

УДК 546 (123.811.86.24)

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАЗРЕЗЕ GESB₄TE₇-GESNSB₄TE₈ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ GETE-SB₂TE₃-SNTE

Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б.

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

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерения микротвердости и определения плотности) изучен характер взаимодействия компонентов по разрезу GeSb₄Te₇-GeSnSb₄Te₈. Экспериментально установлено, что диаграмма состояния разреза является квазибинорной и относится к эвтектическому типу квазитройной системы GeTe-Sb₂Te₃-SnTe. Координаты эвтектической точки: 35 мол% GeSb₄Te₇ и 725К. В разрезе GeSb₄Te₇-GeSnSb₄Te₈ обнаружена растворимость на основе обоих компонентов. Растворимость на основе GeSb₄Te₇ достигает 15 мол% GeSnSb₄Te₈, а на основе GeSnSb₄Te₈ – 20 мол% GeSb₄Te₇ при комнатной температуре. Монокристаллы из области твердых растворов на основе исходных веществ получили по методу Бриджмена-Стокваргера. Изучены физические свойства сплавов из областей твердых растворов. Измерение термоэлектрических и электрофизических свойств проводили при комнатной температуре и в широком интервале температур. Установлено, что сплавы из твердых растворов относятся к классу указанных полупроводников с р-типом проводимости.

Ключевые слова: электропроводность, коэффициент термо-эд.с., теплопроводность, термоэлектрическая эффективность

THE NATURE OF INTERACTIONS IN THE CUT OF GESB₄TE₇-GESNSB₄TE₈ QUASI-TERNARY SYSTEM OF GETE-SB₂TE₃-SNTE

Gurbanov G.R., Adigezalova M.B.

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

By the methods of physical and chemical analysis (DTA, XRD, ISA, micro hardness and density determination) the nature of the interaction of components in the cut of GeSb₄Te₇-GeSnSb₄Te₈ has been studied. It has been experimentally established that the constitution diagram of the cut is quasi-binary and refers to the eutectic type of quasi-ternary system of GeTe-Sb₂Te₃-SnTe. The coordinates of the eutectic point: 35 mol% GeSb₄Te₇ and 725K. In the cut of GeSb₄Te₇-GeSnSb₄Te₈ it has been detected the solubility on the basis of both components. The solubility on the basis of GeSb₄Te₇ reaches 15 mol% of GeSnSb₄Te₈, and on the basis of GeSnSb₄Te₈ – 20 mol% of GeSb₄Te₇ at room temperature. The single crystals of the field of solid solutions based on the starting materials have been obtained by the method of Bridgman-Stokvargera. The physical properties of the alloys of the areas of solid solutions have been studied. The measurement of thermoelectric and electro-physical properties has been carried out at room temperature and in a wide temperature range. It has been established that alloys of solid solutions refer to a class of mentioned semiconductor with p-type conductivity.

Keywords: electrical conductivity, thermal emf coefficient, thermal conductivity, thermoelectric efficiency

Применение последних достижений в области физики, физической химии и технологии производства полупроводниковых материалов в современной электронике подняли ее на качественного новый уровень.

Известно, что кремний и германий – как элементарные полупроводники, а также бинарные халкогениды элементов германия и мышьяка являются классическими полупроводниками и уже не отвечают современным требованиям, предъявляемым к электронной технике.

Соединения типа и, а также сложных твердых растворы на их основе являются самыми лучшими термоэлектрическими материалами, имеющие высокий термоэлектрический эффект при 300–900К. Однако у этих материалов имеются два очень важных момента, которые влияют на технологические процессы.

Во-первых, в указанных типах соединения исходные компоненты растворяясь друг

в друге образуют антиструктурные дефекты и в зависимости от степени растворения увеличивается концентрация носителей заряда. Процесс растворения увеличивается в зависимости от температуры, поэтому при медленном охлаждении растворенный компонент выделяется в виде макроскопических включений или же диффундируется в границах кристаллических фаз.

Вторая особенность связана с тем, что на кривой ликвидуса бинарного соединения сингулярная точка выходит из стехиометрического состава. С другой стороны следует отметить, что ширина запрещенной зоны у полупроводников типа и имеет низкой значение s и все это ограничивает использование их в качестве термоэлектрического материала.

В настоящее время активно развивается новое направление поиска эффективных термоэлектрических материалов, заключающееся в получении сложных тройных

или четверных узкозонных халькогенидов, обладающих сложными кристаллическими решетками. Для этих материалов ожидаются низкие значения теплопроводности. Это связано с тем, что большие элементарные ячейки, которые, как правило, характерны для сложных халькогенидов, способствуют уменьшению скорости распространения фотонов, ответственных за перенос тепла в материале. Относительно слабые связи между слоевыми пакетами и большие атомные массы элементов также способствуют понижению теплопроводности. Поэтому получение и исследование термоэлектрических свойств четверных халькогенидов в настоящее время является актуальным, поскольку для них характерно монотонное изменение многих свойств (например, ширины запрещенной зоны, параметра элементарной ячейки), что позволяет варьировать функциональные свойства материала, меняя состав [1–10,14].

С этой точки зрения сплавы разреза $\text{GeSb}_4\text{Te}_7\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$ квазитройной системы $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$ представляют интерес для получения новых среднетемпературных термоэлектрических материалов с низкой решеточной теплопроводностью.

Цель настоящей работы – изучение фазового равновесия в квазитройной систе-

ме $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$ по разреза $\text{GeSb}_4\text{Te}_7\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$.

По данным [11] $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ плавится при 950К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки решетки $a=4,92$, $b=9,43$, $c=18,05\text{Å}$ пр.гр. $P_{\text{nm}} V=837,44 \text{Å}^3$. $Z=2$.

Согласно [13] GeSb_4Te_7 плавится конгруэнтно при температуре 880К. Тройное соединения GeSb_4Te_7 кристаллизуется в гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a=4,21$ $c=23,65\text{Å}$, пространственная группа симметрии [12].

Материалы и методы исследования

Для изучения фазового равновесия в $\text{GeSb}_4\text{Te}_7\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$ синтезировали 18 образцов различного состава (табл. 1). Сплавы синтезировали из высокочистых компонентов GeSb_4Te_7 и $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$, эвакуированных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Образцы разреза переплавляли, либо спекали при температурах 700–1000К, а затем отжигали при 600К в течение 1000 ч. и закаливали в воде со льдом.

Полученные сплавы были компактными, устойчивыми на воздухе и органическими растворителями, взаимодействовали с концентрированными минеральными кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и др.).

Исследование сплавов системы проводили методами дифференциального термического (ДТА), рентгенографического (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также измерением микротвердости и определением плотности.

Таблица 1

Результаты ДТА, плотности и микротвердости сплавов разреза $\text{GeSb}_4\text{Te}_7\text{--GeSnSb}_4\text{Te}_8$

Состав, мол%		Термические эффекты нагрев К	Микротвердость МПа	Плотность г/см ³	Фазовый состав
GeSb_4Te_7	$\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$				
0,0	100	950	590	6,39	однофазная
5,0	95	870,940	580	6,40	однофазная
8,0	92	850,930	575	6,41	однофазная
12	88	830,925	560	6,42	однофазная
15	85	810,905	560	6,43	однофазная
20	80	760,885	560	6,44	двухфазная
30	70	725,800	560	6,44	двухфазная
35	65	725	555	эвтектика 6,45	двухфазная
40	60	705,745	555	6,45	двухфазная
50	50	725,775	550	6,46	двухфазная
60	40	725,805	550	6,46	двухфазная
70	30	725,830	550	6,47	двухфазная
80	20	750,850	545	6,47	однофазная
85	15	775,865	545	6,48	однофазная
88	12	780,870	535	6,49	однофазная
92	8,0	800,875	535	6,50	однофазная
95	5,0	875,880	538	6,501	однофазная
100	0,0	880	530	6,503	однофазная

ДТА образцов осуществляли на низкочастотном терморегистраторе НТР-73 с хромель-алюмелевыми термопарами. Скорость нагревания составляла 10 град. / мин.

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр).

МСА полированных протравленных шлифов изучали на микроскопе МИМ-8.

Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате изучения зависимости микротвердости для каждой фазы от нагрузки.

Плотность сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием, наполнителем служил толуол.

Результаты исследования и их обсуждение

Для исследования разреза GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ было синтезировано 18 сплавов. Синтезированные сплавы GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ разреза серебристо-белым цветом, металлическим блеском. Они устойчивы к атмосфере воздуха, воде и органическим растворителям, под действием минеральных кислот (HNO_3 , H_2SO_4) и щелочей (NaOH , KOH) разлагаются.

Синтезированных сплавы GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ разреза исследовались комплексными методами физико-химического анализа (табл.1)

Эндотермические эффекты наблюдаемые при ДТА, при 725К соответствуют эвтектическим изотермам, а остальные подхо-

дят для температура ликвидуса. В образце состава 35 мол% GeSb_4Te_7 , при 725К наблюдался только один эндоэффект, соответствующий эвтектике. По микроструктурному анализу уточнена точка эвтектики ~35 мол% и построена по треугольнику Таммана.

По результатам микроструктурного анализа было установлено, что сплавы, имеющие в составе до 15 мол% GeSb_4Te_7 и 20 мол% $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ являются однофазными, а остальные двухфазные.

Сравнительный анализ полученных при РФА дифрактограмм соединений GeSb_4Te_7 и $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ показал, что в исследуемом интервале концентрации кроме образцов состава 15 мол% GeSb_4Te_7 и 20 мол% $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$, линии дифракции, полученные на остальных образцах, являются комплексом линий дифракции, наблюдаемых на исходных компонентах.

С целью уточнения границ области твердого раствора с двух сторон промежуточные сплавы были гомогенизированы при температуре 675–525К и непосредственно охлаждены при аналогичной температуре.

Далее были проведены микроструктурный и рентгенофазовый анализы изучаемых сплавов.

По результатам экспериментальных методов физико-химического анализа была построена функция состояния GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ разреза (рисунок).

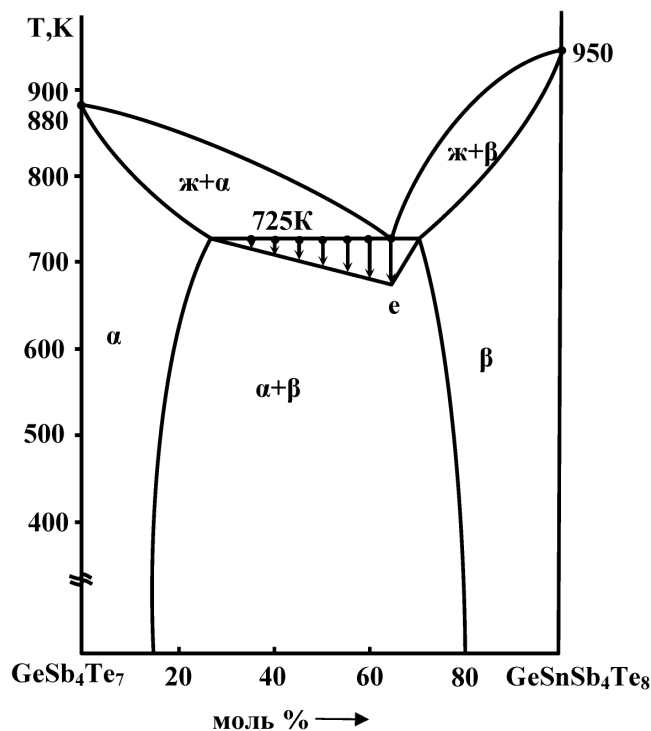
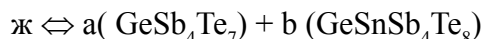


Диаграмма состояния разреза GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$

Как видно из рисунка, разрез GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ является квазибинарным сечением квазитройной системы GeTe – Sb_2Te_3 – SnTe и относится к эвтектическому типу.

Ликвидус разреза GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз, выделяющихся из области α -твердых на основе GeSb_4Te_7 и β -твердых растворов на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$. Совместная кристаллизация α и β фаз заканчивается в двойном эвтектическом равновесии с координатами 35 мол% GeSb_4Te_7 и 725K.



По методу Бриджмена – Стокбаргера были выращены монокристаллы из области твердых растворов разреза GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ для электрофизических измерений. Оптимальный режим роста кристаллов приведен в табл. 2

новлено, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы GeTe – Sb_2Te_3 – SnTe .

2. В разрезе GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ на основе GeSb_4Te_7 при комнатной температуре образуется 15 мол% α , а на основе $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ -20 мол% β области твердого раствора.

3. Монокристаллы из области твердых растворов на основе исходных веществ для физических измерений получали направленной кристаллизацией по методу Бриджмена.

4. Исследованием температурных зависимостей некоторых электрофизических параметров твердого раствора $(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{1-x}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_x$ и $(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{1-x}(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_x$, установлено, что сплавы относятся к классу указанных полупроводников с р-типом проводимости

Таблица 2

Оптимальный режим выращивания монокристаллов $(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{1-x}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_x$ и $(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{1-x}(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_x$

Состав твердого раствора	Тем-па- зоны, К	Скорость дви- жения ампулы, мм/ч	Вес моно- кристал- лов, г	Размер моно- кристаллов, мм
$(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,997}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,003}$	700–800	3,0	6,4	7x16
$(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,994}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,006}$	700–800	3,0	6,4	7x16
$(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,991}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,009}$	700–800	3,0	6,5	7x18
$(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,988}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,012}$	700–800	3,5	6,5	7x18
$(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,985}(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,015}$	700–800	3,5	6,7	7x18
$(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,997}(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,003}$	700–800	3,0	6,7	7x20
$(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,994}(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,006}$	700–800	3,5	6,8	7x20
$(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,991}(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,009}$	700–800	3,5	6,8	7x20
$(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,985}(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,015}$	700–800	4,0	6,7	7x20
$(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8)_{0,980}(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{0,020}$	700–800	4,0	6,9	7x20

Изучены некоторые электрофизические свойства выращенных монокристаллов в температурном интервале 300–750K. Установлено, что все они являются полупроводниками р-типа.

Выводы

1. Впервые построены диаграмма состояния разреза GeSb_4Te_7 – $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$. Уста-

Список литературы

1. Caillat T. Huang C.K. Fteurial J-P et.al. Synthesis and Thermoelectric Properties of Some Materials with PbBi_4Te_7 Crystal Structure // Proc. XIX Int Conf. on Thermoelectrics/ Cardiff: IEEE. – 2000. – P. 151–154.
2. Chung D.-Y., Hogan T., Schindler J. et al. Complex Bismuth Chalcogenides as Thermoelectrics // Proc. XVI Int. Conf. on Thermoelectrics Danver, 1997. – P.459–462.
3. Chung D.-Y., Lordanidis L., Choi K.-S. et al. Complex Chalcogenides as Thermoelectric Materials: A Solid State

Chemistry Approach // *Bull 1 / Korean Chem. Soc.* 1998. V.19, №12. P.1283–1293.

4. Frangis N., Kuypers S., Manolikas C. et al. Continuous Series of One-Dimensional Structures in the Compounds $\text{Bi}_{2+x}\text{Se}_3$, $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_3$, $\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_3$. $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n\text{GeTe}$ and $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n\text{GeTe}$ // *Solid State Commun.* – 1989. – V.69. № 8. – P.817–819.

5. Kanatzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials // *Semiconductors and Semimetals* / Ed. Terry M. Tritt. San Diego: San Francisco: N.Y.: Boston: London: Sydney: Tokyo: Academ. Press. 2001. V.69. P.52–98.

6. Kuypers S., van Tendeloo G., van Landuyt J., Amelinckx S. Electron Microscopic Study of the Homologous Series of Mixed Layer Compounds $\text{R}_2\text{Te}_3(\text{GeTe})_n(\text{R}=\text{Sb,Bi})$ // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V.76. № 1. – P.102–108.

7. Kuznetsov V.L. Kuznetsova L.A. Rowe D.M. Effect of Nonstoichiometry on the Thermoelectric Properties of GeBi_jTe_7 // *Appl.Phys.* 1999. V.85. № 6. P.3207–3210.

8. Kuznetsov V.L. Kuznetsova L.A. Rowe D.M. Electrical Transport Properties of SnBi_4Te and PbBi_jTe with Different Deviations from Stoichiometry // *J. Phys D: Appl. Phys.* – 2001. – V.61.V.34. № 5. – P.700–703.

9. Kuznetsova L.A. Kuznetsova L.A. Rowe D.M. Thermoelectric Properties and Crystal Structure of Ternary Compounds in the $\text{Ge}(\text{Sn,Pb})\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$: Systems // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – V.61. № 8. – P.1269–1274.

10. Shel'tmova L.E. Konstantinov P.P. Kaipmsky O.N. et al. X-ray Diffraction Study and Electrical and Thermal Transport Properties of GeTe-BiTe-, Homologous Series Compounds // *J. Alloys Compd.* – 2001. – V.329. – M 1–2. – P.50–62.

11. Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б. Новое четверное соединение $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ в квазитройной системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{SnTe}$ // *Успехи современного естествознания.* – №6. – 2016. – С.14–18.

12. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Кретова М.А., Флераль Ж.Н. // *Неорган. материалы.* – 1998. – Т.34. №3. – С. 294–301.

13. Скумс В.Ф., Валевский Б.Л., Пашко В.А. // *ЖФХ.* – 1985. – Т.59. №9. – С.2159–2162.

14. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Земсков В.С., Константинов П.П. Слоистые тугтадимитоподобные соединения в системах $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ и их электрофизические свойства.