

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ $\text{Pr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$

М.А.АЛИДЖАНОВ, А.Н.КУЛИЕВ, Г.И.САФРАЛИЕВ

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
AZ 1001, Баку, ул. Узеира Гаджибекова 34*

Исследована диаграмма состояния тройной системы Pr-Ga-Sb. Показано, что в GaSb растворяется 6.6моль% PrSb, а в PrSb – 3.5моль% GaSb с образованием твердого раствора. Добавление 20моль% PrSb в GaSb приводит к образованию эвтектического состава.

Изучение диаграмм состояния редкоземельных металлов (РЗМ) с антимонидами представляет большой научный и практический интерес. Известно, что празеодим с сурьмой образует несколько соединений. Из них PrSb имеет кристаллическую структуру типа NaCl с параметром решетки $a=6,376 \cdot 10^{-10}$ м, с температурой плавления 2015К. GaSb принадлежит к структуре типа ZnS с параметром решетки $a=6,096 \cdot 10^{-10}$ м, плавится при 983К и является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,62эВ.

Физические свойства антимонидов РЗМ, тип химической связи и характер образования структуры в них существенно определяются заполнением 4f оболочки с участием s и d электронов, причем появление d электронов вызвано f→d переходом.

Настоящее исследование проводилось с целью изучения разреза PrSb-GaSb в тройной системе Pr-Ga-Sb.

Проведены рентгенографические, термографические, микроструктурные анализы, а также измерены микротвердость и пикнометрическая плотность.

Для исследования разреза PrSb-GaSb тройной системы Pr-Ga-Sb синтезировано 20 образцов разных составов в тиглях при вакууме 10^{-3} рт.ст. Дифференциальный анализ проводился на высокотемпературном термоанализаторе (ВТДА-8). Особенностью этой установки является то, что она позволяет проводить термический анализ в интервале температур 500-2800 К в вакууме или в атмосфере инертного газа с постоянной скоростью нагрева ($d^2T/dt^2=0$).

Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой. Термограмма получена при скорости нагрева 0,83град/секунд. На основе термографических анализов построена диаграмма состояния в разрезе PrSb-GaSb тройной системы $\text{Pr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, (Рис.1.). Диаграмма состояния показывает наличие областей растворимости: PrSb в GaSb 6% моль и GaSb в PrSb 3,5% моль.

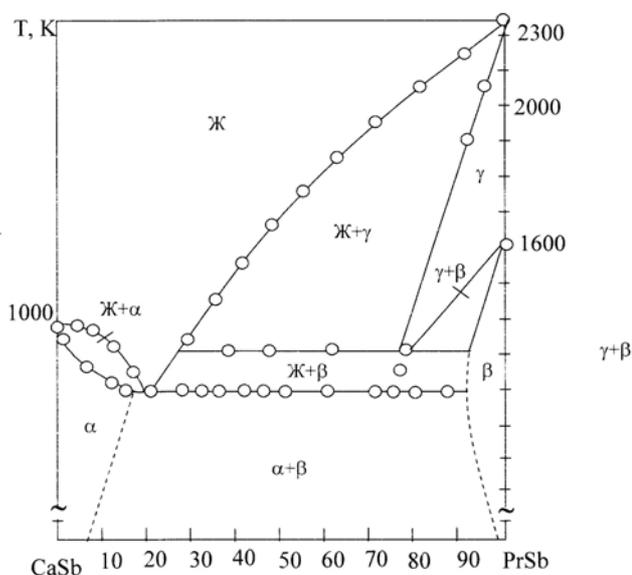


Рис.1.

Диаграмма состояния PrSb-CaSb.

Видно что, с увеличением температуры область твердого раствора расширяется и составляет 16мол%PrSb и 4,8%мольGaSb, соответственно. При добавлении 20моль%PrSb образуется эвтектика, остальные участки диаграммы состояния сплавов PrSb-GaSb соответствуют механической смеси. Был проведен микроструктурный анализ, определены микротвердость и плотность полученных образцов в системе $\text{Pr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($0 \leq x \leq 0,06$). На основе полученных рентгенодифрактограмм рассчитан параметр решетки (a). Полученные результаты сведены в таблице.

Таблица.

| Состав (PrSb) _x (GaSb) | Тип проводимости p, n | Ширина запрещенной зоны Δε, эВ | Плотность ρ·10 ³ кг/м ³ | Микро твердость Н _м ·10 ⁻³ кг/м ³ | Параметр решетки a, 10 ⁻¹⁰ м |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|---|--|---|
| №1. x=0,00 | p | 0,62 | 5,082 | 61 | 6,082 |
| №2. x=0,01 | p | 0,79 | 5,087 | 78 | 6,086 |
| №3. x=0,03 | p | 0,91 | 5,091 | 83 | 6,089 |
| №4. x=0,05 | p | 0,93 | 5,096 | 87 | 6,092 |

На Рис.2. показана штрихдиаграмма сплавов системы $\text{Pr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$. На штрихдиаграмме №2 появляются дополнительные линии. При содержании 20моль% PrSb в GaSb интенсивности линий штрихдиаграммы №4 отличаются от линий других штрихдиаграмм, этот состав соответствует эвтектическому составу.

Измерена температурная зависимость термо э.д.с. (σ) и эффекта Холла (R_x) сплавов системы GaSb-PrSb в области твердого раствора 1÷5моль PrSb в GaSb в широком температурном интервале. Температурная зависимость термоэ.д.с. сплавов, содержащих 1, 3, 5мол% PrSb, показана на Рис.3.

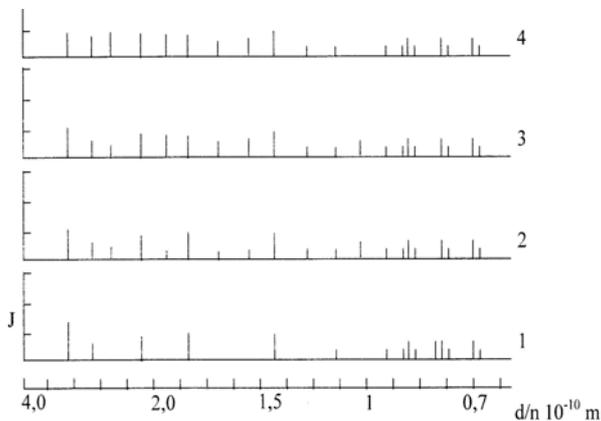


Рис.2.

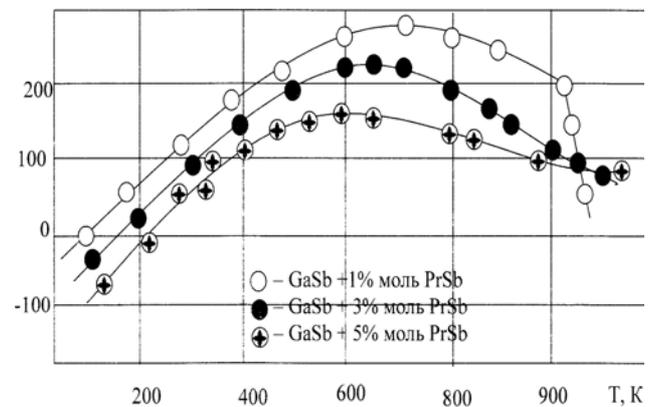


Рис.3.

Штрихдиаграмма сплавов систем PrSb-GaSb: 1- x=0, 2- x=0,005, 3- x=0,01, 4-x=0,02 GaSb-PrSb

Температурная зависимость термоэ.д.с. твердого раствора PrSb-GaSb при 100÷1000K.

Видно, что термоэ.д.с. в температурном интервале ~100÷500K увеличивается незначительно, а затем с увеличением температуры (500÷800 K) уменьшается. В температурном интервале 840÷880K наблюдается инверсия знака. В первом температурном интервале характер изменения термо э.д.с. соответствует невырожденным полупроводникам. По формуле $\alpha = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{k^2 T}{eF}$ при T=300K найдено, что

уровень Ферми $F=10\text{эВ}$. Во втором температурном интервале ($\sim T>520\text{ К}$) характер изменения термо э.д.с. соответствует вырожденным полупроводникам. В данном случае значения α найдены по формуле

$$\alpha = \frac{\alpha_p \sigma_p + \alpha_n \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n},$$

где α_p , α_n и σ_p , σ_n соответствуют полупроводникам р и n-типов. В области температур ($T>850\text{ К}$) термо.э.д.с резко уменьшается, что связано с появлением нового типа носителя заряда. В данном случае изменение $\alpha\sim f(T)$ можно характеризовать формулой

$$\alpha = \frac{\alpha_p \sigma_p + \alpha_n \sigma_n - \alpha_e \sigma_{e/k}}{\sigma_p + \sigma_n - \sigma_{e/k}},$$

здесь $\sigma_{e/k}$ -соответствует новым носителям заряда.

Электропроводность соединения GaSb и твердых растворов на его основе, содержащих 1, 3, 5, 6моль% PrSb, показана на Рис.4. Видно, что в температурном интервале $T\cong 100\text{К}\div 260\text{К}$ σ увеличивается незначительно. В температурном интервале $270\div 700\text{К}$ с увеличением температуры электропроводность уменьшается, а при температуре $\sim T\geq 750\text{К}$ во всех исследованных сплавах и в GaSb резко падает. При температуре $\sim T\geq 760\text{К}$ значение электропроводности резко увеличивается. Как видно из графика $\sigma\sim f(10^3/T)$, изменение электропроводности от температуры соответствует области собственной проводимости. Из зависимости $\lg\sigma\sim f(10^3/T)$ рассчитана ширина запрещенной зоны. Её значение для соединения GaSb составляет $0,62\text{эВ}$.

С увеличением содержания второго компонента ширина запрещенной зоны увеличивается от $0,72\text{эВ}$ для сплавов, содержащих 1моль% PrSb до $0,98\text{эВ}$ для сплавов, содержавших 5% моль PrSb.

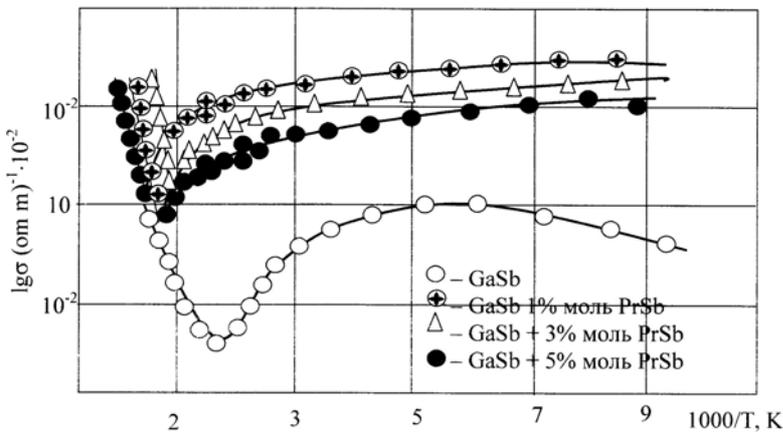


Рис.4.

Электропроводность твердого раствора PrSb-GaSb.

Отметим, что в первом температурном интервале изменение значения электропроводности соответствует одному типу носителя заряда, а во втором температурном интервале в электропроводности участвуют два типа носителя заряда ($\sigma = \sigma_p + \sigma_n = p e \mu_p + n e \mu_n$). В третьем температурном интервале ($T>850$) увеличение электропроводности с температурой соответствует собственной проводимости.

На Рис.5 представлена температурная зависимость R_x сплавов твердого раствора на основе GaSb в интервале $100\div 1000\text{К}$. Как видно из рисунка, значение коэффициента Холла с ростом температуры ($T\cong 100\div 450\text{ К}$) растет сравнительно медленно. В температурном интервале $460\div 750\text{К}$ значение коэффициента Холла резко уменьшается и, начиная от температуры 760К во всех исследованных сплавах его величина с ростом температуры резко растет.

Таким образом, исследование диаграммы состояния показало, что в GaSb растворяется 6,6моль% PrSb, а в PrSb - 3,5моль% GaSb. 20% моль PrSb в GaSb соответствует эвтектическому составу.

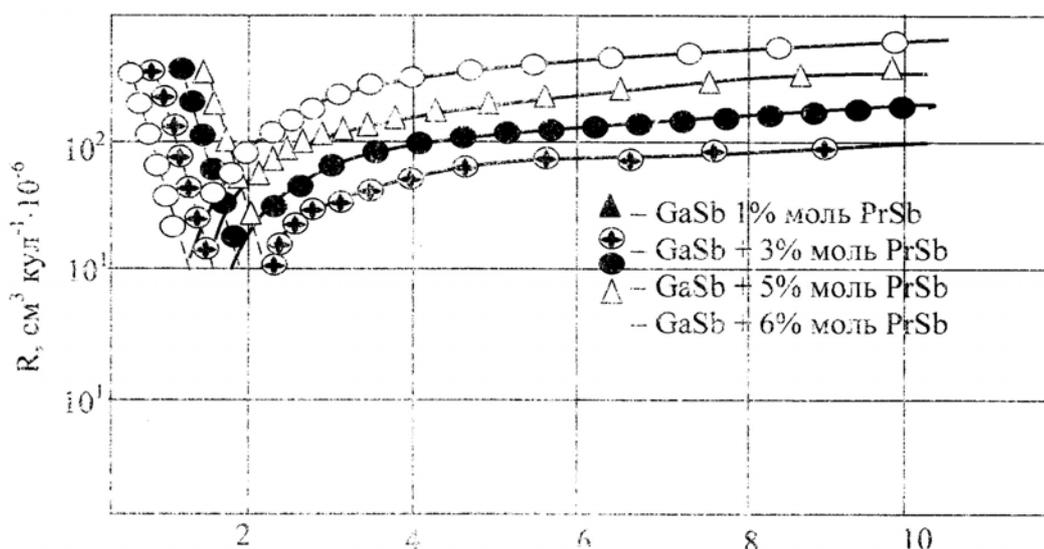


Рис.5.

Коэффициент Холла твердого раствора PrSb-GaSb 1000/Т,К.

1. Г.В. Самсонов, М.Н.Абдусалимова, *Антимониды, изд, Донуш, Душанбе, (1977).*
2. Г.В.Самсонов, М.И. Мургузов, Т.Г.Кунцов, *В сб. Получение и исследование свойств соединений РЗМ, Киев, (1975) 4.*
3. Q.Səfərəliyev, İ.Ş.Dadaşov, Ə.N.Quliyev, 63-cü Elmi konfransının materialları, IV buraxılış, Bakı, ADPU,(2003).

$\text{Pr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ÜÇQAT SİSTEMLƏRİNİN ALINMASI VƏ TƏDQIQI

M.A.ƏLİCANOV, A.N.QULİEV, Q.İ.SƏFƏRƏLİEV

Hal diaqramı ilk dəfə tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, GaSb tərəfdən 6,6mol% PrSb, PrSb tərəfdən isə 3,5mol% GaSb həll olunaraq bərk məhlul əmələ gətirir. GaSb-də 20%mol% PrSb əlavə olunanda evtektik hal alınır.

OBTAINING AND RESEARCHING SYSTEM OF $\text{La}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($0 \leq x \leq 0,05$)

M.A.ALIJANOV, A.N.GULIEV, G.I.SAFARALIEV

The equilibrium diagram of three-component system Pr-Ga-Sb has been analyzed. It has been shown that 6.6mol%PrSb dissolved in GaSb and 3.5mol%GaSb – in PrSb with forming solid solution. The eutectic composition has been formed when 20mol%PrSb was added to GaSb.

Редактор: А.Халилова