

*Nagi I. Yagubov,*  
ScD (Chemistry), associate professor;

*Imir I. Aliyev,*  
ScD (Doctor in Chemistry), professor;

*Oktaj A. Aliyev,*  
ScD (Chemistry), associate professor;

*Gumaj A. Gusejnova,*  
ScD (Chemistry), associate professor,  
Baku State University

## Investigation in GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> System

**Key words:** *solid solution, semiconductor, microhardness, luminescence, syngony, radiograph, cut.*

**Annotation:** *GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> system investigation was carried out by complex methods of physical -chemical analysis (DTA, XRD, ISA) as well as by measuring the microhardness and determining the density of alloys. There also has been conducted a study of the GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> cut of the Ca-Ga-Se ternary system. The state diagrams of the system were constructed and it was determined that GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> system partially non-quasi-binary and characterized by eutectic and peritectic transformations. According to the GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> cut, there was established formation of 1.5 mol% CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> solid solution based on GaSe compound. It was found that CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> compound crystallizes in the rhombic syngony with lattice parameters:  $a = 15.12$ ;  $b = 9.66$ ;  $c = 5.26$ ;  $Z = 3$ , space group  $Pmn2$ ,  $\rho_{\text{pik}} = 5.25 \text{ g / sm}^3$ ,  $\rho_{\text{rentg}} = 5.30 \text{ g / sm}^3$ .*

Настоящая работа относится к области синтеза сложных полупроводниковых соединений, разработке научных основ синтеза соединений и твердых растворов с важными свойствами, являющимися важнейшими направлениями развития полупроводниковой промышленности.

Известно, что халькогениды II группы проявляют люминесцентные свойства (1), а халькогениды III A подгруппы обладают fotocувствительными свойствами. Таким образом при взаимодействии халькогенидов второй группы с халькогенидами III A подгруппы, образуются тройные соединения и твердые растворы несущие в себе свойства исходных бинарных соединений, а кроме того, обладающие дополнительными функциональными свойствами. В связи с этим, полученные соединения нашли применение в оптоэлектронике, фотоприемниках, фоторезисторах, лазерах и люминофорах.

**Экспериментальная часть.**

Было синтезировано 15 образцов сплавов системы GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>. Синтез проводился в двойных кварцевых ампулах в однотемпературной печи. Сначала, при взаимодействии CaSe с Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, было получено соединение CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>. После получения CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> были синтезированы сплавы GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> при температуре 1280-1400 К в течение 4-6 часов. По окончании синтеза, провели гомогенизирующий отжиг при температуре 900 К в течение 400 часов. Индивидуальность тройных соединений и твердых растворов исследовали методами физико-химического анализа (дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый (РФА), микроструктурный (МСА)), химического анализа, а также определением плотности и измерением микротвердости. Термограммы записывали на низкочастотном терморегистраторе Термоскан-2, со скоростью нагревания 10 град/мин. Дифрактограммы снимали на установке Д-2 PHASER (CuK<sub>α</sub>-излучение). Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвердости каждой фазы. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-8. Шлифы сплавов травили смесью HNO<sub>3</sub> (HCl разб.): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1, а сплавы на основе GaSe -20% HCl. Плотность определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали гептан. Полученный сплав находится в компактном состоянии и имеет темно-серый цвет. В соответствии с результатами физико-химического анализа, построена диаграмма состояния GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>. Соединения GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> являются перитектическими соединениями, поэтому сплавы на основе соединений CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> были получены при 20 градусах ниже перитектических температур в течение 300 часов. Для повторной гомогенизации сплавы системы CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> подверглись термической обработке при температуре 875 К в течение 300 часов. Дифференциально-термический анализ расплавов показывает, что на их термограмме возникает два эндотермических эффекта, а в области 0-50 моль% GaSe образуется три эндотермических эффекта. Микроструктурный анализ сплавов показал, что на основании GaSe образуется 1,5 моль % CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> твердого раствора. На основе соединения CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> область твердых растворов практически не образуется. Для подтверждения результатов дифференциально-термического и микроструктурного анализа проведен рентгенофазовый анализ сплавов системы 30-80 моль % CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>. На дифрактограммах (рис.1) наблюдаются смешанные спектрные линии исходных компонентов. Это показывает, что сплавы системы двухфазны. Комплексными методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также путем измерения микротвердости и определения плотности) построена диаграмма состояний GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> (рис.2). Диаграмма состояния системы GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> частично неквазибинарная. В области 0-30 моль% CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> ниже линии ликвидуса образуется зародыш кристаллов GaSe, а потом образуется двухфазовые поля (Ж+GaSe). При повторном осаждении ниже линии ликвидуса образуется трехфазовое поле (Ж+GaSe+CaSe) и (Ж+CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>+CaSe). При определении микротвердости сплавов в системе образуется две разные микротвердости, данные о которых даны в таблице 1. Были также проведены электрофизические и фотоэлектрические измерения для соединений CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> при температуре 200-670 и 77-300 К соответственно. Измерение электропроводности соединения CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> проводилось в температурном интервале 200-670 К (3). Известно, что у примесных полупроводников значение электропроводности прямо пропорционально произведению подвижности носителей тока и их концентрации n.

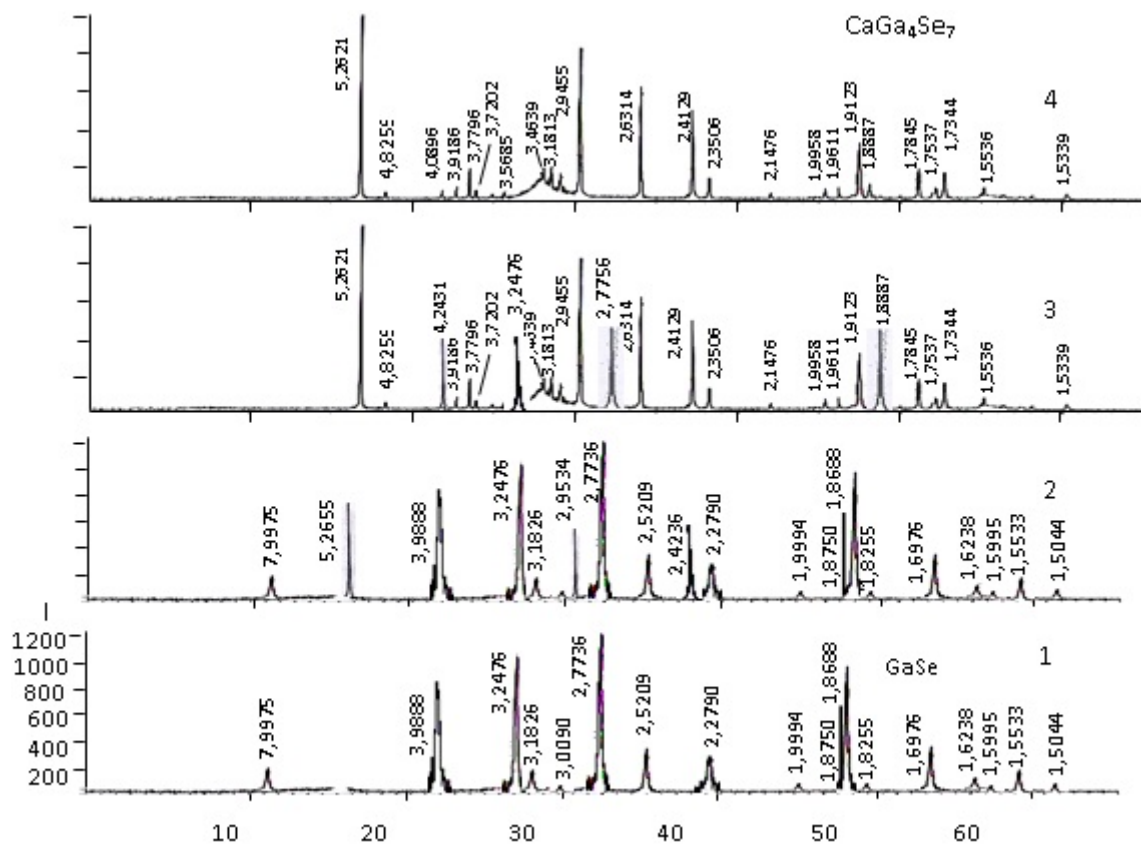


рис.1: Дифрактограммы расплавов системы GaSe – CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>  
 1- GaSe , 2- 30, 3- 80, 4-100 моль % CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>

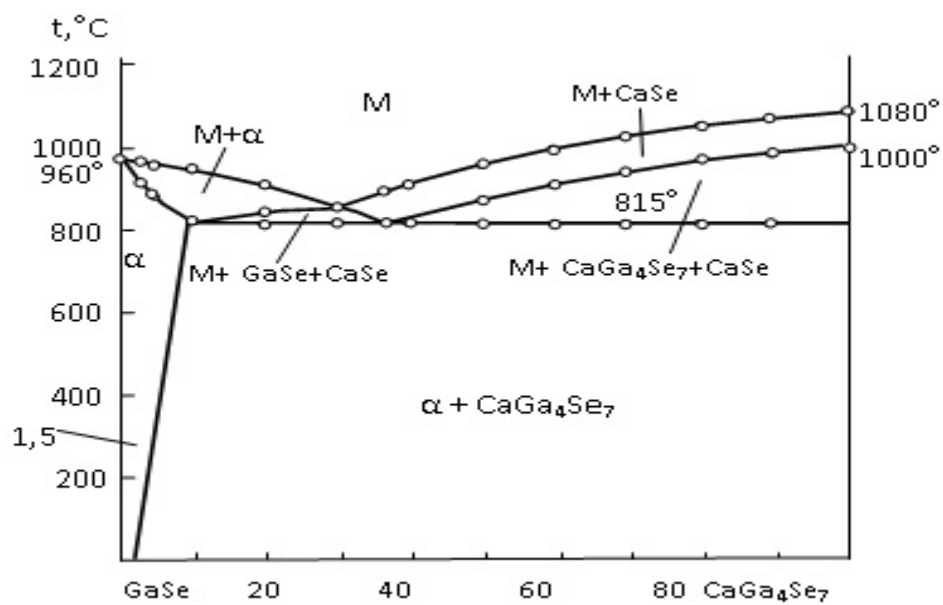


рис.2: Диаграмма состояния системы GaSe - CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>

**Таблица 1. Результаты измерения сплавов системы GaSe-CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>**

**методами ДТА, микротвердости и плотности.**

Состав, моль%		Терм. нагрев. эффекты, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость сплавов, МПа	
GaSe	CuZn <sub>2</sub> InT CaGa <sub>4</sub> Se <sub>7</sub>			α	β
				P=0,20 Н	P=0,05 Н
100	0,0	960	5,03	300	-
97	3,0	900,950	5,04	330	-
95	5,0	880,945	5,05	350	-
90	10	815,940	5,05	350	-
80	20	815,840,900	5,07	350	-
70	30	815,850	5,08	350	-
65	35	815,890	5,10	-	-
60	40	815,910	5,10	-	2680
50	50	815,870,950	5,13	-	2680
40	60	815,900,990	5,15	-	2680
30	70	815,930,1020	5,18	-	2680
20	80	815,960,1050	9,20	-	2680
10	90	815,980,1060	5,22	-	2680
0,0	100	1000,1080	5,25	-	2600

Следовательно, температурная зависимость электропроводности содержит информацию о температурной зависимости подвижности и концентрации носителей тока. Были определены значения ширины запрещенной зоны соединений CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> в примесных и собственных областях: 1,40 и 2,09 эВ соответственно. Из графиков видно, что при температуре выше 300 К электропроводность растет, и при температуре выше 400 К, соединения проявляют собственную проводимость.

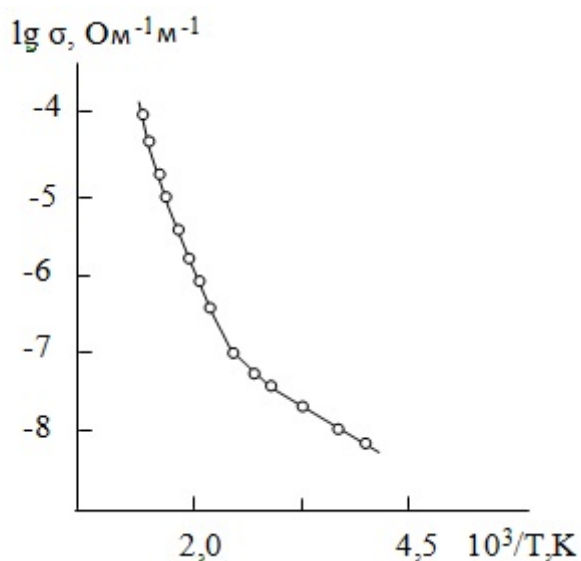


Рис.3: Температурная зависимость электропроводности соединения CaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>

Одновременно была изучена зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  ( $h\nu$ ) от температуры соединения  $\text{CaGa}_4\text{Se}_7$  в интервале от 77 до 300 К (рис.4). Из приведенных спектров следует, что при  $\alpha > 1 \text{ ом}^{-1}$ , наблюдается более слабая зависимость от энергии, этот участок кривой  $\alpha$  ( $h\nu$ ) обусловлен прямыми разрешенными переходами.

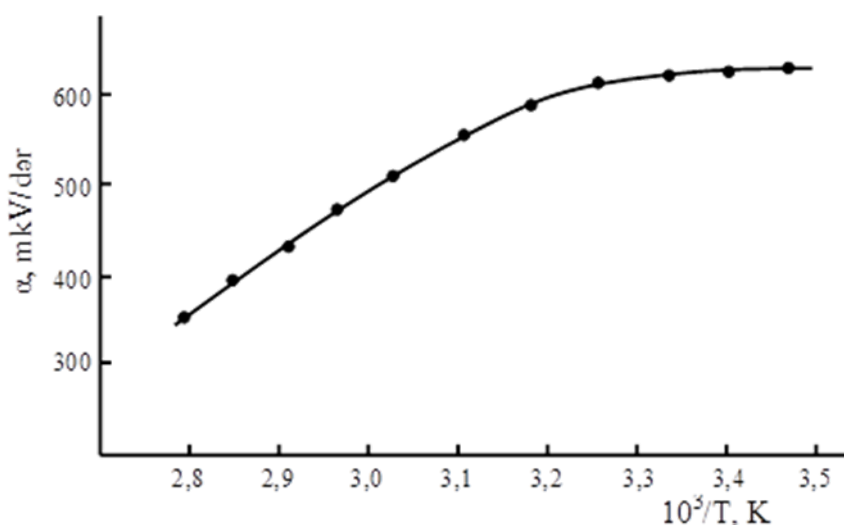


Рис.4. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  ( $h\nu$ ) от температуры соединения  $\text{CaGa}_4\text{Se}_7$  в интервале от 77 до 300 К.

Ширина запрещенной зоны, вычисленная на основе этих спектров, равна 1,98 эВ. Опытным путем было доказано, что соединение  $\text{CaGa}_4\text{Se}_7$  проявляет люминесцентные свойства (4). Как выяснилось, соединения и твердые растворы обладают более высокой фоточувствительностью (2,4,5) и перспективны в качестве фоторегистров, используемых в схемах автоматического контроля и измерительной технике.

#### References:

1. Markovskij LYa. *The phosphors. Moscow-Leningrad, 1996; 258.*
2. Guliyev TN, Rustamov PG, Yagubov NI, Safarov V. *Photosensitive material: №1484213, 1989.*
3. Guo C, Tang O, Huang D, Zhang C, Su Q. *Influence of co-doping different rare earth ions on  $\text{CaGa}_2\text{S}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}=\text{Ln}$ ) phosphors: Journal of Physics and Chemistry of solids, 2007, v. 68; 217-223.*
4. Yakubov NI, Guliyev TN, Rustamov PG, Niftiyev GM. *Photosensitive material: №1493033, 1987.*
5. Yaqubov NI, Aliyev II, Veliyeva CA, Ali Riza Kul. *Liquids Surface Projection for the  $\text{CaTe-In-Te}$  Quasi-ternary system: Journal of Allows and Compouns, 2015; 319-324.*

