

УДК 546

НОВОЕ ЧЕТВЕРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$

Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б.

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

Впервые с помощью методов дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализа, а также измерением микротвердости и плотности изучен характер взаимодействия компонентов по разрезу $\text{GeSb}_2\text{Te}_4\text{-SnSb}_2\text{Te}_4$. Установлено, что разрез является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$. В разрезе найдено четверное соединение $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$, плавящееся конгруэнтно при 950 К. Четверное соединение $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ выделено в индивидуальном виде и по методу направленной кристаллизации получены его монокристаллы. Рентгеноструктурное исследование показало, что четверное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки $a = 4,92$, $b = 9,43$, $c = 18,05$ Å пр. г. P_{nmn} $V = 837,44$ Å³. $Z = 2$. Определена растворимость на основе обоих (GeSb_2Te_4 , SnSb_2Te_4) компонентов. Для GeSb_2Te_4 растворимость при комнатной температуре составляет 20 мол%, а для SnSb_2Te_4 15 мол%. Монокристаллы из области твердых растворов на основе обоих компонентов для физических измерений получали направленной кристаллизацией по методу Бриджмена. Установлено, что сплавы из области твердых растворов на основе GeSb_2Te_4 и SnSb_2Te_4 являются полупроводниками с р-типом проводимости.

Ключевые слова: квазитройной системы, фазовое равновесие, четверное соединение, диаграмма состояния, твердые растворы

THE NEW QUATERNARY COMPOUNDS $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ IN QUASITERNARY SYSTEM $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$

Gurbanov G.R., Adygezalova M.B.

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

For the first time using differential thermal methods rentgenofazogo and also microstructural analysis, and measurement of micro-hardness and density, the character of the interaction of components in the section $\text{GeSb}_2\text{Te}_4\text{-SnSb}_2\text{Te}_4$ has been studied. It has been defined that the cut is quasi-binary section of quasiternary system $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$. In the cut quaternary compound $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$, melting congruently at 950K has been found. Quaternary compounds $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ has been defined individually and as a method of directional solidification single crystals have been received. X-ray diffraction study showed that quadruple compound crystallizes in the orthorhombic system with lattice parameters $a = 4,92$, $b = 9,43$, $c = 18,05$ Å with space group, P_{nmn} $V = 837,44$ Å³. $Z = 2$. It has been determined on the solubility on the based of both (GeSb_2Te_4 , SnSb_2Te_4) components have been obtained. For GeSb_2Te_4 solubility at room temperature is 20 and 15 mole% SnSb_2Te_4 . Single crystals of the field of solid solutions based on two components for physical measurements have been obtained by the Bridgman directional solidification method. It has been found that the alloys of the area of the solid solutions based on $\text{GeSb}_2\text{Te}_4\text{-SnSb}_2\text{Te}_4$ are semiconductors with p-type conductivity.

Keywords: quasi ternary system, phase equilibrium, quaternary compounds, the phase diagram, solid solutions

Полупроводниковые материалы по праву занимают одно из ведущих мест в ряду важнейших материалов, определяющих уровень развития мировой цивилизации. Они составляют основу элементной базы современной электронной техники, без которой сегодня немыслим научно-технический прогресс. С развитием твердотельной электроники (и, прежде всего, микроэлектроники) связано успешное решение проблем крупномасштабной компьютеризации и информатизации создания современных систем связи и телевидения, эффективной передачи и преобразования электроэнергии, разнообразной бытовой, медицинской и специальной электронной аппаратуры. Большую роль эти материалы играют в решении задач развития экологически чистых

энергетики и холодильной техники, создания современных систем мониторинга загрязнений окружающей среды, а также высокочувствительной сенсорной техники широкого функционального назначения [8].

Характерной особенностью современного этапа развития электронной техники является вовлечение в сферу ее непосредственных материалов. Важнейшими из них являются разнообразные эффективные термоэлектрические и сенсорные материалы.

Термоэлектрическая эффективность материалов (ТЭМ) с электронной и дырочной проводимостью, используемых в термогенераторах, тем выше, чем выше коэффициент термоЭДС и электропроводность и чем ниже их теплопроводность. Теплопроводность материала (K_{tot}) в основном

складывается из ее электронной (K_{el}) и решеточной (K_{ph}) составляющих: $K_{tot} = K_{el} + K_{ph}$ [7]. Снижение решеточной теплопроводности является одним из эффективных способов повышения ТЭМ. В настоящее время активно развивается направление по поиску новых ТЭМ на основе тройных или четверных слоистых халькогенидов со сложными кристаллическими решетками и низкой решеточной теплопроводностью [12]. С этой точки зрения сплавы разрез $GeSb_2Te_4-SnSb_2Te_4$ квазитройной системы $GeTe-Sb_2Te_3-SnTe$ представляют интерес для получения новых среднетемпературных термоэлектрических материалов с низкой решеточной теплопроводностью.

Цель настоящей работы – получение новых сложных полупроводниковых соединений.

Материалы и методы исследования

Боковые квазитройные системы $GeTe-Sb_2Te_3$; $SnTe-Sb_2Te_3$ и $GeTe-SnTe$ очень широко изучены в литературе. Фазовые равновесия в системе Sb_2Te_3-GeTe впервые изучены в [1] и построена его диаграмма состояния. Установлено образование трех тройных теллуридов при соотношения компонентов 2:1 ($GeSb_4Te_7$); 1:1 ($GeSb_2Te_4$) и 1:2 ($Ge_2Sb_2Te_5$). $GeSb_4Te_7$, $GeSb_2Te_4$ и $Ge_2Sb_2Te_5$ образуются по перитектической реакции при 866, 888 и 903 К соответственно. Позже [10] электронографическим методом расшифрованы структуры $Ge_2Sb_2Te_5$ и $GeSb_4Te_7$. Оказалось, что обе структуры слоистые, гексагональные с периодом ячейки: $a = 4,20$, $c = 16,96$ Å и $a = 4,21$, $c = 23,65$ Å соответственно. Кристаллическая структура $GeSb_2Te_4$ определена в работе [3]. Оказалось, что $GeSb_2Te_4$ кристаллизуется в гексагональной сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 4,21$, $c = 40,6$ Å пр. гр. $K\bar{3}m$. Авторами работы [2] построена проекция ликвидуса тройной системы $Ge-Sb-Te$. Система была изучена уже по известному сечению $GeTe-Sb_2Te_3$ [1], где подтверждено образование трех тройных теллуридов состава $GeSb_2Te_4$, $GeSb_4Te_7$, $Ge_2Sb_2Te_5$. Повторное исследование гомологического ряда сложных соединений $nGeTe \times mSb_2Te_3$ показало, что кроме известных $Ge_2Sb_2Te_5$, $GeSb_2Te_4$ и $GeSb_4Te_7$ в системе $GeTe-Sb_2Te_3$ образуются и $Ge_3Sb_2Te_7$, $Ge_3Sb_2Te_6$ и $GeSb_6Te_{10}$ [11]. В системе $SnTe-Sb_2Te_3$ образуется всего одно соединение $SnSb_2Te_4$, кристаллизующееся непосредственно из жидкости при температуре около 876 К [9]. $SnSb_2Te_4$ кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами $a = 4,294$, $c = 41,54$ Å пр. гр. $K\bar{3}m$. $Z = 2,9$ [6].

Экспериментальная часть

Для приготовления сплавов были использованы следующие материалы: германий с удельным сопротивлением 10 Ом·см, олово марки ОВЧ-000, сурьма марки S_y-000 и теллур, очищенный двойной дистилляцией, с содержанием примесей < 0,05 %.

В системе $GeTe-SnTe$, по данным [13], наблюдается непрерывный ряд твердых растворов.

Поликристаллические образцы сплавов $GeSb_2Te_4-SnSb_2Te_4$ синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соот-

ветствующих соотношениях. Синтез проводили при температуре 700–1100 К в зависимости от состава сплавов с последующим их охлаждением со скоростью 6 К/мин до 650 К. С этой температуры сплавы охлаждали на воздухе. Полученные образцы отжигали в течение 250–500 ч при 650 К, после чего закаливали в воду со льдом.

Отожженные сплавы исследовали методами физико-химического анализа: ДТА выполнена пирометре НТР-75 при скорости нагревания 9°/мин. РФА был выполнен с помощью дифрактометра ДРОН-2 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр): параметры решетки определили методом наименьших квадратов.

Монокристаллические пластинки для рентгеновского анализа были получены скалыванием вдоль базисных плоскостей (001); микроструктурный анализ (МСА) был выполнен на микроскопе МИМ-7, а микротвердость образцов измеряли на аппарате ПМТ-3.

Результаты исследования и их обсуждение

На основе полученных результатов построена диаграмма состояния разреза $GeSb_2Te_4-SnSb_2Te_4$ (рисунок). Как видно из рисунка, разрез $GeSb_2Te_4-SnSb_2Te_4$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $GeTe-Sb_2Te_3-SnTe$. Разрез $GeSb_2Te_4-SnSb_2Te_4$ характеризуется образованием сложного теллурида $GeSnSb_4Te_8$ и ограниченной растворимостью на основе исходных компонентов. Соединение $GeSnSb_4Te_8$ плавится конгруэнтно при температуре 950 ± 5 К и делит систему на две подсистемы: $GeSb_2Te_4-GeSnSb_4Te_8$ и $GeSnSb_4Te_8-SnSb_2Te_4$. Обе подсистемы относятся к эвтектическому типу. Растворимость на основе $GeSb_2Te_4$ 20 моль %. Координат эвтектической точки подсистемы $GeSb_2Te_4-GeSnSb_4Te_8$: 35 моль % $SnSb_2Te_4$ и $T = 700$ К.

Подсистема $S_1-SnSb_2Te_4$ также относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 15 моль % $GeSb_2Te_4$ и $T = 650$ К. Растворимость на основе $SnSb_2Te_4$ составляет 15 моль %.

Исследование микроструктуры сплавов разреза $GeSb_2Te_4-SnSb_2Te_4$ показало, что кроме сплавов, богатых исходными теллуридами и составом 1:1, остальные двухфазные и представляют собой механическую смесь. На основании данных ДТА можно предположить, что характер взаимодействия между соединениями $GeSb_2Te_4$ и $SnSb_2Te_4$ носит несложный характер. На кривых нагревания и охлаждения имеются по два термических эффекта.

Результаты определения микротвердости сплавов показывают, что в нем различаются три ряда значений микротвердости: α -фазы, β -фазы и славы 1:1. Для подтверждения данных ДТА и МСА был проведен и рентгенофазовый анализ.

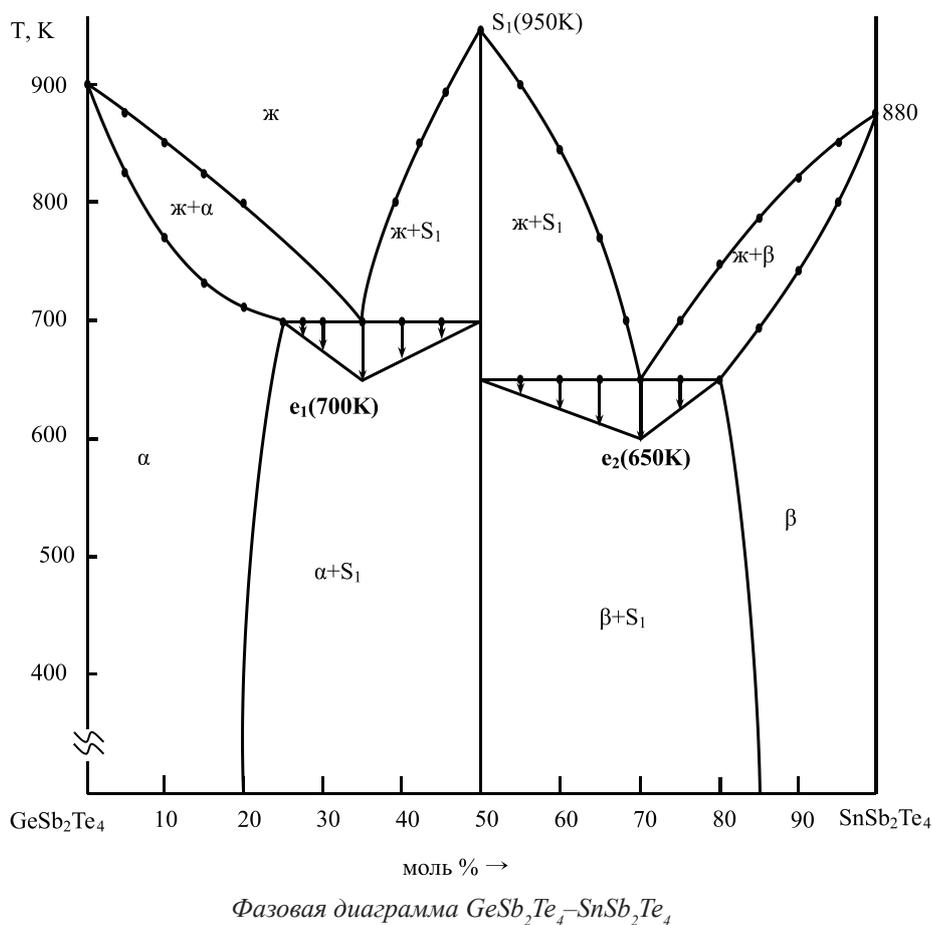


Таблица 1

Результаты химического анализа монокристаллов $GeSnSb_4Te_8$

Химический состав, моль %							
Вычислено				Найдено			
Ge	Sn	Sb	Te	Ge	Sn	Sb	Te
4,28	6,99	28,67	60,07	3,88	6,73	28,22	61,17

Четверное соединение $GeSnSb_4Te_8$ выделено в индивидуальном виде, и по методу направленной кристаллизации получены его монокристаллы. Рентгеноструктурное исследование показало, что $GeSnSb_4Te_8$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки $a = 4,92$, $b = 9,43$, $c = 18,05$ Å пр. гр. P_{nmm} , $V = 837,44$ Å³, $Z = 2$.

Полученные игольчатые монокристаллы подвергали химическому анализу [5] (табл. 1).

Кристаллы из области твердых растворов на основе $GeSb_2Te_4$ и $SnSb_2Te_4$ для физических измерений получали направленной кристаллизацией по методу Бриджмена [4]. При этом получали блестящие кристаллы металлического цвета размерами 7×18 –

7×20 мм (табл. 2). В таблице дается режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

Твердые растворы, полученные на основе $GeSb_2Te_4$, кристаллизуются в гексагональной сингонии (табл. 3). Как видно из данных табл. 3, с увеличением концентрации $SnSb_2Te_4$ параметры элементарной ячейки увеличиваются и это связано с замещением мелкого радиуса катиона Ge^{+2} (0,065 нм) большими по радиусу катионами Sn^{+2} (0,102 нм). Сохранение молекул, входящих к элементарной ячейке, и изменение параметров решетки подтверждает образование в разрезе $GeSb_2Te_4$ и $SnSb_2Te_4$ твердого раствора типа замещение.

Таблица 2

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов $(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{1-x}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_x$ и $(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{1-x}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_x$

Состав твердого раствора	T , К	Скорость движения в ампулах, мм/ч	Вес монокристаллов, г	Размер монокристаллов, мм
$(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{0,997}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,003}$	700–800	3,0	6,5	7×16
$(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{0,994}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,006}$	700–800	3,0	6,7	7×16
$(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{0,991}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,009}$	700–800	3,0	6,7	7×16
$(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{0,988}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,012}$	700–800	3,5	6,4	7×20
$(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{0,985}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,015}$	700–800	3,5	6,3	7×20
$(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{0,98}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,020}$	700–800	4,0	6,3	7×20
$(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,997}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,003}$	650–750	3,0	6,4	7×18
$(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,994}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,006}$	650–750	3,0	6,7	7×18
$(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,991}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,009}$	650–750	3,0	6,5	7×18
$(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,988}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,012}$	650–750	3,5	6,3	7×20
$(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,985}(\text{SnSb}_2\text{Te}_4)_{0,015}$	650–750	3,5	6,5	7×20

Таблица 3

Кристаллографические данные твердых растворов на основе GeSb_2Te_4

Состав, моль % GeSb_2Te_4	Параметры решетки, Å		V , Å ³	Плотность, г/см ³		Микротвердость, МПа
	a	c		Пикн.	Вычисл.	
0,0	4,21	40,6	659,4	6,467	6,527	675
2,5	4,23	40,7	674,6	6,517	6,567	725
5,0	4,25	4,08	689,2	6,567	6,627	755
7,5	4,29	4,10	718,5	6,627	6,667	785
10,0	4,32	4,12	744,7	6,707	6,767	795
15,0	4,35	4,14	777,0	6,787	6,817	865
20,0	4,40	4,17	818,4	6,867	6,907	935

Заключение

1. Впервые комплексными физико-химическими методами в широком интервале концентраций исследован разрез GeSb_2Te_4 и SnSb_2Te_4 квазитройной системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{SnTe}$ и построена ее T-x-диаграммы состояния.

2. Установлено что при соотношении $\text{GeSb}_2\text{Te}_4:\text{SnSb}_2\text{Te}_4 = 1:1$ образуется конгруэнтно плавящееся четверное соединение химического состава $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$.

3. Методом направленной кристаллизации получены монокристаллы соединения $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$.

4. Методом рентгенографического анализа определены параметры элементарной ячейки монокристаллов нового четверного соединения $a = 4,92$, $b = 9,43$, $c = 18,05$ Å и найдено, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии пр. гр. P_{nm} $V = 837,44$ Å³. $Z = 2$.

5. На основе исходных компонентов с обеих сторон были определены области

твердых растворов. Монокристаллы твердых растворов были выращены по методу Бриджмена – Стокбаргера.

6. Установлено, что сплавы из области твердых растворов обладают полупроводниковыми свойствами р-типа проводимости.

Список литературы

1. Абрикосов Н.Х., Данилова-Дворякова Г.Д. Исследование диаграммы состояния $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{--GeTe}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1965. – Т. 1, № 1. – С. 204–208.
2. Абрикосов Н.Х., Данилова-Дворякова Г.Д. Исследование тройной системы Ge--Sb--Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 15, № 3. – С. 475–479.
3. Агаев К.А., Талыбов А.Г. Электронографическое определение структуры GeSb_2Te_4 // Кристаллография. – 1966. – Т. 11, № 3. – С. 454–456.
4. Бахтиярлы И.Б., Аждирова Д.С., Мамедов Ш.Г., Гурбанов Г.Р. Система $\text{SnPbSb}_4\text{S}_8\text{--}4\text{SnS}$ // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52, Вып. 4. – С. 120–122.
5. Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов. – М.: Металлургиздат, 1949. – 270 с.
6. Жукова Т.Б., Заславский А.И. Кристаллические структуры PbBi_4Te_7 , PbBi_2Te_4 , SnBi_4Te_7 , SnBi_2Te_4 , SnSb_2Te_4 и GeBi_4Te_7 // Кристаллография. – 1971. – Т. 16, № 5. – С. 918.
7. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. – 188 с.
8. Мильвидский М.Г., Уфимцев В.Б. Полупроводниковые материалы на современном этапе развития твердотельной электроники // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 360–368.
9. Новоселова А.В., Господинов Г.Г., Один И.Н. и др. Исследование системы $\text{SnS--Sb}_2\text{S}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 173–175.
10. Петров И.И., Имамов Р.М., Пинскер В.Г. Электронографическое определение структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_x // Кристаллография. – 1965. – Т. 13, № 3. – С. 417–421.
11. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Косяков В.М. и др. Гомологические ряды слоистых тетрадимитоподобных соединений в системах Bi--Te и $\text{GeTe--Bi}_2\text{Te}_3$ // Журн. структ. химии. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 100–108.
12. Kantzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials in «Semiconductors and Semimetals» / Ed. Terry M. Fritt San Diego. – San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press. – 2001. – Vol. 69. – P. 51–98.
13. Yashina L., Leute V. The phase diagrams of the quasibinary systems $(\text{Pb, Ge})\text{--Te}$ and $(\text{Ge, Sn})\text{--Te}$ // J. Alloy Compd. – 2000. – Vol. 313. – P. 82–92.