

М. П.

СН

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

М К Р Т Ч Я Н С Т Е П А Н А Р О Ц Я Н В И Ч

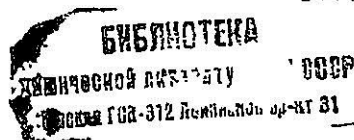
УДК 541.123.3:621.315.692

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ
 $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$
И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ

(Специальность 02.00.04 – физическая химия)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 1988



Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова АН СССР и Физико-техническом институте
АН Туркменской ССР

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
К. ДОВЛЕТОВ

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Э. Г. ШУКОВ

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор А. С. ПАШИНКИН

кандидат химических наук, старший научный сотрудник С. Ф. МАРЕНКИН

Ведущая организация:

НИИ Физико-химических проблем Белорусского государственного
университета им. В.И. Ленина

Защита состоится "19. января. 1988" года на заседании
Специализированного совета К 002.37.02 по присуждению учёной
степени кандидата химических наук при Институте общей и неор-
ганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (117907, ГСП-1, Москва
В-71, Ленинский проспект, 31) в

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

Автореферат разослан "16. декабря. 1988г.

Учёный секретарь Специализированного
совета, кандидат химических наук

Э. Г. Шуков Э. Г. ШУКОВ

Общая характеристика работ

Актуальность тем. Соединения A^2B^6 и твердые растворы на их основе занимают видное место в числе наиболее важных и перспективных материалов, применение которых для ряда быстро развивающихся областей науки и техники дает несомненные преимущества. На основе этих материалов изготавливаются фотосопротивления, светодиоды, термоэлектрические преобразователи, ИК фотодетекторы, широко применяемые в электронной технике.

Близость ширины запрещенной зоны некоторых представителей этого класса, в частности селенида кадмия и твердых растворов на его основе, к максимуму солнечного излучения, делает их перспективными для создания на их основе высокоэффективных преобразователей солнечной энергии. Особый научный и практический интерес представляют также твердые растворы на основе бесщелевых полупроводников этого класса, в частности селенида ртути. Здесь возможна реализация перехода бесщелевого полупроводника (БП) в обыкновенный полупроводник (ОП) и образование твердых растворов с шириной запрещенной зоны меньше 0,1 эВ. В природе пока не найдены элементарные или бинарные полупроводники с $E_g < 0,1$ эВ, хотя материал с такой шириной запрещенной зоны крайне необходим прежде всего для ИК оптоэлектроники.

Из-за тенденции к одностороннему отклонению от стехиометрии в соединениях A^2B^6 обычным легированием трудно осуществлять инверсию типа проводимости и целенаправленно изменить их электрические, фотоэлектрические и оптические свойства. Указанные трудности могут быть преодолены использованием твердых растворов на основе этих соединений.

На основании вышеизложенного определяется актуальность изучения физико-химического взаимодействия в системах $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$, определения границ образования твердых раство-

ров на основе исходных соединений, определения условий синтеза полукристаллических образцов выявленных фаз с воспроизводимыми электрическими характеристиками и исследования их электрофизических, фотоэлектрических и фотоэлектрохимических свойств с целью выявления областей их практического применения.

Выбор тройных соединений $Cu_2Ge(Sn)Se_3$ в качестве второго компонента объясняется тем, что они являются кристаллохимическими аналогами соединений A^2B^6 и обладают отличными от $CdSe$ и $HgSe$ электрическими характеристиками.

Цель работы заключалась в исследовании физико-химического взаимодействия в системах $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ и комплексном изучении физико-химических, электрофизических и фотоэлектрических свойств образующихся фаз.

Научная новизна:

1. Изучено взаимодействие в системах $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ и построены диаграммы плавкости этих систем. Установлено, что в системах при соотношении исходных соединений 1:1 образуются четверные соединения $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$, а на основе исходных соединений - ограниченные области твердых растворов.

2. Разработан новый способ получения поликристаллического $HgSe$ из элементов. Определены режимы синтеза крупноблочных поликристаллических образцов твердых растворов и четверных соединений систем $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ с воспроизводимыми электрическими свойствами.

3. Показано, что введением $Cu_2Ge(Sn)Se_3$ можно изменить тип проводимости $CdSe$ от n к p , увеличить электропроводность, расширить область спектральной fotocувствительности и уменьшить ширину запрещенной зоны твердых растворов на основе селенида кадмия.

4. Установлено, что с ростом содержания Cu_2SnSe_3 в твердых растворах на основе селенида ртути реализуется переход боошелевой полупроводник - обыкновенный полупроводник.

5. Установлена взаимосвязь основных электрофизических параметров твердых растворов на основе тройных соединений с содержанием двойных соединений.

6. Установлена взаимосвязь физико-химических и электрофизических параметров четверных соединений $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$ от их молекулярной массы.

Практическая ценность. Построенные диаграммы состояния систем $Cd(Hg)Se-Cu_2Ge(Sn)Se_3$ и результаты исследования физико-химических, электрофизических и фотоэлектрических свойств выявленных фаз являются справочными данными. Высокая фоточувствительность твердых растворов на основе $CdSe$ в широкой области спектра (0,4 - 2,0 мкм), обладающих дырочной проводимостью при 300 К, делает возможным создание на их основе фотоэлектрических преобразователей световой энергии. Широкий спектр фоточувствительности фотоанода на основе твердого раствора $0,95 CdSe + 0,05 Cu_2SnSe_3$ в видимой области спектра, наряду с его коррозионной устойчивостью, открывает возможность создания на его основе высокоэффективных фотоанодов для преобразования солнечной энергии фотоэлектрохимическим методом. Узкозонные твердые растворы на основе селенида ртути представляют практический интерес для ИК оптоэлектроники, а твердый раствор состава $0,85 HgSe + 0,15 Cu_2SnSe_3$ может быть использован в качестве термоэлектрического материала.

Полученные диссертантом некоторые составы твердых растворов на основе селенида кадмия использовались в проблемной лабора-

рагории физики полупроводниковых материалов и приборов Ереванского государственного университета, о чем имеется справка.

Автор защищает:

-результаты исследования физико-химического взаимодействия в системах $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$.

-экспериментально установленные оптимальные условия синтеза твердых растворов систем $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ и четверных соединений $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$.

-новый способ получения поликристаллического селенида ртути из элементов.

-переход БН - ОП реализующийся в твердых растворах на основе селенида ртути.

-результаты исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств фаз, образующихся в системах $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VIII Всесоюзной конференции по термическому анализу (г.Куйбышев, 1982г.), II Всесоюзном семинаре "Материалы для термоэлектрических преобразователей" (г.Ленинград, 1987г.), IV Научно-практической конференции молодых ученых и специалистов АН Туркм.ССР (г.Ашхабад, 1987г.), на научных семинарах совместного заседания отделов полупроводников и материаловедения Физико-технического института АН Туркменской ССР (г.Ашхабад, 1987г.), на коллоквиумах лаборатории особо чистых веществ ИОНХ АН СССР им.Н.С.Курнакова (г.Москва, 1987г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей и 3 тезиса докладов.

Объем работы: Диссертационная работа изложена на 128 стр. машинописного текста, состоит из введения, 5 глав и выводов, содержит 41 рис., 9 таблиц. Список цитируемой литературы насчи-

тывает 130 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание работы

Во введении дано обоснование выбор темы и отмечена ее актуальность в научном и практическом аспектах.

Первая глава представляет обзор литературы, в которой рассмотрены методы получения исходных соединений в моно- и поликристаллическом виде. Проведен анализ физико-химических, электрофизических и фотоэлектрических свойств исходных, четверных соединений $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$ и сплавов систем $Cu_2Ge(Sn)Se_3 - Cd(Hg)Se$. Сформулированы цели и задачи работы.

Во второй главе приведены методы экспериментальной работы, характеристика используемых исходных веществ, режимы синтеза исходных соединений и твердых растворов на их основе, а также четверных соединений $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$.

Экспериментальная работа заключалась в изучении взаимодействия в системах $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$, исследовании физико-химических свойств сплавов этих систем, определении области образования твердых растворов, изучении характера образования четверных соединений $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$, исследовании электрофизических параметров выявленных фаз в зависимости от температуры и состава компонентов, а также изучении фотоэлектрических и фотоэлектрохимических свойств твердых растворов на основе селенида кадмия.

Оптимальные условия синтеза и температуры гомогенизирующего отжига выбрали на основе данных, полученных в результате предварительных термографических исследований сплавов указанных систем, а также анализа литературных данных о физико-химических свойствах исходных соединений.

Поликристаллические образцы четверных соединений и твердых растворов систем $CdSe - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ получали прямым синтезом из элементов в вакуумированных кварцевых ampулах.

Синтез сплавов систем $HgSe-Cu_2Ge(Sn)Se_3$ также проводили в вакуумированных кварцевых ампулах, ступенчатым нагреванием и охлаждением. Однако, поскольку работа с металлической ртутью связана с определенными трудностями, то для получения сплавов систем использовали заранее синтезированный $HgSe$. Нами был разработан новый способ получения поликристаллического селенида ртути. Суть метода заключается в том, что эквимольные количества селена и ртути подвергается совместной перегонке в эвакуированной кварцевой ампуле.

При выполнении экспериментальной части диссертации использовали дифференциально-термический (ДТА), рентгенофазовый (РФА), микроструктурный анализ (МСА), определяли микротвердость, пикнометрическую плотность, а также электрофизические, фотоэлектрические и фотоэлектрохимические свойства образцов. Измерения удельной электропроводности (σ) и коэффициент Холла (R) проводили четырех зондовым методом по компенсационной схеме при постоянном электрическом и магнитном полях. Для изучения температурной зависимости σ , R и термо-э.д.с. (α) образцов использовали специально сконструированную измерительную ячейку, позволяющую измерять указанные параметры на одном и том же образце в ходе одного эксперимента, что имеет важное значение для последующего анализа полученных результатов.

Третья глава посвящена исследованию физико-химического взаимодействия в системах $CdSe-Cu_2GeSe_3$, $CdSe-Cu_2SnSe_3$, $HgSe-Cu_2GeSe_3$, $HgSe-Cu_2SnSe_3$. На основании ДТА, РФА, МСА и результатов измерения микротвердости и плотности построены диаграммы состояния указанных систем (рис. 1, 2, 3, 4). Исследованные системы являются квазибинарными. Во всех системах имеются ограниченные области твердых растворов на основе исходных соеди-

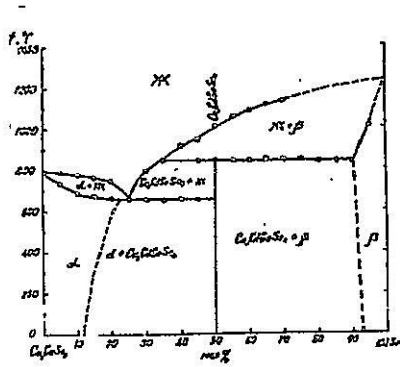


Рис.1. Диаграмма состояния системы Cu_2GeSe_3 - CdSe

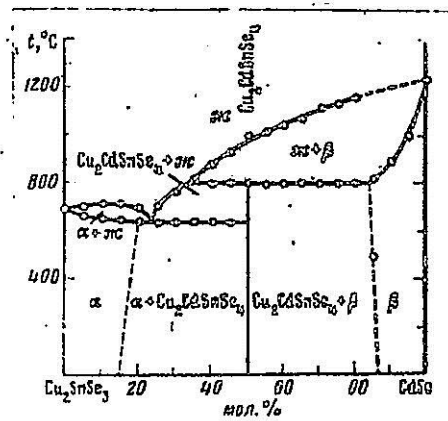


Рис.2. Диаграмма состояния системы Cu_2SnSe_3 - CdSe

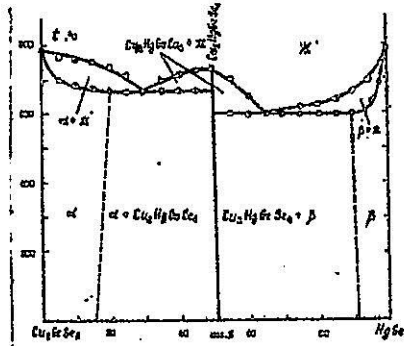


Рис.3. Диаграмма состояния системы $Cu_2FeSe_3 - HgSe$

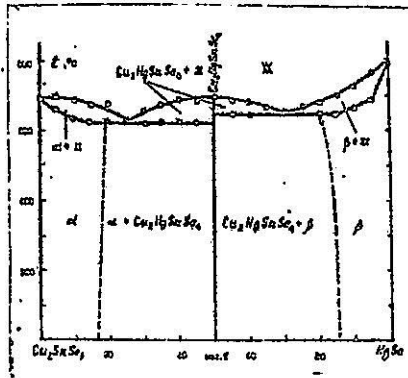


Рис.4. Диаграмма состояния системы $Cu_2SnSe_3 - HgSe$

нений. В системах при взаимодействии эквимольных количеств исходных соединений образуются четверные соединения $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$, кристаллизующиеся в тетрагональной решетке. Соединения $Cu_2CdGeSe_4$ и $Cu_2CdSnSe_4$ плавятся инконгруэнтно при 840 и 795°C, а соединения $Cu_2HgGeSe_4$ и $Cu_2HgSnSe_4$ - конгруэнтно при 735 и 695°C соответственно.

В системе $CdSe - Cu_2GeSe_3$ эвтектическая точка имеет координаты 25 мол.% Cu_2GeSe_3 и температуру 660°C. Область гомогенности со стороны Cu_2GeSe_3 составляет 12 мол.% $CdSe$ со стороны $CdSe$ - 7 мол.% Cu_2GeSe_3 .

В системе $CdSe - Cu_2SnSe_3$ эвтектическая точка имеет состав 23,5 мол.% Cu_2SnSe_3 и температуру 640°C. Область гомогенности на основе Cu_2SnSe_3 составляет 15 мол.% $CdSe$, на основе $CdSe$ - 12 мол.% Cu_2SnSe_3 .

В системе $HgSe - Cu_2GeSe_3$ эвтектика между Cu_2GeSe_3 и $Cu_2HgGeSe_4$ соответствует 30 мол.% Cu_2GeSe_3 и температуре 665°C, а эвтектика между $HgSe$ и $Cu_2HgGeSe_4$ соответствует 35 мол.% $HgSe$ и температуре 695°C. Область гомогенности со стороны Cu_2GeSe_3 простирается до 15 мол.% $HgSe$, а со стороны $HgSe$ до 9 мол.% Cu_2GeSe_3 .

В системе $HgSe - Cu_2SnSe_3$ эвтектика, образующаяся между $Cu_2HgSnSe_4$ и Cu_2SnSe_3 , соответствует 30 мол.% тройного соединения и температуре 625°C, а эвтектика между $Cu_2HgSnSe_4$ и $HgSe$ соответствует 30 мол.% $HgSe$ и температуре 650°C. Область гомогенности со стороны Cu_2SnSe_3 составляет 17 мол.% $HgSe$, со стороны $HgSe$ - 15 мол.% Cu_2SnSe_3 .

В области существования твердых растворов наблюдается закономерное изменение физико-химических (табл. I, 2) и электрофизических параметров (табл. 3, 4) сплавов указанных систем.

Таблица I

Данные ГФА, микротвердости и плотности твердых растворов

Систем		CdSe - Cu ₂ Te(Sn)Se ₃		Состав		а, Å	с, Å	Н, МПа	ρ, г/см ³
Cu ₂ TeSe ₃									
0,95	Cu ₂ TeSe ₃ + 0,05 CdSe	5,564	10,976	3170,0	5,50				
0,90	Cu ₂ TeSe ₃ + 0,10 CdSe	5,568	10,972	3300,0	5,55				
0,88	Cu ₂ TeSe ₃ + 0,12 CdSe	5,592	10,968	3490,0	5,58				
0,07	Cu ₂ TeSe ₃ + 0,93 CdSe	5,594	10,965	3640,0	5,61				
0,05	Cu ₂ TeSe ₃ + 0,95 CdSe	5,65	10,96	2320,0	5,45				
0,03	Cu ₂ TeSe ₃ + 0,97 CdSe	4,286	7,003	1600,0	5,94				
0,05	Cu ₂ TeSe ₃ + 0,95 CdSe	4,290	7,008	1420,0	5,90				
0,03	Cu ₂ TeSe ₃ + 0,97 CdSe	4,296	7,014	1200,0	5,87				
0,10	Cu ₂ SnSe ₃ + 0,90 CdSe	4,302	7,020	900,0	5,81				
0,12	Cu ₂ SnSe ₃ + 0,88 CdSe	4,299	7,022	1050,0	5,86				
0,85	Cu ₂ SnSe ₃ + 0,15 CdSe	4,296	7,024	1150,0	5,90				
0,90	Cu ₂ SnSe ₃ + 0,10 CdSe	4,294	7,026	1300,0	5,94				
0,95	Cu ₂ SnSe ₃ + 0,05 CdSe	5,72	11,12	1800,0	5,77				
0,85	Cu ₂ SnSe ₃ + 0,15 CdSe	5,714	-	3360,0	5,87				
0,90	Cu ₂ SnSe ₃ + 0,10 CdSe	5,706	-	3250,0	5,84				
0,95	Cu ₂ SnSe ₃ + 0,05 CdSe	5,698	-	2900,0	5,80				
	Cu ₂ SnSe ₃	5,688	-	2570,0	5,72				

Таблица 2

Данные РФА, микроверности и плотности твердых растворов
систем $HgSe - Cu_2Se(Sn)Se_3$.

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$d, \text{г/см}^3$
Cu_2SeSe_3	5,584	10,976	3170,0	5,50
0,95 $Cu_2SeSe_3 + 0,05 HgSe$	5,592	10,996	3050,0	5,64
0,90 $Cu_2SeSe_3 + 0,10 HgSe$	5,600	11,016	2920,0	5,77
0,85 $Cu_2SeSe_3 + 0,15 HgSe$	5,608	11,036	2800,0	5,91
$Cu_2HgSeSe_4$	5,670	11,000	1800,0	6,48
0,09 $Cu_2SeSe_3 + 0,91 HgSe$	6,022	-	900,0	7,85
0,07 $Cu_2SeSe_3 + 0,93 HgSe$	6,037	-	750,0	7,93
0,05 $Cu_2SeSe_3 + 0,95 HgSe$	6,053	-	600,0	8,00
Hg_2Se	6,083	-	250,0	8,22
0,05 $Cu_2Sn_3Se_3 + 0,95 HgSe$	6,050	-	700,0	8,10
0,10 $Cu_2Sn_3Se_3 + 0,90 HgSe$	6,016	-	1300,0	7,92
0,15 $Cu_2Sn_3Se_3 + 0,85 HgSe$	5,988	-	1500,0	7,80
$Cu_2Hg_2Sn_3Se_4$	5,790	11,450	1400,0	6,45
0,83 $Cu_2Sn_3Se_3 + 0,17 HgSe$	5,739	-	2240,0	6,20
0,85 $Cu_2Sn_3Se_3 + 0,15 HgSe$	5,723	-	2300,0	6,11
0,90 $Cu_2Sn_3Se_3 + 0,10 HgSe$	5,707	-	2400,0	5,97
0,95 $Cu_2Sn_3Se_3 + 0,05 HgSe$	5,696	-	2500,0	5,94
$Cu_2Sn_3Se_3$	5,654	-	2570,0	5,72

Таблица 3
при 300 К

Электрорезистивные параметры твердых растворов системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{S}_n)\text{Se}_3$

Состав	ρ , мкВ/К	σ , Ом/см	n , p, см ⁻³	μ , см ² /В·с	τ , эВ	β
Cu_2GeSe_4	96	1,20	$7,14 \cdot 10^{17}$	10,5	0,60	-
$0,95 \text{ Cu}_2\text{GeSe}_3 + 0,05 \text{ Cu}_2\text{Se}$	147	0,72	$3,59 \cdot 10^{17}$	12,6	0,72	-
$0,90 \text{ Cu}_2\text{GeSe}_3 + 0,10 \text{ Cu}_2\text{Se}$	205	0,45	$1,85 \cdot 10^{17}$	15,2	0,85	-
$0,88 \text{ Cu}_2\text{GeSe}_3 + 0,12 \text{ Cu}_2\text{Se}$	242	0,36	$1,36 \cdot 10^{17}$	16,5	0,97	-
$\text{Cu}_2\text{CuGeSe}_4$	98	2,10	$1,10 \cdot 10^{17}$	117,0	1,20	-
$0,07 \text{ Cu}_2\text{GeSe}_3 + 0,93 \text{ Cu}_2\text{Se}$	200	$1,50 \cdot 10^{-1}$	$3,47 \cdot 10^{16}$	27,0	1,53	3,30
$0,05 \text{ Cu}_2\text{GeSe}_3 + 0,95 \text{ Cu}_2\text{Se}$	352	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{15}$	40,5	1,61	2,85
$0,03 \text{ Cu}_2\text{GeSe}_3 + 0,97 \text{ Cu}_2\text{Se}$	550	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$8,60 \cdot 10^{13}$	58,0	1,68	2,38
Cu_2Se	1200	$9,45 \cdot 10^{-6}$	$6,25 \cdot 10^{10}$	945,0	1,72	-
$0,05 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3 + 0,95 \text{ Cu}_2\text{Se}$	890	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$6,25 \cdot 10^{13}$	3,6	1,66	1,60
$0,10 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3 + 0,90 \text{ Cu}_2\text{Se}$	620	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{15}$	2,4	1,61	1,81
$0,12 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3 + 0,88 \text{ Cu}_2\text{Se}$	330	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{16}$	1,9	1,52	2,25
$\text{Cu}_2\text{CuSnSe}_4$	200	40,5	$7,80 \cdot 10^{18}$	32,4	1,00	18,0
$0,85 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3 + 0,15 \text{ Cu}_2\text{Se}$	102	85,2	$1,23 \cdot 10^{20}$	5,11	1,20	38,0
$0,90 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3 + 0,10 \text{ Cu}_2\text{Se}$	130	55,2	$3,30 \cdot 10^{19}$	10,7	1,02	32,0
$0,95 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3 + 0,05 \text{ Cu}_2\text{Se}$	165	27,0	$1,23 \cdot 10^{19}$	16,7	0,80	25,0
$\text{Cu}_2\text{SnGeSe}_3$	212	10,0	$3,07 \cdot 10^{18}$	24,0	0,55	16,5

Электрофизические параметры твердых растворов систем $Hg_{1-x}Se-x_{2x}Ge(x)Se_2$ при 300 К

Состав		α , мкВ/К	β , Ом/см	μ , см ² /В·с	n , p, см ⁻³	E_g , эВ
Cu_2GeSe_3						
0,95	$Cu_2GeSe_3 + 0,05 HgSe$	96,0	1,2	10,5	$7,14 \cdot 10^{17}$	0,60
0,90	$Cu_2GeSe_3 + 0,10 HgSe$	66,0	315,0	7,5	$2,60 \cdot 10^{20}$	0,53
0,85	$Cu_2GeSe_3 + 0,15 HgSe$	57,0	385,0	6,4	$3,68 \cdot 10^{20}$	0,47
0,80	$Cu_2GeSe_3 + 0,20 HgSe$	46,0	460,0	5,6	$4,80 \cdot 10^{20}$	0,40
0,75	$Cu_2GeSe_3 + 0,25 HgSe$	38,0	3,65	12,5	$1,33 \cdot 10^{18}$	0,16
0,70	$Cu_2GeSe_3 + 0,30 HgSe$	34,0	$1,70 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^3$	$2,66 \cdot 10^{18}$	-
0,65	$Cu_2GeSe_3 + 0,35 HgSe$	43,0	$1,60 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^3$	$2,00 \cdot 10^{18}$	-
0,60	$Cu_2GeSe_3 + 0,40 HgSe$	52,0	$1,45 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^3$	$1,39 \cdot 10^{18}$	-
0,55	$Cu_2GeSe_3 + 0,45 HgSe$	75,0	$1,25 \cdot 10^3$	$14,0 \cdot 10^3$	$5,58 \cdot 10^{17}$	-0,07
0,50	$Cu_2GeSe_3 + 0,50 HgSe$	62,0	$3,17 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$3,30 \cdot 10^{18}$	-
0,45	$Cu_2GeSe_3 + 0,55 HgSe$	65,0	$3,00 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$	$3,68 \cdot 10^{18}$	0,03
0,40	$Cu_2GeSe_3 + 0,60 HgSe$	148,0	$1,00 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^3$	$7,18 \cdot 10^{17}$	0,08
0,35	$Cu_2GeSe_3 + 0,65 HgSe$	22,0	57,5	333,0	$1,08 \cdot 10^{18}$	0,17
0,30	$Cu_2GeSe_3 + 0,70 HgSe$	70,0	340,0	9,6	$2,23 \cdot 10^{20}$	0,26
0,25	$Cu_2GeSe_3 + 0,75 HgSe$	76,0	325,0	10,4	$1,95 \cdot 10^{20}$	0,30
0,20	$Cu_2GeSe_3 + 0,80 HgSe$	88,0	290,0	12,0	$1,52 \cdot 10^{20}$	0,38
0,15	$Cu_2GeSe_3 + 0,85 HgSe$	110,0	240,0	14,0	$1,08 \cdot 10^{20}$	0,46
0,10	$Cu_2GeSe_3 + 0,90 HgSe$	212,0	10,0	24,0	$3,07 \cdot 10^{16}$	0,55
Cu_2SnSe_3						

Четвертая глава посвящена изучению электрофизических параметров: σ , R , α , U твердых растворов систем $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ и четверных соединений $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$, а также исследованию фотоэлектрических и фотоэлектрохимических свойств твердых растворов на основе селенида кадмия. Проведенные исследования позволили определить тип проводимости, ширину запрещенной зоны, механизмы рассеяния носителей заряда, отношение подвижностей электронов и дырок, область спектральной фоточувствительности выявленных фаз, а также установить образование узкозонных твердых растворов на основе селенида ртути. Основные электрофизические параметры четверных соединений и твердых растворов систем $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ при 300 К приведены в таблицах 3 и 4. Тройные соединения, твердые растворы на их основе и четверные соединения при комнатной температуре обладают дырочной проводимостью. Твердые растворы на основе селенида ртути обладают электронной проводимостью. В отличие от $CdSe$ твердые растворы на его основе с содержанием $Cu_2Ge(Sn)Se_3$ более 3 мол.%, при 300 К имели дырочную проводимость, т.е. введением в селенид кадмия $Cu_2Ge(Sn)Se_3$ можно изменить тип проводимости $CdSe$.

Исследование температурных зависимостей электрофизических параметров показало, что с ростом температуры в твердых растворах на основе селенида кадмия происходит обратная инверсия знака α и R от положительного к отрицательному. Отношение подвижностей электронов и дырок в указанных твердых растворах имеет значение ~ 1 и с увеличением содержания тройных соединений растет. Введение тройных соединений приводит к расширению области спектральной фоточувствительности (рис. 5). Ширина запрещенной зоны твердых растворов с ростом содержания тройных соединений умень-

шается (табл.3), о чем свидетельствует также перемещение собственных максимумов спектров фотопроводимости в длинноволновую область спектра. Появление длинноволновых крыльев в спектрах фотопроводимости указывает на образование акцепторных уровней в твердых растворах, что и предопределяет их тип проводимости при 300 К. Исследование спектральной зависимости квантовой эффективности фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии с использованием фотоанодов из твердых растворов на основе $CdSe$ показало, что спектр фототока для кристалла твердого раствора состава $0,95 CdSe + 0,05 Cu_2SnSe_3$ по сравнению с $CdSe$ имеет широкую область спектральной фоточувствительности (рис.6), что наряду с коррозионной устойчивостью, делает его перспективным для использования в качестве высокоэффективного фотоанода.

Исследование концентрационных и температурных зависимостей электрофизических параметров твердых растворов на основе $HgSe$ показало, что в твердых растворах на основе селенида ртути с Cu_2SnSe_3 реализуется переход БП - ОП. Твердые растворы на основе $HgSe$, содержащие более 7,5 мол.% Cu_2SnSe_3 , являются узкозонными полупроводниками с положительной щелью между зоной проводимости и валентной зоной (табл.4).

Рост содержания Cu_2GeSe_3 ухудшает, а рост Cu_2SnSe_3 улучшает термоэлектрические свойства твердых растворов на основе селенида ртути. Электрическая добротность твердого раствора состава $0,85 HgSe + 0,15 Cu_2SnSe_3$ при 300 К в 2,5 раза превышает значение электрической добротности для $HgSe$ и составляет $2,22 \cdot 10^{-3}$, Вт/К².

Рост содержания $CdSe$ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны твердых растворов на основе тройных соединений. Значения концентрации носителей заряда при 300 К с увеличением содержания $CdSe$ в твердых растворах на основе Cu_2GeSe_3

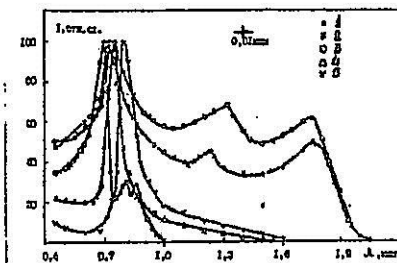


Рис. 5. Спектры распределения фотопроводимости твердых растворов $[CdSe]_{1-x} + [Cu_2Ge(Sn)Se_3]_x$ при 300 К $x=0$ (1), $x=0,05$ (2), $x=0,10$ (3) и Cu_2SnSe_3 , $x=0,05$ (4), $x=0,07$ (5) и Cu_2GeSe_3

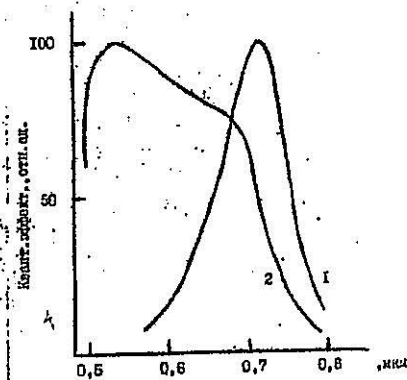


Рис. 6. Спектральные зависимости квантовой эффективности фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии для фотоанодов из $0,95 CdSe + 0,05 Cu_2SnSe_3$ (2) и $CdSe$ (1) при 300 К

уменьшается, а в твердых растворах на основе Cu_2GeSe_3 увеличивается. Изменение параметров β , α , μ однозначно определяется изменением концентрации носителей заряда твердых растворов (табл. 3). Характерной особенностью Cu_2SnSe_3 и твердых растворов на его основе является инверсия знака коэффициентов термо-э.д.с. и Холла от положительного к отрицательному с ростом температуры. Отношение подвижностей электронов и дырок в указанных твердых растворах на порядок больше единицы и с ростом содержания $CdSe$ увеличивается (табл. 3).

Селенид ртути практически одинаково влияет на электрофизические свойства тройных соединений (табл. 4). Ширина запрещенной зоны твердых растворов на основе $Cu_2Ge(Sn)Se_3$ с ростом содержания $HgSe$ уменьшается, а изменение остальных электрических параметров определяется высокой концентрацией носителей заряда.

В данной главе приведены также температурные зависимости удельной электропроводности, коэффициентов термо-э.д.с. и Холла и холловской подвижности носителей заряда четверных соединений. Ширина запрещенной зоны четверных соединений, определенная по температурной зависимости удельной электропроводности, с ростом их молекулярной массы уменьшается (табл. 3, 4).

Установлено, что основным механизмом рассеяния носителей заряда твердых растворов исследованных систем и четверных соединений является рассеяние на тепловых колебаниях решетки.

Пятая глава посвящена обсуждению результатов исследования физико-химических, электрофизических, фотоэлектрических и фотоэлектрохимических свойств сплавов систем $Cd(Hg)Se-Cu_2Ge(Sn)Se_3$. Обоснованы установленные закономерности изменения физико-химических и электрофизических свойств сплавов этих систем и выявлены некоторые составы, которые представляют определенный практический

кий интерес. Прежде всего, это относится к твердым растворам на основе селенида кадмия. Твердые растворы на основе $CdSe$, проявляющие высокую фоточувствительность в широкой области спектра и обладающие дырочной проводимостью при комнатной температуре, расширяют круг материалов, на основе которых можно создать фотоэлектрические преобразователи световой энергии. Эти материалы могут быть использованы также в качестве фотосопротивлений. На основе кристаллов твердого раствора $0,95 CdSe + 0,05 Cu_2SnSe_3$ можно изготовить высокоэффективные фотоаноды для преобразования солнечной энергии фотоэлектрохимическим методом. Узкозонные твердые растворы на основе селенида ртути, ширина запрещенной зоны которых меняется от нуля до $0,08$ эВ, имеют практическое значение для инфракрасной оптоэлектроники. Твердый раствор состава $0,85 HgSe + 0,15 Cu_2SnSe_3$ представляет практический интерес в качестве термоэлектрического материала.

В ы в о д н

1. Методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализов, измерением микротвердости, плотности и электрофизических свойств изучено взаимодействие в системах $CdSe - Cu_2GeSe_3$, $CdSe - Cu_2SnSe_3$, $HgSe - Cu_2GeSe_3$, $HgSe - Cu_2SnSe_3$. Впервые построены диаграммы состояния указанных систем и установлено, что все изученные системы являются квазибинарными. Во всех исследованных системах на основе исходных соединений обнаружены ограниченные области твердых растворов, границы которых с увеличением молекулярной массы взаимодействующих соединений увеличиваются.

2. Показано, что в исследованных системах при взаимодействии исходных соединений в эквимольных соотношениях образуются четверные соединения $Cu_2CdGeSe_4$, $Cu_2CdSnSe_4$, $Cu_2HgGeSe_4$

$Cu_2HgSnSe_4$. Исследован характер образования указанных соединений и установлена взаимосвязь физико-химических и электрофизических характеристик этих соединений от их молекулярной массы.

3. Разработан новый способ получения поликристаллического $HgSe$ из элементов. Определены режимы синтеза крупноблочных поликристаллических образцов четверных соединений $Cu_2Cd(Hg)Ge(Sn)Se_4$ и твердых растворов систем $Cd(Hg)Se - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ с воспроизводимыми электрическими свойствами.

4. Исследование электрофизических параметров показало, что при 300 К твердые растворы на основе тройных соединений обладают дырочной проводимостью. Увеличение содержания двойных соединений ведет к главному изменению полупроводниковых свойств твердых растворов на основе тройных соединений. Установлено, что в Cu_2SnSe_3 и твердых растворах на его основе, с $CdSe$, с ростом температуры происходит инверсия знака коэффициентов Холла и термо-э.д.с. от положительного к отрицательному.

5. Установлено, что при введении более 3 мол.% $Cu_2Ge(Sn)Se_3$ происходит инверсия типа проводимости в твердых растворах на основе $CdSe$ при 300 К от n к p . Увеличение содержания тройных соединений приводит к увеличению концентрации носителей заряда, электропроводности и уменьшению коэффициента термо-э.д.с., холловской подвижности носителей заряда и ширины запрещенной зоны твердых растворов на основе $CdSe$. С ростом температуры в исследованных твердых растворах на основе селенида кадмия происходит инверсия знака коэффициентов термо-э.д.с. и Холла от положительного к отрицательному.

6. В твердых растворах на основе $HgSe$ с ростом содержания Cu_2SnSe_3 реализуется переход III - II. Твердые растворы на основе $HgSe$, содержащие более 7,5 мол.% Cu_2SnSe_3 являются

узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны меньше 0,1 эВ. Электрическая добротность твердого раствора состава $0,85 \text{ HgSe} + 0,15 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3$ при 300 К в 2,5 раза превышает значение электрической добротности селенида ртути и оставляет $2,22 \cdot 10^{-3}$, Вт/мк².

7. Исследованием фотоэлектрических свойств установлено, что введение тройных соединений в CdSe приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и к расширению области спектральной фоточувствительности твердых растворов на основе селенида кадмия. Твердый раствор состава $0,95 \text{ CdSe} + 0,05 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3$ имеет наибольшую удельную интегральную фоточувствительность - 0,9 А/лмВ и кратность изменения сопротивления - 10^5 при 300 К и белом свете 200 лк. Фотоанод из твердого раствора $0,95 \text{ CdSe} + 0,05 \text{ Cu}_2\text{SnSe}_3$ наряду с коррозионной устойчивостью имеет широкую полосу спектральной фоточувствительности, охватывающий 0,5 - 0,8 мкм.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Жуков Э.Г., Мкртчян С.А., Довлетов К., Калинин В.Т., Меликджанян А.Г., Аширов А. Термический и рентгенофазовый анализ систем $\text{CdSe} - \text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$ // VIII Всесоюзная конференция по термическому анализу: тез. докл. Куйбышев, 1982. С. 120.
2. Жуков Э.Г., Мкртчян С.А., Довлетов К., Калинин В.Т., Аширов А. Система $\text{CdSe} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. №3. С. 761-762.
3. Жуков Э.Г., Мкртчян С.А., Довлетов К., Калинин В.Т., Меликджанян А.Г., Аширов А. Система $\text{CdSe} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. №7. С. 1897-1898.
4. Довлетов К., Мкртчян С.А., Жуков Э.Г., Меликджанян А.Г., Эрнст Х. Электрофизические свойства системы $\text{CdSe} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ // Изв. АН СССР, сер. физ. тех. хим. и геол. наук. 1986. №3. С. 70-81.

5. Довлетов К., Мкртчян С.А., Жуков Э.Г., Меликджанян А.Г.
Электрофизические свойства твердых растворов $[Cu_2GeSe_3]_{1-x}[CdSe]_x$
//Изв.АН СССР Неорган.материалы.1986.Т.22.№3.С.502-504.
6. Довлетов К., Мкртчян С.А., Жуков Э.Г., Меликджанян А.Г.
Электрофизические свойства твердых растворов $[CdSe]_{1-x}[Cu_2Ge(Sn)Se_3]_x$
//Изв.АН СССР Неорган.материалы.1987.Т.23.№5.С.857-860.
7. Довлетов К., Мкртчян С.А., Меликджанян А.Г., Нурнев С.
Термоэлектрические свойства твердых растворов $[HgSe]_{1-x}[Cu_2Ge(Sn)Se_3]_x$
//I Всесоюзный семинар "Материалы для термоэлектрических преобразователей": тез.докл. Ленинград.1987.С.107.
8. Арутюнян В.М., Маргарян А.Л., Мкртчян С.А., Меликджанян А.Г.,
Довлетов К. Перспективный фотоанод для фотоэлектролиза воды.
//Ученые записки ЕГУ.1987.№3(166).С.163-164.
9. Мкртчян С.А., Довлетов К., Жуков Э.Г., Меликджанян А.Г.,
Нурнев С. Электрофизические свойства соединений $Cu_2A^2B^4Se$
($A^{2-} - Cd, Hg$; $B^{4-} - Ge, Se$). //Изв.АН СССР Неорган.
материалы.1988.Т.24.№7.С.1094-1096.
10. Мкртчян С.А. Физико-химические свойства твердых растворов
систем $HgSe - Cu_2Ge(Sn)Se_3$ //IV Научно-практическая конференция
молодых ученых и специалистов АН ТССР посвященной 70
летию Великого Октября: тез.докл. Ашхабад.1987.С.192.

(Handwritten signature)

И-08326

Заказ № 5179

Тираж 100 экз.

Типография АН ТССР
744012, Ашхабад, ул. Советских граничников 92а.
Ротапринт.