТ-3. Плотность сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием, наполнителем служил толуол.

Результаты исследования и их обсуждение

На основании полученных результатов физико-химического анализа построена фазовая диаграмма разреза $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$, представленная на рисунке.

Как видно из рисунка разрез является частично квазибинарным разрезом квазитройной системы $\text{GeTe--Sb}_2\text{Te}_3\text{--SnTe}$. Квазибинарность нарушается вблизи соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, выше его температуры инконгруэнтного плавления. На фазовой диаграмме появляется поле $\text{ж} + \text{GeTe}$, а на микроструктуре образцов, охлажденных из расплава и содержащих более 80 мол% $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, присутствует третья фаза GeTe . После отжига при 600 К кристаллы GeTe исчезают. Ниже температуры разложения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в равновесии находятся исходные фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$. На дифрактограммах образцов сплавов, содержащих 0–97 мол% $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ и отожженных при 600 К, присутствуют рефлексы α (твердый раствор на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$) и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Растворимость на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ практически не установлена, а растворимость на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ составляет 10 мол%.

Результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов разреза $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$ представлены в табл. 1.

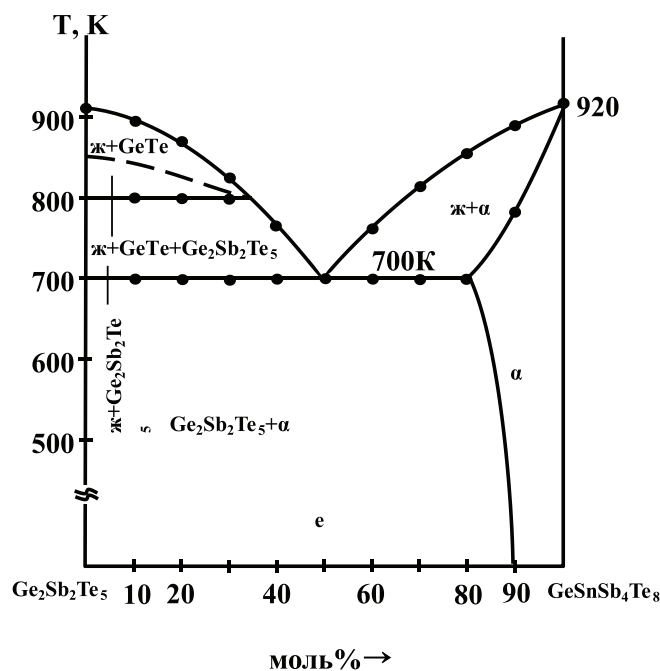


Диаграмма состояния сечения $Ge_2Sb_2Te_5-GeSnSb_4Te_8$

Таблица 1

Результаты ДТА, плотности и микротвердости сплавов разреза $Ge_2Sb_2Te_5-GeSnSb_4Te_8$

Состав, мол%		Термические эффекты нагрев, К	Микротвердость, мПа	Плотность, г/см ³	Фазовый состав
$Ge_2Sb_2Te_5$	$GeSnSb_4Te_8$				
100	0,0	903	750	6,44	однофазная
90	10	700, 800, 895	730	6,43	двухфазная
80	20	700, 800, 875	720	6,43	двухфазная
70	30	700, 800, 825	700	6,40	двухфазная
60	40	700, 770	680	6,38	двухфазная
50	50	эвтектика	эвтектика	6,36	двухфазная
40	60	700, 765	680	6,34	двухфазная
30	70	700, 815	660	6,32	двухфазная
20	80	700, 860	640	6,32	двухфазная
10	90	780, 890	620	6,35	однофазная
8	92	790, 895	620	6,37	однофазная
6	94	820, 905	615	6,37	однофазная
4	96	845, 910	605	6,38	однофазная
2	98	860, 915	600	6,38	однофазная
0,0	100	920	590	6,39	однофазная

История химической транспортной реакции (ХТР) начинается с 1852 г., когда немецкий ученый Бунзен предположил, что перенос Fe_2O_3 в вулканических газах происходит с помощью газообразного хлористого водорода. В бывшем СССР метод ХТР впервые был применен для очистки и выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений [2].

Современная электронная, космическая и ядерная техника широко используют материалы со свойствами, которыми могут

обладать только вещества, полученные осаждением из газовой фазы с участием химических транспортных реакций [2]. Потому что преимущество метода ХТР заключается в том, что он не требует сложной технологии, одновременно идет очистка и рост монокристаллов. Процесс синтеза, выращивания монокристаллов и очистка происходят при температуре намного ниже температуры плавления соответствующих веществ, что позволяет синтезировать или получать монокристаллы инконгруэнтных

плавящихся и тугоплавких соединений. Также метод ХТР позволяет получить монокристаллы отдельных высокотемпературных модификаций, которые невозможно получить другими известными методами.

Поэтому после уточнения химического взаимодействия между компонентами в разрезе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$ мы приступили к получению монокристаллов из области твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ из газовой фазы методом химических транспортных реакций.

Для этого готовили кварцевые ампулы, вакуумировали их до 0,133 Па и запаивали. Затем ампулу в вакуумированном состоянии помещали в горизонтальную двухсекционную печь. Постоянство температуры поддерживалось включением в электрическую схему лабораторных трансформаторов и стабилизаторов напряжения. Измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевой термопары.

концентрации исследован разрез $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$ и построены его Т-х диаграмма состояния.

2. Указано, что она является частично квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{GeTe--Sb}_2\text{Te}_3\text{--SnTe}$.

3. Установлено, что разрез эвтектического типа, координаты эвтектической точки соответствуют 50 мол% $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) и 700 К.

4. Растворимость на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ практически не установлена, а растворимость на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ составляет 10 мол%.

5. Монокристаллы твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ были выращены методом химических транспортных реакций (ХТР).

6. Изучены некоторые электрофизические свойства монокристаллов твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$, установлено, что сплавы из области твердых растворов обладают полупроводниковыми свойствами *p*-типа проводимости.

Таблица 2

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$

Состав монокристалла	Температурный режим		Носитель ~5 мг/см ³	Время, ч	Размер монокристаллов, мм ³
	T_1 , К	T_2 , К			
$(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,998}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0,002}$	550	650	J_2	72	$2 \times 7 \times 0,8$
$\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,996}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0,004}$	550	650	J_2	72	$2 \times 7 \times 0,8$
$(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,994}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0,006}$	550	650	J_2	72	$2 \times 7 \times 0,8$
$(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,992}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0,008}$	550	650	J_2	72	$2 \times 7 \times 0,8$

Для выбора оптимального температурного режима было приготовлено 10 ампул с веществами, которые погружали в печь для выращивания монокристаллов твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$.

Установлено, что наилучший температурный режим для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ из газовой фазы находится в интервале температур $T_2(650)\text{--}T_1(550)$ К, концентрация J_2 5 мг/см³, продолжительность опыта 72 ч (табл. 2).

Изучены некоторые электрофизические свойства монокристаллов твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ в температурном интервале 300–800 К. Установлено, что все они являются полупроводниками *p*-типа проводимости.

Выводы

1. Впервые комплексными физико-химическими методами в широком интервале

Список литературы

1. Вольхов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. О взаимодействии халькогенидов германия, олова и свинца в квазибинарных системах // Неорган. материалы. – 2006. – Т. 72. – № 6. – С. 662–671.
2. Гулиев Т.И. // Изв. вузов. Химия и хим.технология. – 1997. – Т. 40. – Вып. 5. – С. 3–11.
3. Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б. Новое четверное соединение $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ в квазитройной системе $\text{GeTe--Sb}_2\text{Te}_3\text{--SnTe}$ // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 6. – С. 14–18.
4. Гурбанов Г.Р. Диаграмма состояния системы $\text{GeSbBiTe}_4\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 66–68.
5. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.-Л.: АН СССР, 1956.
6. Иоффе А.Ф. Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников. – М.-Л.: АН СССР, 1950. – 51 с.
7. Иоффе А.Ф., Стилбанс Л.С., Иорданишвили Е.К., Ставицкая Т.С., Термоэлектрическое охлаждение. – М.-Л.: АН СССР, 1956. – 112 с.
8. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Кретова М.А., Флериаль Ж.Н. // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34. – № 3. – С. 294–301.
9. Скумс В.Ф., Валевский Б.Л., Пашко В.А. // ЖФХ. – 1985. – Т. 59. – № 9. – С. 2159–2162.