

УДК 546.68.24:546.80

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ $A_2^{III}Te_3-B^{IV}$ **БАБАЕВ Я.Н., САДЫГОВ Ф.М.,* МАМЕДОВА С.Г. ****Нахичеванский Государственный Университет***Бакинский Государственный Университет*

Методами физико-химического анализа исследованы системы $A_2^{III}Te_3-B^{IV}$ и построены их диаграммы состояния. Показано, что разрезы $A_2^{III}Te_3-B^{IV}$ являются квазибинарными сечениями тройных систем $A^{III}-B^{IV}-Te$. В них образуются тройные соединения $A_2^{III}B^{IV}Te_3$. Фазовые диаграммы систем $A_2^{III}Te_3-Sn(Pb)$ характеризуются монотектикой и тройными соединениями Ga_2SnTe_3 , Ga_2PbTe_3 , In_2SnTe_3 , In_2PbTe_3 с конгруэнтным плавлением. Тройные соединения Ga_2GeTe_3 и In_2GeTe_3 плавятся инконгруэнтно. В системах $A_2^{III}Te_3-B^{IV}$ на основе сесквителлуридов галлия и индия образуются узкие области твердых растворов.

Соединения Ga_2Te_3 и In_2Te_3 являются перспективными материалами и могут быть применены в создании термо- и фоторезисторов, элементов с памятью и переключающих устройств [1-3]. Изучение взаимодействия в системах $A_2^{III}Te_3-B^{IV}$ и выявление новых фаз значительно расширит круг перспективных полупроводниковых материалов и обогатит химию соответствующих элементов. Влияние некоторых химических элементов (Mg, Zn, Cd, Hg, Si, Ge, Sn, Sb, Mn и др.) на электрофизические свойства Ga_2Te_3 и In_2Te_3 подробно исследованы и обобщены [3-5]. Но данные о взаимодействии сесквителлуридов галлия и индия с элементами подгруппы германия во всем интервале концентраций нами не обнаружены.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия в системах $A_2^{III}Te_3-B^{IV}$ ($A^{III}-Ga, In; B^{IV}-Ge, Sn, Pb$) с построением их фазовых диаграмм. В связи с тем, что Tl_2Te_3 плавится инконгруэнтно и не изоструктурен с соединениями Ga_2Te_3 и In_2Te_3 , в данной работе системы $Tl_2Te_3-B^{IV}$ не рассмотрены.

Экспериментальная часть

Для исследования систем $A_2^{III}Te_3-B^{IV}$ заранее синтезировали Ga_2Te_3 и In_2Te_3 , а затем тройные сплавы через 5-10 мол % по шести системам (Ga_2Te_3-Ge , Ga_2Te_3-Sn , Ga_2Te_3-Pb , In_2Te_3-Ge , In_2Te_3-Sn , In_2Te_3-Pb).

Исходными веществами для синтеза служили галлий марки ГЛ-00, теллур-А2, германий-ГПЗ, олово-В4, свинец-С-00, индий-ВЗ. Теллур подвергали дополнительной трехкратной зонной очистке. Синтез проводили прямым ампульным методом в вакуумированных до $1,3 \times 10^{-1}$ Па кварцевых ампулах. В процессе синтеза расплавы выдерживали в течение двух часов с периодическим перемешиванием, после чего охлаждали вместе с печью. После синтеза сплавы отжигали продолжительностью 72 часа с учетом температурных остановок на выборочно снятых термограммах.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили по термограммам, снятым на пирометре НТР-73 со скоростью нагрева 9 град/мин. Микроструктурный анализ (МСА) проводили на металлографическом микроскопе МИМ-7 с увеличением x 300÷600, к с травителем $K_2CrO_7+HNO_3(1:1)$, так и без травителя. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили по дифрактограммам, снятым на установке ДРОН-3 на $CrK\alpha$ – излучении. Микротвердости фаз измеряли на микротвердомере ПМТ-3 после микроструктурного анализа при экспериментально установленной нагрузке для каждой фазы. Время нагружения и выдержки под нагрузкой составляло 6-8 с, диагональ

отпечатка -30-40 мкм. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, наполнителем служил толуол.

Результаты и их обсуждение

По результатам вышеуказанных исследований построены диаграммы состояния систем $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$, $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Sn}$, $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Pb}$, $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$, $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Sn}$, $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Pb}$. Во всех этих системах при соотношении компонентов 1:1 образуются тройные соединения Ga_2GeTe_3 , Ga_2SnTe_3 , Ga_2PbTe_3 , In_2GeTe_3 , In_2SnTe_3 , In_2PbTe_3 . Однако по характеру взаимодействия компонентов эти фазовые диаграммы можно разделить на два типа:

1. Системы с дистектическими (конгруэнтными) тройными соединениями. Сюда относятся диаграммы состояния систем $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Sn(Pb)}$ и $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Sn(Pb)}$.
2. Системы с перитектическими (инконгруэнтными) тройными соединениями. Сюда относятся диаграммы состояния систем $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$ и $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$.

Рассмотрим взаимодействие в указанных шести системах на примерах фазовых диаграмм систем $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Sn}$ и $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$ (рис. 1 и 2).

Система $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Sn}$

Как видно из рис.1, фазовая диаграмма систем $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Sn}$ относится к эвтектическому типу с образованием конгруэнтно плавящегося при 930 К химического соединения In_2SnTe_3 при соотношении компонентов 1:1.

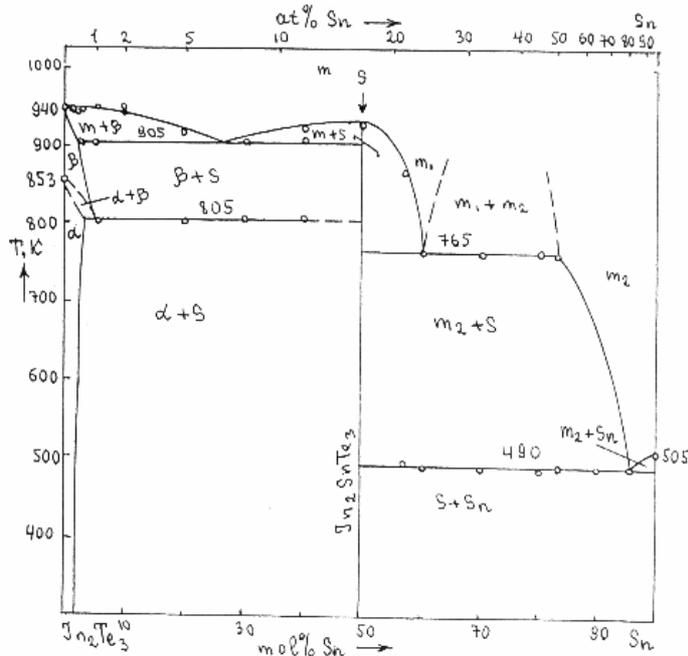


Рис.1 Диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-Sn}$

Это соединение образует с компонентами системы две эвтектики; эвтектика с β - твердым раствором на основе In_2Te_3 соответствует составу 74 мол % In_2Te_3 , температура 905 К, а эвтектика с оловом имеет координаты 94 мол % Sn и 490К. Монотектика в подсистеме $\text{In}_2\text{SnTe}_3\text{-Sn}$ имеет температуру 765 К и концентрационный интервал 60-84 мол % Sn. Полиморфное превращение, присущее соединению In_2Te_3 , под влиянием олова происходит эвтектоидно и охватывает сплавы составов до 50 мол % Sn. Изотермическая линия, отражающая $\beta \rightleftharpoons \alpha$ превращение, соответствует температуре 805 К. На основе In_2Te_3 образуются растворы до 3 мол % Sn. На основе олова растворимость отсутствует.

Система $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$.

Диаграмма состояния системы $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$ (рис.2) характеризуется образованием инконгруэнтно плавящегося тройного соединения Ga_2GeTe_3 при соотношении компонентов 1:1.

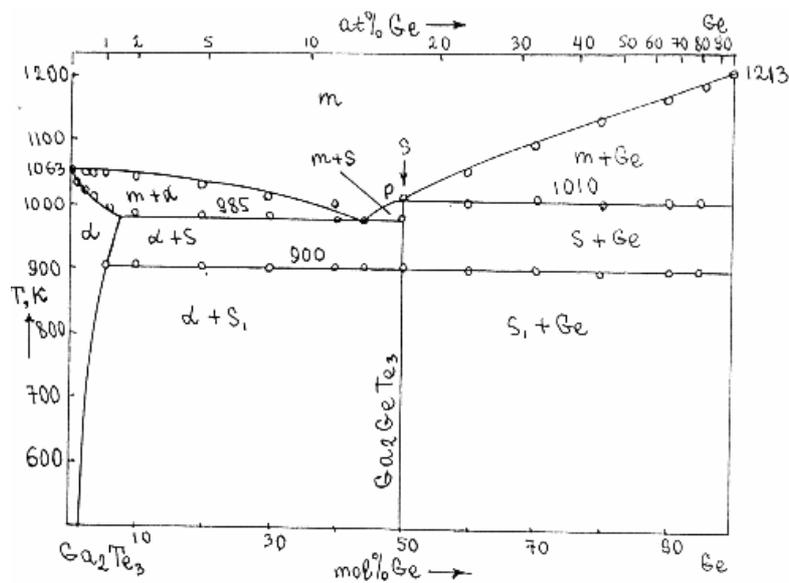
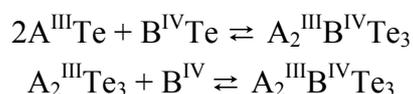


Рис.2 Диаграмма состояния системы Ga₂Te₃-Ge

Это соединение образует с α -твердым раствором на основе Ga₂Te₃ эвтектику, координаты которой соответствуют составу 55 мол % Ga₂Te₃ и температуре 985 К. Температура перитектической горизонтали 1010 К. Изотермическая линия 900 К отражает полиморфный переход $\beta \rightleftharpoons \gamma$ тройного соединения Ga₂GeTe₃. На основе Ga₂Te₃ образуются твердые растворы до 2 мол % Ge, а на основе германия растворимость отсутствует.

Как видно из предложенной фазовой диаграммы Ga₂Te₃-Ge, перитектическая точка р совпадает с составом тройного соединения Ga₂GeTe₃ (соединение S), т.е. тройное соединение выделяется непосредственно из расплава m, подобно диаграммам с конгруэнтными химическими соединениями. Такую диаграмму можно считать промежуточной между типами фазовых диаграмм с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися соединениями [6], так как соединение образуется непосредственно из расплава в перитектической точке р, но плавится конгруэнтно не с открытым, а со скрытым максимумом. Поэтому в рассмотренной фазовой диаграмме системы Ga₂Te₃-Ge ветвь кривой ликвидуса, соответствующая кристаллизации компонента германия, пересекается с линией кристаллизации тройного соединения Ga₂GeTe₃ в перитектической точке.

Обнаруженные нами тройные соединения A₂^{III} B^{IV}Te₃ при соотношении компонентов 1:1 по разрезам A₂^{III}Te₃ - B^{IV} тройных систем A^{III}-Te-B^{IV} должны были быть зафиксированы и в двойных системах A^{III}Te - B^{IV}Te при соотношении компонентов 2:1. Так как в концентрационных треугольниках A^{III} - Te - B^{IV} указанные разрезы пересекаются. Образование тройных соединений Ga₂GeTe₃ и In₂GeTe₃ по разрезам GaTe - GaTe и InTe - GeTe при соотношении компонентов 2:1 обоснованы в [7], что хорошо согласуется с результатами данной работы. О существовании в системе SnTe - InTe тройного соединения In₂SnTe₃ сообщено в [8], но не подтверждено в последующих исследованиях [9]. При изучении систем GaTe - SnTe [10], GaTe - PbTe [11] и InTe - PbTe [12] также не обнаружены выявленные нами тройные соединения Ga₂SnTe₃, Ga₂PbTe₃ и In₂PbTe₃, что может быть связано с не достижением полного равновесия, условием кристаллизации расплавов, или же энергетикой химических реакций:



Сравнивая фазовые диаграммы систем $A_2^{III}Te_3 - B^{IV}$ первого (Ga_2Te_3-Sn , Ga_2Te_3-Pb , In_2Te_3-Sn , In_2Te_3-Pb) и второго (Ga_2Te_3-Ge , In_2Te_3-Ge) типов (рис.1 и 2), можно предполагать, что в первом случае значительная разница в температурах плавления и природе химической связи исходных компонентов приводит в расслаиванию в жидком состоянии.

1. *Неменов Л.Л., Соминский М.С.* Основы физики и техники полупроводников. М.,Изд. «Наука», 1974, 395 с.
2. *Бабаев Я.Н., Кязым-заде А.Г.* Выращивание и исследование некоторых фотоэлектрических свойств монокристаллов сплавов на основе сесквителлурида индия // Журнал Физики АН Азерб. Респ.том 4, № 4, 1998.С. 18-19
3. *Кошкин В.М., Гальчинецкий Л.М., Кулаков В.М.* Термо- и фоторезисторы на основе Ga_2Te_3 и In_2Te_3 // Журнал «Монокристаллы и техника». Вып 1 (10) Харьков (1974).С.144-146
4. *Овечкина Е.Е.* Растворимость Mn в In_2Te_3 // Журнал «Монокристаллы и техника». Вып 1(8) Харьков (1973).С.57-61
5. *Угай Я.А.* Введение в химию полупроводников. М. Изд. «Высшая школа». 1975,302 с.
6. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.Изд. «Наука». 1976, 503 с.
7. *Заргарова М.И.* Особенности образования тройных соединений в теллуридных системах германия и элементов III В подгруппы // ДАН Азерб. ССР, том 28,№12, 1972. С. 27-31
8. *Глазов В.М., Довлетов К., Эрниязов Х.* и др. Полупроводниковые фазы на основе теллурида олова // Изв. АН ТССР. Серия физ.- техн., хим. и геол. наук. № 1, 1973. С. 94-96
9. *Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И., Горне Г.В.* и др. Взаимодействие в системах SnTe – InTe и SnTe – In_2Te_3 // Изв.АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 10. С. 1738-1739
10. *Rustamov P.G., Kuliev B.B., Aliganov M.A.* On interaction of tin telluride with GaTe // Phys.stat.sol.(a) 3, К 139 (1970)
11. *Абилов Ч.И., Рустамов П.Г., Алиджанов М.А.* Исследование системы PbTe-GaTe // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. 1974, т. 10. № 1. С. 142-143
12. *Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Давлетишин Р.Ю.* и др. Поверхность ликвидуса системы In-Pb-Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989, т. 25, № 12. С. 2073-2075

$A_2^{III}Te_3-B^{IV}$ SİSTEMLƏRİNDƏ QARŞILIQLI ƏLAQƏLƏR

BABAYEV Y. N., SADIQOV F. M., MƏMMƏDOVA S. N.

Fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə $A_2^{III}Te_3 - B^{IV}$ sistemləri tədqiq edilmiş, onların hal diaqramları qurulmuşdur. Göstərilmişdir ki, $A_2^{III}Te_3 - B^{IV}$ sistemləri $A^{III}-B^{IV}-Te$ üçlü sistemlərinin kvazibinar kəsikləridir. Həmin ikili sistemlərdə $A_2^{III}B^{IV}Te_3$ ümumi formuluna malik üçlü birləşmələr əmələ gəlir. $A_2^{III}Te_3-Sn$ (Pb) sistemlərinin faza diaqramları monotektika və açıq maksimumla əriyən müvafiq Ga_2SnTe_3 , Ga_2PbTe_3 , In_2SnTe_3 , In_2PbTe_3 üçlü birləşmələri ilə xarakterizə olunurlar. Ga_2GeTe_3 və In_2GeTe_3 üçlü birləşmələri isə inkonqruent xarakterlidir. $A_2^{III}Te_3 - B^{IV}$ sistemlərində qallium və indium seskvitelluridləri əsasında ensiz bərk məhlul sahələri əmələ gəlir.

INTERACTION IN $A_2^{III} Te_3 - B^{IV}$ SYSTEMS

BABAYEV Y. N., SADIKHOV F. M., MAMEDOV S. G.

The $A_2^{III} Te_3 - B^{IV}$ systems have been researched by methods of physical chemical analysis and diagrams of state were drawn. It was shown that $A_2^{III} Te_3 - B^{IV}$ cuts are quazybinar sections of threefold system. Threefold systems $A_2^{III} B^{IV} Te_3$ are built in them. Phase chart of $A_2^{III} Te_3$ -Sn (Pb) systems are characterized by monotectics and threefold compositions of Ga_2SnTe_3 , Ga_2PbTe_3 , In_2SnTe_3 , In_2PbTe_3 with congruent smelting. Threefold compositions of Ga_2GeTe_3 and In_2GeTe_3 are smelted incongruent. In $A_2^{III} Te_3 - B^{IV}$ systems the narrow strips of firm solution in terms of sequitellurides of hallium and indium.