

54  
А-90

УМ.

ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

На правах рукописи

В. Б. ЧЕРСТВОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТРОЙНОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ  
ГАЛЛИЙ—СЕЛЕН—ТЕЛЛУР

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Баку — 1968

54

A90

СК

Работа выполнена в Институте неорганической и физической химии АН Азерб. ССР.

Официальными оппонентами назначены:

1. Доктор химических наук, профессор П. Ф. Раазаде.
2. Кандидат хим. наук, доцент А. И. Джабаров.

Защита состоится *в начале июня* 1968 года на заседании Совета секции «Химия и технология неорганических веществ и физическая химия» Объединенного Совета по присуждению ученых степеней при ИХИИ имени Ю. Г. Мамадалиева АН Азерб. ССР.

Автореферат разослан *11 апреля* 1968 г.

Ваши замечания по автореферату просим сообщить по адресу: гор. Баку, проспект Нариманова, 29, ИНФХ АН Азерб. ССР.

Ученый Секретарь Совета  
кандидат химических наук

(Байрамов А. М.)

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

В последнее время в поисках качественно новых полупроводниковых материалов особое значение приобретает полупроводниковое материаловедение.

При выявлении новых полупроводниковых веществ с оптимальными свойствами возникла необходимость изучать взаимодействие между известными веществами, имеющими практическое значение. Значительная роль в этом принадлежит физико-химическому исследованию двойных и тройных полупроводниковых систем, обнаружению областей гомогенности, а также выявлению взаимосвязи между составом и свойствами веществ.

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется халькогенидам металлов, в частности, халькогенидам элементов III В группы, которые зарекомендовали себя как ценные полупроводниковые вещества, с практически важными свойствами: электролюминесцентными, фотоэлектрическими, лазерными и др. Несмотря на то, что в советской и зарубежной периодической печати появляется обилие статей, касающихся исследования халькогенидов металлов, число работ, посвященных изучению взаимодействия между самими халькогенидами, в особенности халькогенидами по типу аннионного замещения, ограничено.

Объектами нашего исследования являются галлий, селен и теллур. Выбор этих объектов еще связан с тем, что природные запасы этих редких элементов имеются в Азербайджанской ССР.

Настоящая работа посвящена:

— исследованию химического взаимодействия в тройных разрезах  $Ga_2Te_3-Se$ ,  $Ga_2Te_3-GaSe$ ,  $SeTe-Ga$ , и  $Ga_2Se-GaTe$ ;

— выявлению характера взаимодействия в тройной системе  $Ga-Se-Te$  с выводом диаграммы ликвидуса и построением изотермических разрезов при  $800^\circ$ ,  $600^\circ$ ,  $400^\circ$ ,  $200^\circ$  и  $25^\circ C$ ;

— разработке оптимального режима выращивания монокристаллов из области твердых растворов и изучению их некоторых параметров.

Диссертация состоит из введения и шести глав, включающих обсуждение полученных результатов и общие выводы.

В связи с тем, что предметом исследования является тройная система Ga—Se—Te в первой главе проводится обзор имеющихся в литературе работ по изучению взаимодействия между галлием, селеном и теллуром, свойств образующихся фаз, а также о ранее изученных тройных полупроводниковых системах.

Работами Муттмана, Пеллини и Вю, Кимата, Гризона и др. установлено, что селен и теллур изоморфны и во всем интервале концентраций образуют твердые растворы. Блум, Амирханов и другие обнаружили, что все сплавы теллура с селеном обладают полупроводниковыми свойствами.

Система Ga—Te исследована многими авторами. Клемм и Фогель, Ньюман и Брайс, Даль, Семилетов и Власов, Грамацкий различными методами исследования установили наличие в системе конгруэнтных соединений GaTe и Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, а также инконгруэнтного соединения GaTe<sub>2</sub>; Ньюман и Брайс предполагают существование неустойчивого соединения Ga<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>. В основном расхождения в полученных экспериментальных данных различных авторов приходится на область, богатую теллуром и область расслаивания. Относительно существования Ga<sub>2</sub>Te никаких экспериментальных подтверждений не получено.

Система Ga—Se до последнего времени не была исследована. Однако некоторые соображения относительно строения диаграммы Ga—Se были высказаны Клеммом и Фогелем. Им было установлено существование соединений GaSe и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, а также предполагалось образование Ga<sub>2</sub>Se. Впервые систематическое изучение диаграммы состояния Ga—Se во всем концентрационном интервале проведено Лужной, Бабаевой, Рустамовым. Им подтверждено существование соединений GaSe и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, доказано образование инконгруэнтного соединения Ga<sub>2</sub>Se. Система Ga—Se была также исследована Палатником и Беловой в пределах 0—50 ат % Ga. Мнение авторов последних двух работ несколько расходится относительно температуры плавления эвтектики между GaSe и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Таким образом, исходя из литературных данных, о взаимодействии селена с галлием можно сказать, что в

этих системах наблюдается образование вырожденной эвтектики вблизи металла и затем расслаивание. Последнее свидетельствует о большом различии природы химической связи галлия и халькогенида. Соединения A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> являются линейными фазами (кроме GaSe); они слоистые, диамагнитны. GaSe и GaTe кристаллизуются в структурном типе GaS, для которого характерно образование связи металл-металл, компенсирующей избыток электронов и способствующей проявлению полупроводниковых свойств. Соединения A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> обладают фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами.

Соединения A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>, в основном кристаллизующиеся в структурном типе сфалерита, относятся к группе дефектных алмазоподобных полупроводников. Эти соединения характеризуются малыми значениями подвижности и теплопроводности, большим электросопротивлением и высокой термоэдс.

Указывается, что число изученных тройных полупроводниковых систем с выведенными диаграммами ликвидуса невелико. Исследования в основном проводились по изучению систем типа A<sup>III</sup>—B<sup>V</sup>—C<sup>IV</sup>, A<sup>III</sup>—B<sup>V</sup>—C<sup>II</sup> и A<sup>III</sup>—B<sup>VI</sup>—C<sup>VI</sup>.

В лаборатории химии редких элементов ИИФХ АН Азерб. ССР ранее были исследованы некоторые разрезы тройной системы Ga—Se—Te. В разрезе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—Te обнаружена растворимость вблизи Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и эвтектическое равновесие между исходными компонентами. В системе GaSe—GaTe образуется тройное конгруэнтное соединение Ga<sub>2</sub>SeTe и вблизи исходных компонентов гомогенные области. В разрезе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—GaTe обнаружена область растворимости около Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и область первичной кристаллизации тройного соединения Ga<sub>2</sub>SeTe. Об образовании твердых растворов в системе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> указывали Вулли и Смит, Григорьева, Рустамов, Мушинский и Мушинская.

Таким образом, обнаруженные твердые растворы между Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> дают основание предполагать наличие широких областей гомогенности в тройной системе Ga—Se—Te.

Вторая глава посвящена синтезу и методам исследования. Дан обзор существующих методов синтеза неорганических веществ. При выполнении настоящей работы пользовались прямым методом синтеза в вертикальной однотемпературной качающейся печи или с применением вибрации. Сплавы синтезировались в откачанных до 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. запаянных ампулах при температуре 1000°C. Режим синтеза разрабатывался для сплавов каждого разреза, продолжительность и температуры выдержек устанавливались опытным путем. Сплавы

разреза SeTe—Ga, богатые твердым раствором SeTe при охлаждении расширяются и поэтому синтез этих сплавов проводился в двойных ампулах.

При синтезе пользовались галлием марки ГЛ-00, селеном выпрямительным, теллуrom металлическим дополнительно очищенным трехкратной вакуумной возгонкой или зонной перекристаллизацией.

По каждому разрезу синтезировано 16—19 сплавов. После синтеза с целью установления равновесия применялся продолжительный отжиг (500—600 часов). Достижение равновесного состояния контролировалось измерением микротвердости и рентгенофазовым анализом.

При выполнении исследования пользовались методами дифференциально-термического, микроструктурного, рентгенографического анализов, микротвердости, электропроводности, теплопроводности и термоэда.

**Третья глава** посвящена исследованию взаимодействия в тройных разрезах системы Ga—Se—Te.

Разрез Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Se. Установлено, что этот разрез является неквазибинарным сечением тройной системы Ga—Se—Te. Ликвидус разреза состоит из трех ветвей первичного выделения фаз: β-твердого раствора, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Se(Te).

Небольшие добавки селена к Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> приводят к его растворению и образованию гомогенной области (до 1,6 вес % Se). С дальнейшим увеличением селена в составе сплавов по разрезу идет реакция с образованием Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>:



Образование селенида галлия начинается при 620°C и 16 вес % Se. Изотермические линии при 415 и 410° С отражают соответственно инвариантное перитектическое и эвтектическое равновесие.

Разрез Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—GaSe. Наличие в этом разрезе трехфазных сплавов позволяет отнести его к неквазибинарным сечениям системы Ga—Se—Te. Ликвидус разреза состоит из ветвей первичного выделения фаз GaSe, твердого раствора Ga<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub>, тройного соединения Ga<sub>2</sub>SeTe. Тогда как вблизи Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> гомогенная область обнаружена в пределах 0—24 мол % GaSe, около GaSe растворимость практически отсутствует. Сплавы 24—85 мол % GaSe кристаллизуются в виде механических смесей Ga<sub>2</sub>SeTe и Ga<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub>. Изотермическая линия при 750°C (сплавы 85—100 мол % GaSe) отражает тройное эвтектическое равновесие трех фаз GaSe, Ga<sub>2</sub>SeTe и Ga<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub>.

Рентгенографическое исследование сплавов из области твердых растворов показало, что последние кристаллизуются на основе высокотемпературной (гексагональной) модификации Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Определены параметры решетки сплавов 90 мол % Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+10 мол % GaSe и 80 мол % Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+20 мол % GaSe соответственно:  $a=3,811$ ;  $c=8,73\text{A}$  и  $a=3,794$ ;  $c=8,551\text{A}$ .

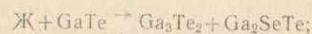
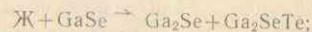
Температурная зависимость электропроводности и теплопроводности сплавов из области твердых растворов показывает, что они являются полупроводниками p-типа.

Разрез SeTe—Ga является неквазибинарным сечением тройной системы Ga—Se—Te. Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации твердых растворов Se(Te), Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, твердых растворов Ga<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub>, тройного соединения Ga<sub>2</sub>SeTe и области расщавания. Наличие областей гомогенности твердых растворов Se(Te) (до 3 ат % Ga) и Ga<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub> (до 2,5 ат % Ga) по разрезу SeTe—Ga дают основание утверждать, что указанные твердые растворы образуются не только в системе Se—Te и по разрезу Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, но имеют значительные области гомогенности в тройной системе Ga—Se—Te.

В сплавах разреза в твердом состоянии совместно с другими фазами обнаруживается перитектическое соединение GaTe<sub>3</sub>. Со стороны галлия наблюдаются вырожденная эвтектика и затем расщавание. Следует отметить, что часть разреза SeTe—Ga от тройного соединения Ga<sub>2</sub>SeTe до вершины галлия является квазибинарным сечением тройной системы Ga—Se—Te.

Характер изменения электропроводности от температуры сплавов из области твердых растворов Se(Te) указывает, что они обладают полупроводниковыми свойствами и незначительным температурным коэффициентом электропроводности.

Разрез Ga<sub>2</sub>Se—GaTe интересен тем, что на нем проявляются реакции четырехфазного образования перитектических соединений Ga<sub>2</sub>Se и Ga<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>:



при высоких температурах имеются поля выделения этих соединений. Установлено, что вышеуказанные соединения с понижением температуры распадаются соответственно на GaSe и Ga и на GaTe и Ga.

Четвертая глава посвящена описанию ликвидуса тройной системы Ga—Se—Te и изотермических разрезов при 800°, 600°, 400°, 200° и 25°C.

В тройной системе Ga—Se—Te имеются 11 полей первичной кристаллизации фаз, которые разделены 13-ю кривыми моновариантного равновесия и шесть точек невариантного равновесия, из них три эвтектические и три перитектические. Наибольшую часть кристаллизационного поля занимает высокотемпературное соединение  $Ga_2Se_3$  (около 46%). Довольно обширную область занимает кристаллизационное поле тройного соединения  $Ga_2SeTe$ , которое расположено в центре концентрационного треугольника и, вклиниваясь между полями GaSe и GaTe, разделяет их. Значительную область занимают твердые растворы между Se и Te (10,9%) и твердые растворы  $Ga_2(Se, Te)_3$  (7,4%). Области кристаллизации перитектических соединений  $Ga_2Se$ ,  $Ga_2Te_2$  и  $GaTe_3$  сравнительно малы. Расплавление, начинаясь от стороны Ga—Se продолжается до стороны Ga—Te, занимая область у галлиевой вершины (5,5%).

Тройная система Ga—Se—Te триангулируется на 7 вторичных систем, которые могут быть представлены в отдельности как тройные системы и иметь самостоятельные диаграммы состояния:

1. Se— $Ga_2Se_3$ —Te, 2.  $Ga_2Se_3$ — $Ga_2Te_3$ —Te, 3.  $Ga_2Se_3$ — $Ga_2SeTe$ — $Ga_2Te_3$ , 4.  $Ga_2Se_3$ —GaSe— $Ga_2SeTe$ , 5.  $Ga_2Te_3$ —GaTe— $Ga_2SeTe$ , 6.  $Ga_2SeTe$ —Ga—GaSe, 7.  $Ga_2SeTe$ —Ga—GaTe.

Построены изотермические разрезы тройной системы Ga—Se—Te при 800°, 600°, 400°, 200° и 25°C, которые дают возможность судить о распространении однофазных областей и полей совместной кристаллизации в тройной системе Ga—Se—Te при различных температурах. Изотерма при 800°C (рис. 1) характеризуется наличием обширной области однородного расплава и равновесием расплав—твердая фаза. Эта изотерма пересекает поверхность солидус вблизи тупоугольных бинарных соединений, вследствие чего на ней отмечаются однофазные области выделения этих соединений в твердом состоянии. Вблизи  $Ga_2Se_3$  твердые растворы между селенидом и теллуридом галлия закристаллизовались, тогда как остальная — находится в равновесии с жидкостью. Трехфазная область  $Ж+GaSe+Ga_2Se$  вторичной системы GaSe—Ga— $Ga_2SeTe$  отражает образование инконгруэнтного соединения  $Ga_2Se$  по реакции  $Ж+GaSe \rightarrow Ga_2Se$ . Вблизи галлиевой

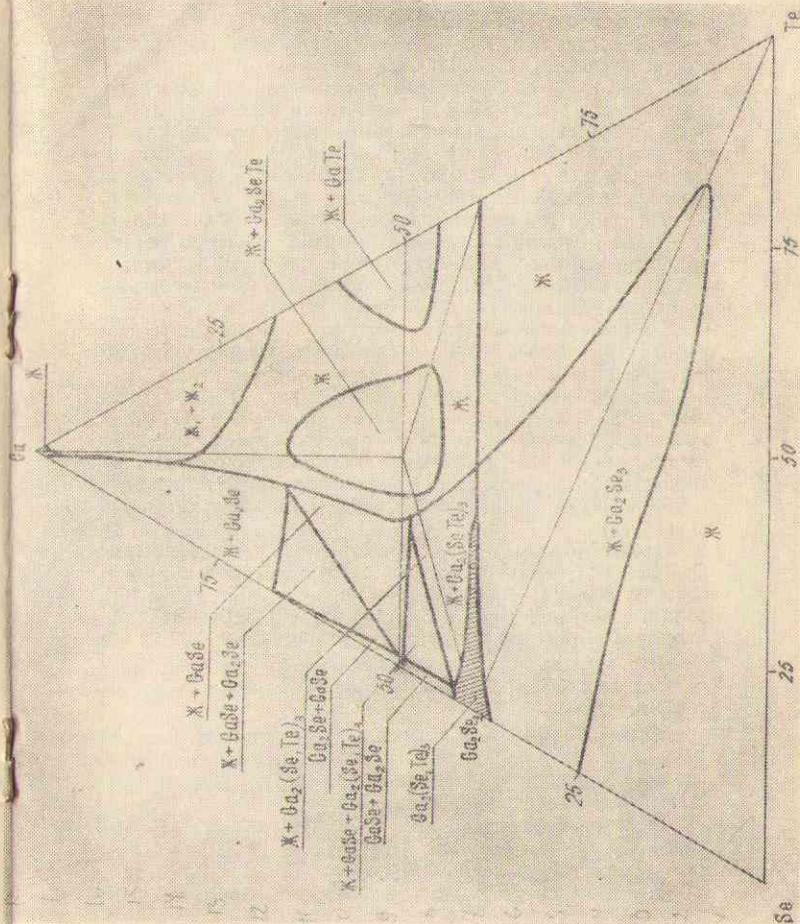


Рис. 1. Изотермический разрез системы Ga—Se—Te при 800°C.

вершины область однородного расплава (Ж) распадается на два жидких слоя ( $Ж_1 + Ж_2$ ).

На разрезе при 600°C область однородного расплава значительно уменьшается, за счет чего увеличивается область  $Ж + Ga_2Se_3$ . Очень малые участки, где жидкость сосуществует с твердой фазой с понижением температуры еще более сужаются, в результате чего образуется плоскость тройной эвтектики, при температуре которой все сплавы систем  $GaSe - Ga_2Se_3 - Ga_2Te_3$  и  $GaTe - Ga_2Se_3 - Ga_2Te_3$  заканчивают кристаллизацию (750 и 690°C).

На изотермическом разрезе при 400°C вблизи  $Se - Te$  из расплава выделяются твердые растворы  $Se(Te)$  ( $\alpha$ ). В теллурическом углу эти твердые растворы уже закристаллизовались. Область  $Ж + Ga_2Se_3$  значительно уменьшилась за счет появления областей  $Ga_2Se_3 + \alpha$  и  $Ж + Ga_2Se_3 + \alpha$ .

На изотермическом разрезе при 200°C  $\alpha$ -твердые растворы почти полностью закристаллизовались. Область однородного расплава мала и расположена в галлиевом углу.

Изотермический разрез при 25°C (рис. 2) отличается тем, что все сплавы тройной системы  $Ga - Se - Te$  закончили кристаллизацию. Область твердых растворов между  $Se$  и  $Te$  на этом разрезе уменьшилась до 7,6% от общего состава (при температуре ликвидуса они занимают 10,9%), а между  $Ga_2Se_3$  и  $Ga_2Te_3$  уже составляет 3,3% (7,4% при температуре ликвидуса).

Таким образом, в твердом состоянии в тройной системе  $Ga - Se - Te$  существует два ряда непрерывных твердых растворов — между  $Ga_2Se_3$  и  $Ga_2Te_3$  и между  $Se$  и  $Te$ ; кроме того вблизи соединений  $GaSe$  и  $GaTe$  по разрезу  $GaSe - GaTe$  обнаружена взаимная растворимость компонентов.

Пятая глава посвящена выращиванию монокристаллов сплавов из области твердых растворов и исследованию их свойств.

Разработан режим и выращены монокристаллы методом Бриджмена (вертикальный вариант) в движущейся печи вдоль стационарно укрепленного контейнера. Состав и свойства монокристаллов приведены в таблице.

Рентгенографическими исследованиями установлено, что указанные твердые растворы кристаллизуются на основе гексагональной модификации  $Ga_2Te_3$ .

Как известно, устойчивой модификацией  $Ga_2Te_3$  является кубическая. Лаутцем и Харбеке на кривой температурной зависимости электросопротивления  $Ga_2Te_3$  отмечена аномалия

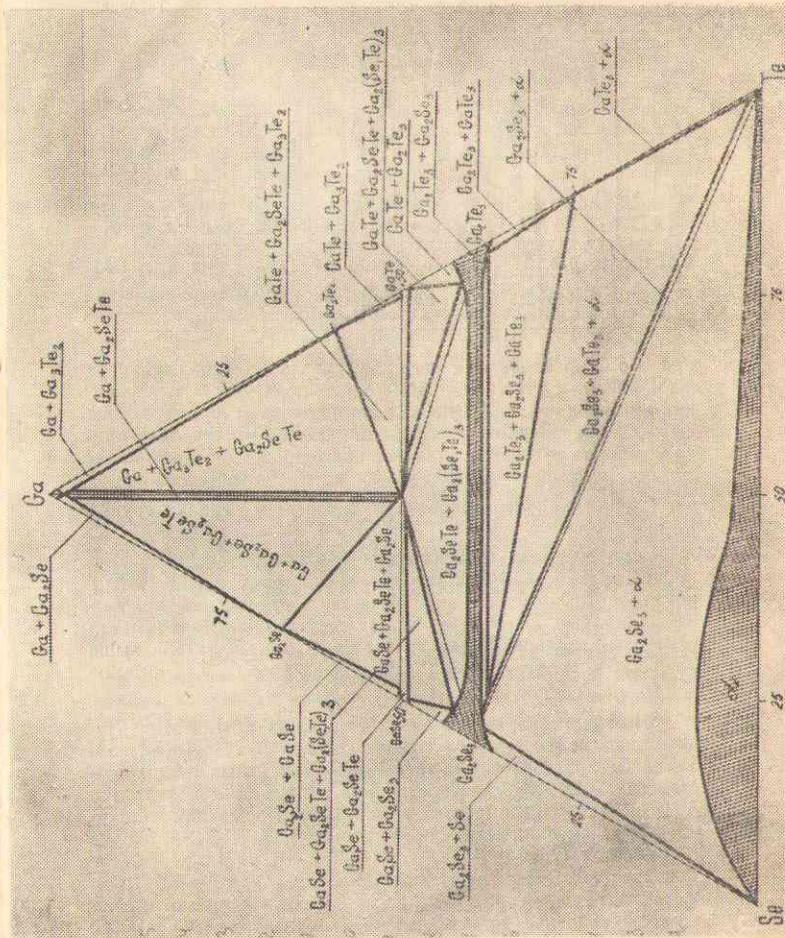


Рис. 2. Изотермический разрез при 25°C.

Таблица

Состав монокристаллов, мол. %		Температура зон печи, °C		Скорость движения печи, мм/час.	Параметры, Å		Электропроводность, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	Теплопроводность, кал. см. сек град.	Термоэдс. мв/град.	Ширина запрещенной зоны, эв	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>
Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	GaSe	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>		a	c					
90	10	820	780	3,5	3,82	8,913	1,95·10 <sup>-7</sup>	1,01·10 <sup>-3</sup>	460	1,40	253
80	20	800	760	2,3	3,88	8,96	1,18·10 <sup>-8</sup>	0,88·10 <sup>-3</sup>	500	1,35	272

при 670°C на основании чего высказано предположение о возможности существования высокотемпературной модификации теллурида галлия. Впервые нами доказано существование высокотемпературной модификации Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, установлена принадлежность ее к гексагональной сингонии и вычислены параметры решетки этой модификации a=3,85; c=8,82 Å и c/a=2,29; наиболее вероятная пространственная группа P6<sub>3</sub>mc.

Температурная зависимость электропроводности, теплопроводности и термоэдс указанных монокристаллов (табл.) показывает, что сплавы обладают полупроводниковыми свойствами. Переход в область собственной проводимости отмечен у сплава 90 мол. % Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+10 мол. % GaSe выше 350°C, а у сплава 80 мол. % Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+20 мол. % GaSe выше 450°C.

Шестая глава посвящена обсуждению результатов изучения взаимодействия в разрезах Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Se, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-GaSe, SeTe-Ga и Ga<sub>2</sub>Se-GaTe, являющихся сечениями тройной системы Ga-Se-Te. Отмечается, что вблизи соединения типа A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> (Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) имеется сравнительно большая растворимость, причем концентрация ее в разрезе Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-GaSe доходит до 24 мол. % GaSe, а в разрезе Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Se до 1,6 вес. % Se. Меньшая область растворимости наряду с различием структур и размерных факторов в основном объясняется отличием химической связи чистого селена (ковалентная, цепочечная структура) и теллурида галлия (ионно-ковалентная, тетраэдр-

рическая). Несмотря на различие структур исходных веществ, растворимость в разрезе Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-GaSe увеличивается, что связано с близостью химической связи обоих соединений, выраженной ионно-ковалентной с тетраэдрической координацией атомов. Действительно, в селениде галлия, имеется ионно-ковалентная связь и частично тетраэдрическое расположение атомов; атомы галлия имеют тетраэдрическое окружение, а селен — координационное число три.

Далее указывается, что подобно исходным компонентам в сплавах из области твердых растворов сохраняются полупроводниковые свойства. Это дает нам основание заключить, что в указанных твердых растворах природа химической связи аналогична исходным компонентам. По ковалентной схеме химической связи в Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, объясняется возникновение полупроводниковых свойств в сплавах из области твердых растворов сохранением sp<sup>3</sup> — гибридной связи и стабильной электронной конфигурации вокруг атома неметалла.

Во второй части обсуждения полученные результаты химического взаимодействия в тройной системе Ga-Se-Te сравниваются с подобными тройными системами и другими ранее изученными тройными полупроводниковыми системами, число которых, к сожалению, пока ограничено. В тройных системах из галлия и халькогенов отмечена закономерность между изменением разности квантовых чисел халькогенов и характером химического взаимодействия. Тогда как в системе Ga-S-Se наблюдаются обширные области твердых растворов, вследствие близости квантовых чисел S и Se, в системе Ga-Se-Te наряду с обширными областями гомогенности образуется тройное соединение Ga<sub>2</sub>SeTe, в системе Ga-S-Te взаимодействие ограничивается вследствие большой разницы главных квантовых чисел S и Te и области гомогенности в этой системе незначительны.

Сравнение диквидусов тройных систем из галлия и халькогенов показывает, что, чем больше теплообразования, ширина запрещенной зоны и ионность одноатомных соединений, чем более соединение стабильно, тем большая часть кристаллизационного поля будет принадлежать этому соединению (Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в системе Ga-Se-Te, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в системе Ga-S-Se, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в системе Ga-S-Te).

То же можно отнести к системам типа A<sup>III</sup>-B<sup>V</sup>-C<sup>IV</sup> и A<sup>III</sup>-B<sup>V</sup>-C<sup>II</sup>, где большую часть кристаллизационного поля занимают соединения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>.

## Выводы

1. Разработан режим синтеза и гомогенизации сплавов тройной системы Ga—Se—Te и методами дифференциально-термического, микроструктурного, рентгеноструктурного анализа, а также микротвердости, электропроводности, теплопроводности и термоэдс изучено взаимодействие в тройных разрезах  $Ga_2Te_3$ —Se и  $Ga_2Te_3$ —GaSe, SeTe—Ga и  $Ga_2Se$ —GaTe. Выведены диаграммы состояния указанных разрезов, построена диаграмма ликвидуса и изотермы 800°, 600°, 400°, 200° и 25°C тройной системы Ga—Se—Te. Разработан режим выращивания монокристаллов некоторых сплавов, изучены полупроводниковые свойства, как поликристаллических, так и монокристаллических образцов, указанной тройной системы.

2. В результате исследования взаимодействия в разрезах установлено:

а) разрез  $Ga_2Te_3$ —Se — неквазибинарное сечение тройной системы Ga—Se—Te, растворимость со стороны  $Ga_2Te_3$  составляет 1,6 вес % Se. Взаимодействие между компонентами протекает с образованием  $Ga_2Se_3$ ;

б) разрез  $Ga_2Te_3$ —GaSe — неквазибинарный, растворимость вблизи  $Ga_2Te_3$  составляет 24 мол % GaSe при комнатной температуре. Сплавы из области твердых растворов обладают полупроводниковыми свойствами и проводимостью p-типа;

в) разрез SeTe—Ga — неквазибинарный; область гомогенности вблизи Se(Te) составляет при комнатной температуре 3 ат % Ga, а твердые растворы между  $Ga_2Se_3$  и  $Ga_2Te_3$  распространяются по разрезу от 38,5—41 ат % Ga. Последнее позволяет сделать вывод о том, что твердые растворы между Se и Te, а также между  $Ga_2Se_3$  и  $Ga_2Te_3$  имеют значительные области гомогенности в тройной системе Ga—Se—Te. Сплавы из области твердых растворов на основе Se и Te обладают полупроводниковыми свойствами;

г) разрез  $Ga_2Se$ —GaTe — неквазибинарное сечение тройной системы Ga—Se—Te. Растворимость вблизи исходных компонентов отсутствует. Соединения  $Ga_2Se$  и  $Ga_2Te_2$ , образующиеся по перитектическим реакциям распадаются соответственно на GaSe и Ga и на GaTe и Ga.

3. Впервые установлено существование высокотемпературной модификации  $Ga_2Te_3$  и вычислены ее параметры решетки:  $a=3,85$ ,  $c=8,82$ . Выявлено, что твердые растворы в разрезе  $Ga_2Te_3$ —GaSe кристаллизуются на основе гексагональной модификации  $Ga_2Te_3$ .

4. На основании изученных разрезов и обобщения литературных данных построена диаграмма ликвидуса тройной системы Ga—Se—Te. В системе — 13 кривых моновариантного равновесия разделяют 11 полей первичной кристаллизации фаз и одно поле расщавления, 3 эвтектических и 3 перитектических точки невариантного равновесия; тройная система Ga—Se—Te разбивается на 7 вторичных систем. Сложное взаимодействие выражается в образовании тройного соединения  $Ga_2SeTe$  и двух рядов непрерывных твердых растворов: между  $Ga_2Se_3$  и  $Ga_2Te_3$  и между Se и Te.

5. Построенные изотермические разрезы тройной системы Ga—Se—Te при 800°, 600°, 400°, 200° и 25°C дадут возможность проследить за характером кристаллизации сплавов, а также освоить технологию получения полупроводниковых веществ на основе галлия, селена и теллура, в особенности из областей гомогенности. Установлено, что области твердых растворов в тройной системе Ga—Se—Te с понижением температуры до 25°C сокращаются почти в два раза.

6. Разработан режим и впервые выращены монокристаллы сплавов из области твердых растворов состава: 90 мол %  $Ga_2Te_3$  и 10 мол % GaSe, 80 мол %  $Ga_2Te_3$  и 20 мол % GaSe методом направленной кристаллизации (Бриджмена). Изучение электропроводности, теплопроводности и термоэдс монокристаллов показало, что они обладают полупроводниковыми свойствами; последнее может служить причиной для более детального изучения этих сплавов, обладающих ценными свойствами и более высокой термоэдс по сравнению с исходными компонентами.

7. Установлено, что в некоторых сплавах из области твердых растворов температурный коэффициент электропроводности в широком диапазоне температур изменяется незначительно, поэтому возможно рекомендовать их к исследованию с целью применения в качестве объемных сопротивлений.

Основное содержание работы было доложено на Отчетных научных конференциях и на ученых советах ИНФХ Азерб. ССР (Баку, 1961—1967 гг.), на годичном собрании Академии наук Азербайджанской ССР (Баку, 1965), на проблемном Совете по химии полупроводников АН СССР (Москва, 1965 г.).

Основные результаты работы опубликованы в статьях:

1. П. Г. Рустамов, В. Б. Черстова, М. Г. Сафаров. Взаимодействие в системе  $GaSe-Ga_2Te_3$ , Азерб. хим. журнал, № 3, 1965.

2. П. Г. Рустамов, Б. К. Бабаева, В. Б. Черстова. Взаимодействие элементарных селена и теллура с теллуридом и селенидом галлия типа  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , Азерб. хим. журнал № 3, 1966.

3. П. Г. Рустамов, В. Б. Черстова. Ликвидус системы  $Ga-Se-Te$ , Азерб. хим. журнал, № 2, 1967.

4. М. Г. Сафаров, П. Г. Рустамов, Р. С. Гамидов, В. Б. Черстова. О вюрцитной модификации  $Ga_2Te_3$  и твердых растворах на его основе. Ж. неорг. материалы, т. 4, № 1, 1968.

5. П. Г. Рустамов, В. Б. Черстова, М. А. Алиджанов. Получение монокристаллов из твердых растворов  $Ga_2Te_3-GaSe$  и изучение их некоторых свойств. Ж. неорг. материалы, (в печати).

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

Подписано в набор 2.IV.68 г. Подписано к печати 5.IV. 68 г.  
Формат 60×90. Объем 1,0 п. л. Тираж 200.  
ФГ 08642 Тип. «На страже», Фабрициуса, 26. Зак. 1304