

УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ МОНОСЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ В ПРЕДЕЛАХ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ДИАГНОСТИКА НЕСТЕХИОМЕТРИИ GaSe

© 2004 А.Ю. Завражнов *, В.И. Сидей**, Д.Н. Турчен*, В.М. Чукичев***

* Воронежский государственный университет

** Ужгородский национальный университет (Украина)

*** Московский государственный университет

Поступила в редакцию 07.10.07

Получены экспериментальные доказательства возможности регулирования *политипической структуры, нестехиометрии и свойств* селенидов галлия в неизотермическом варианте неразрушающего йодидного транспорта. Диагностика фазового (политипического) состава и нестехиометрии GaSe выполнена рентгенографически, а также при помощи спектров катодolumинесценции. Экспериментально установлена связь нестехиометрии и свойств селенидов галлия с определяющими условиями неразрушающего химического транспорта: температурой регулируемого образца (T_2) и разницей температур между горячей и холодной зонами (ΔT).

Настоящая статья посвящена управлению составом малолетучих селенидов галлия при помощи такой разновидности химических транспортных реакций (ХТР), при которых исходный образец не подвергается рекристаллизации. В первой работе настоящего цикла публикаций¹ для таких газотранспортных реакций вводилось понятие *неразрушающего транспорта* (НТ), описывались необратимые процессы и выводились условия стационарного состояния без массопереноса в неизотермической газотранспортной системе.

Цель настоящей работы заключалась в получении экспериментальных доказательств возможности регулирования *нестехиометрии* (и, следовательно, *свойств*) твердых тел в неразрушающем транспорте. Таким образом, в данной работе ставится более тонкая задача по сравнению с [1], где температурами горячей и холодной зон печи задавался *фазовый состав* образца, т.е. его принадлежность определенной фазе или смеси фаз. Также как и в [1] модельными образцами были селениды галлия. Эксперимент осуществляли в закрытой сис-

теме “*Образец* селенида галлия – $ПАР_{Gal+Gal_3}$ – *Источник/геттер* галлия”. В качестве источника/геттера галлия в большинстве опытов использовали чистый галлий.

Согласно выводам первой работы настоящего цикла статей, нестехиометрический состав образца в НТ должен задаваться – при фиксированном составе источника/геттера – парой температур T_2 и T_1 , где T_2 – температура образца, а T_1 – температура источника/геттера транспортируемого компонента. Вместо координат (T_2, T_1) удобно использовать координаты $(T_2, \Delta T)$ или $(T_1, \Delta T)$, где ΔT – разница температур между зонами образца и источника/геттера: $\Delta T (\Delta T = T_2 - T_1)$. Показывалось, что с увеличением значения ΔT состав образца должен обедняться транспортируемым компонентом – галлием.

Согласно [2, 3], область гомогенности GaSe при умеренных температурах (< 1093 К) невелика (< 0.15 мол. %). Это не позволяет осуществить определение нестехиометрии при помощи прямой диагностики состава различными физическими методами исследований (рентгенлюминесцентный анализ, Оже-спектроскопия, рентгеноспектральный анализ и др.). Электрофизические методы также оказываются неприменимыми по причине вероятной электрической активности транспортного компонента (йода) в полупроводнике GaSe. С учетом изложенного, контроль стехиометрии GaSe

¹ Работа “Химический транспорт для управления составом твердых тел. I. Стационарные состояния без массопереноса в газотранспортных системах” направлена в редакцию журнала одновременно с настоящей статьей.

проводили по определению параметров кристаллической решетки и по исследованию спектров катодolumинесценции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы GaSe получали направленной кристаллизацией стехиометрического расплава [4]. Для отжига из слитка вырезали пластинки (размером $\sim 1 \times 1 \times 0.2$ см³). Эксперименты по управлению составом GaSe в неразрушающем йодидном транспорте проводили с использованием двух вариантов: изотермического и неизотермического.

Неизотермический вариант. Монокристаллические пластинки GaSe помещали в один конец кварцевой ампулы диаметром $\varnothing = 1.1-1.2$ см. В другой конец вносили небольшое количество металлического галлия (массой $m \approx 1$ г). В ампулу также помещали небольшой вскрытый контейнер с навеской трийодида галлия. (Методика синтеза GaI₃ и его переноса в ампулу описаны в [3, 5]; масса GaI₃ рассчитывалась в расчете на давление ненасыщенного пара этого вещества $3 \cdot 10^4$ Па при средней температуре 1000 К). Далее проводили процедуры вакуумирования и отпаивания [3]. Так готовили несколь-

ко ампул различной длины: от 10 до 25 см.

Подготовленные ампулы помещали в горизонтальную двухзонную печь (Рис. 1). Пластинки GaSe во всех ампулах попадали на *изотермический* участок горячей зоны печи с температурой T_2 . Температура источника/геттера (T_1) определялась расположением этого материала – галлия – в температурном поле печи. Это расположение регулировали, варьируя длину ампулы, которая попадала одним концом на неизотермический участок холодной зоны: галлий скапливался в самом холодном конце ампулы, а температура этого конца зависела от длины ампулы (см. Рис. 1).

В неизотермическом варианте были выполнены три серии экспериментов. Температура образцов для экспериментов одной и той же серии задавалась постоянной, а температура источника/геттера – варьировалась. Таким образом, при проведении каждой серии термообработки получали набор образцов, в которых содержание нестехиометрического галлия (селена) было задано при определенной температуре. В экспериментах каждой серии в печь загружали несколько ампул различной длины. Длина каждой из ампул выбиралась так, чтобы по-

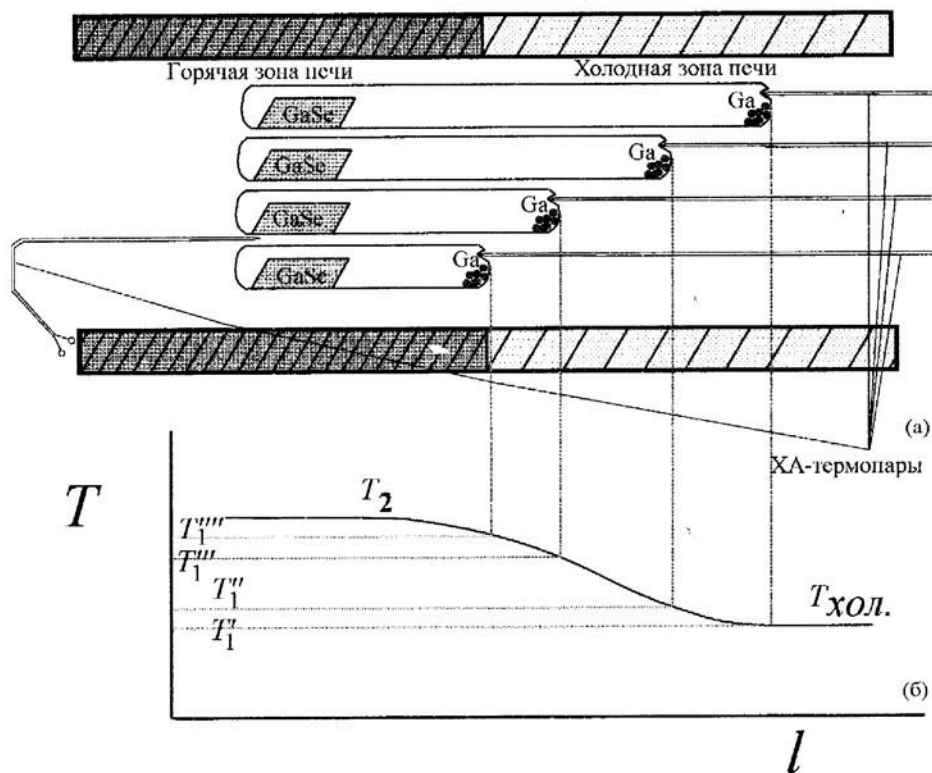


Рис. 1. Неизотермический вариант контролируемого ХТР – отжига монокристаллов GaSe. Обозначения – в тексте и на рисунке.

лучить – в соответствии с профилем печи – требуемую температуру T_1 холодного конца ампулы, где должен скапливаться галлий. Отжиг в экспериментах каждой серии вели в течение 110 часов и заканчивали закаливанием в холодной воде. После извлечения из ампул образцы промывали этиловым

спиртом для удаления с поверхности йодидов галлия. В различных сериях экспериментов задавали следующие температуры образцов T_2 : 962, 1073 и 1093 К. Таким образом, получали составы в пределах области гомогенности GaSe при трех указанных температурах (табл. 1).

Таблица 1

Параметры решетки GaSe в зависимости от йодидного условий НТ¹

Температура образца GaSe, T_2 (К) и вариант отжига (u – изотермический, n – неизотермический)	Температура источника/геттера, T_1 (К) и величина $\Delta T = T_2 - T_1$ в скобках	Составляющие источник/геттер фазы	Поли-тип	Элементарный объем одного слоя GaSe, Å	Параметры решетки:	
					a , ?	c , ?
Неотожженный образец	–	–	$\gamma + \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ($\leq 2\%$)	94.100	3.692(2)	23.915(3) (=15.943 $\cdot 3/2$)
962 (n)	962 (0)	Ga	ϵ	97.575	3.758(2)	15.956(3)
962 (n)	872 (90)	Ga	ϵ	97.587	3.759(1)	15.950(2)
962 (n)	845 (117)	Ga	ϵ	98.157	3.767(3)	15.975(5)
962 (n)	823 (139)	Ga	ϵ	97.450	3.756(2)	15.953(3)
962 (n)	788 (174)	Ga	ϵ	97.511	3.758(1)	15.946(1)
1073 (u)	–	GaSe+Ga	ϵ			
1073 (u)	–	GaSe + Ga_2Se_3	γ			
1073 (n)	1063 (10)	Ga	ϵ			
1073 (n)	973 (100)	Ga	ϵ			
1073 (n)	863 (210)	Ga	γ			
1093 (u)	–	GaSe+Ga	ϵ	97.120	3.752(4)	15.933(6)
1093 (u)	–	GaSe + Ga_2Se_3	γ	97.141	3.752(3)	23.906(6) (=15.937 $\cdot 3/2$)
1093 (n)	1060 (33)	Ga	ϵ	97.120	3.752(3)	15.933(5)
1093 (n)	1025 (68)	Ga	ϵ	97.188	3.753(4)	15.934(8)
1093 (n)	966 (127)	Ga	ϵ	97.435	3.757(1)	15.942(2)
1093 (n)	872 (221)	Ga	γ	97.139	3.752(4)	23.904(7) (=15.936 $\cdot 3/2$)
1123 (u)	–	GaSe+Ga	ϵ	–	–	–
1123 (u)	–	GaSe + Ga_2Se_3	γ	–	–	–
900 (u) (без йодидов)	–	GaSe+Ga	ϵ	97.364	3.756(2)	15.939(3)
900 (u) (без йодидов)	–	GaSe + Ga_2Se_3	γ	97.100	3.751(1)	23.907(2) (=15.938 $\cdot 3/2$)
Литературные	данные:	[22]	ϵ	96.80(2)	3.750(3)	15.950(5)
Литературные	данные:	[23]	γ	95.66(3)	3.730(9)	23.860(2) (=15.907 $\cdot 3/2$)

¹ Параметры решетки определены после закалывания.

Изотермический вариант НТ имел в настоящей работе вспомогательное значение и использовался в целях сравнения. В этом методе удобно задавать только такие составы образцов, которые соответствуют одной из границ области гомогенности фазы. Например, в случае изотермического отжига с использованием источника/геттера Ga+GaSe задается состав моноселенида галлия, отвечающий левой (галлиевой) границе, а при отжиге со источником/геттером GaSe+Ga₂Se₃ – состав, отвечающий правой (селеновой) границе области гомогенности GaSe.

В изотермическом варианте при подготовке веществ к эксперименту применяли описанную выше процедуру: помещение веществ в кварцевые ампулы ($\varnothing = 1.1-1.2$ см, $l = 8$ см), вакуумирование, отпайка. В качестве материала источника/геттера вместо металлического галлия использовали гетерофазные сплавы двух типов: GaSe+Ga и GaSe+Ga₂Se₃. Образец и источник/геттер галлия располагались в противоположных концах ампулы.

Термообработку, состоящую из 2-х этапов, проводили в горизонтальной трубчатой печи, имеющей изотемпературный участок длиной около 10 см. На 1-ом этапе с целью устранения возможных включений Ga₂Se₃ при температуре 973 К проводили 50-часовой отжиг всех образцов с источником/геттером GaSe+Ga. На 2-ом этапе каждый образец подвергался термообработке при заданной температуре с источником/геттером GaSe+Ga или GaSe+Ga₂Se₃ еще в течение 60 ч. Завершение изотермического отжига было таким же, как и в предыдущем (неизотермическом) способе (закаливание, отмывка образцов). В изотермическом варианте были получены образцы, насыщенные селеном и галлием при температурах 1073, 1093, 1123 и 1173 К.

МЕТОДИКА РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгеновские исследования проводили по методу порошка на приборе ДРОН4.07. Использовалось фильтрованное CuK_{α} излучение. Дифрактограммы для каждого из образцов получали в два этапа. Вначале съемку велась с шагом $2\Theta = 0.1^{\circ}$ на интервале углов $2\Theta = 10 - 86^{\circ}$. Затем – с шагом $2\Theta = 0.02^{\circ}$ – проводили более подробное сканирование тех интервалов углов, на которых обнаруживались дифракционные пики. На каждом из этапов время экспозиции в каждой точке составляло 15 с.

Поскольку GaSe относится к соединениям с

чрезвычайно малой твердостью, для приготовления его порошка применяли бережный способ измельчения. Образцы моноселенида галлия измельчали путем крошения монокристаллов платинированным лезвием. Процедура измельчения проводилась в течение нескольких часов, после чего порошок просеивался через мелкоячеистую ткань для отделения крупных частиц. Средние линейные размеры зерна не превышали 0.1 мкм по каждому из направлений. Дальнейшая подготовка порошка к измерениям не отличалась от общепринятой (введение вазелина, помещение смеси в кювету и т.д.).

Первичную обработку полученных порошковых образцов (удаление фона, точное определение положения пиков методом второй производной и т.п.) проводили по компьютерной программе *PowderX* [6, 7]. Фазовый состав исследуемых образцов определяли путем сравнения экспериментально полученных дифрактограмм с теоретически рассчитанными для предполагаемых и вероятных в данных условиях фаз. Моделирование теоретических порошковых диаграмм на основе литературных структурных данных производилось программой *PowderCell 2.3* [8], [9]. Если фазовый состав образца не удавалось однозначно интерпретировать при помощи вышеуказанной процедуры, присутствие и соотношение фаз определяли методом полнопрофильного анализа порошковых диаграмм [10], используя программы *PowderCell 2.3* [8, 9] и *QUANTO* [11]. Для уточнения параметров элементарной ячейки использовалась программа *UnitCell* [12].

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОСЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

Моноселенид галлия является классическим слоистым соединением, структура которого построена из четырехслойных пакетов –Se-Ga-Ga-Se–, соединенных друг с другом Ван-дер-Ваальсовыми силами [13] [14, с. 288]. Порядок “укладки” пакетов в трехмерную структуру может быть различен, что обуславливает существование различие политипов GaSe. Все политипы образуют варианты гексагональной структуры [15].

Как о термодинамически стабильных, сообщалось о β (или $2H$) и ϵ ($2Ha$) – модификациях, элементарная ячейка которых захватывает 2 пакета, а также о γ – политипе, для построения элементарной ячейки которого необходимо 3 пакета. Структуры β -, ϵ - и γ - политипов представлены на Рис. 2. Отметим пока, что в β - политипе все слои и атомы кристаллохимически равноценны. Этого

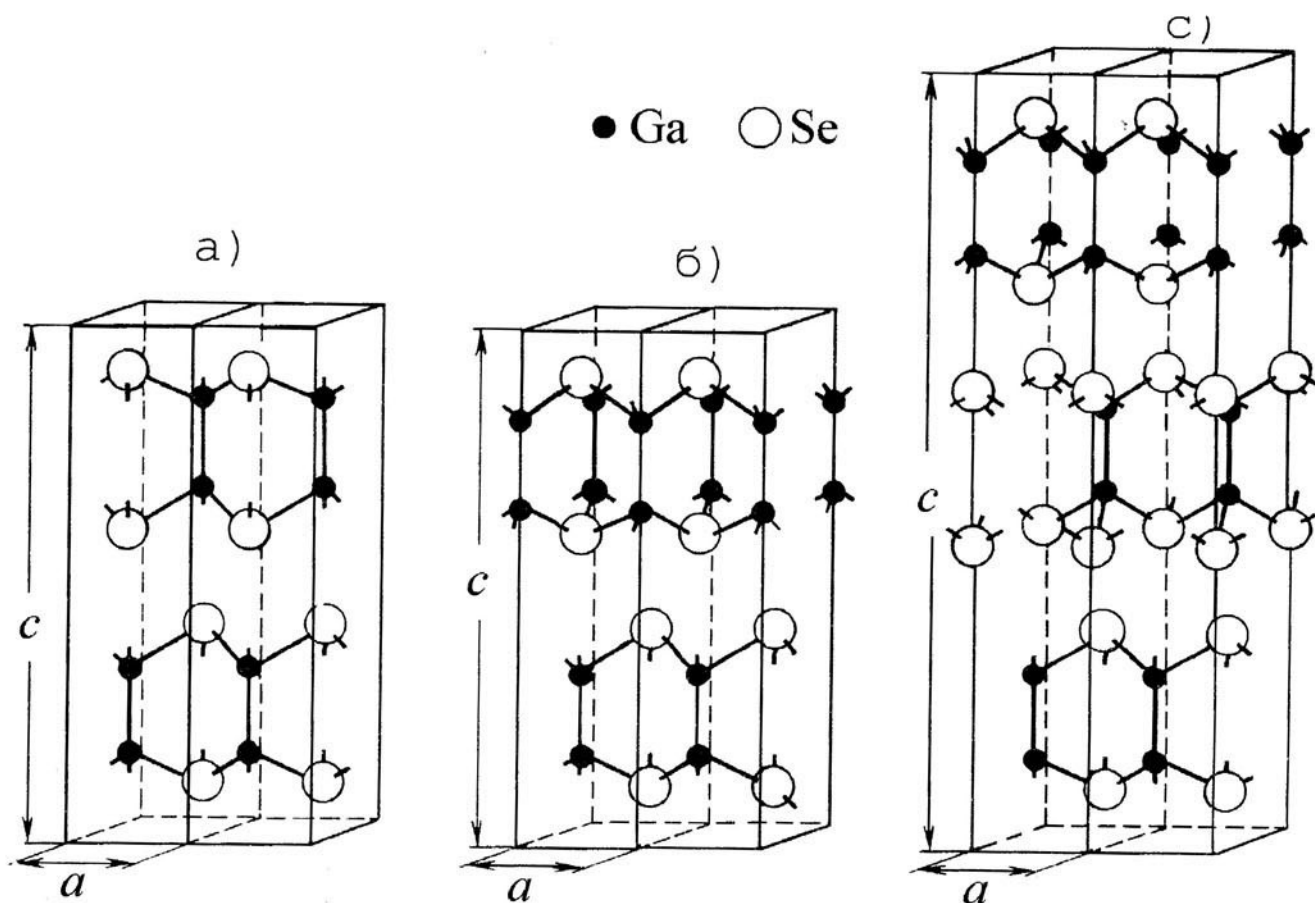


Рис. 2. Строение β -, ϵ - и γ -политипов GaSe.

нельзя сказать о ϵ - и γ -политипах, где существуют неэквивалентные слои.

В ряде работ ([16-21]), отмечается, что нестехиометрия и условия термообработки влияют на политипическую структуру GaSe. Например, в [1618] указывается, что при избытке нестехиометрического селена образуется γ -политип, а при избытке галлия – ϵ -политип (по данным [17]) – β -политип). Согласно [19], при температурах до 1155 К стабильной является ϵ -модификация, а выше этой температуры – γ -форма GaSe. Влияние нестехиометрии на устойчивость каждой модификации в этой работе не рассматривалось. Для дальнейшего анализа важно отметить, что согласно [19-21], γ -политип не может быть получен в чистом состоянии: в качестве примеси в нем постоянно присутствуют включения соседней со стороны селена фазы – Ga_2Se_3 . Кубический селенид галлия фиксируется на дифрактограммах порошка по рефлексам (3 1 1) (3,18 Å или $2\theta = 28,3^\circ$ для $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения), (2 2 0) (1,92 Å; $\sim 47,6^\circ$), (3 1 1) (1,64 Å; $\sim 57^\circ$) [20, 21]. Причины появления примесной фазы в этих работах не обсуждаются.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ НТ

Предварительно необходимо заметить, что, судя по дифрактограммам, все порошки имеют выраженную текстуру, которую не удастся значительно ослабить даже введением рентгеноаморфного разбавителя (крахмала). В результате текстуры, наибольшую интенсивность имеют отражения вида $0\ 0\ l$ (l – натуральное число, четное для $2H$ -политипа и кратное трем для $3R$). Напротив, отражения с ненулевыми первыми двумя индексами (именно они позволяют определить политип), были выражены значительно слабее.

Особенности и отличия дифрактограмм в зависимости от условий отжига соответствующих образцов сводятся к следующему:

1. Образцы, отожженные при относительно высоких температурах ($T_2 \geq 1073$ К) с высоким задаваемым содержанием нестехиометрического селена (неизотермический отжиг при $\Delta T \approx 220$ К, либо изотермический отжиг с шихтой $\text{GaSe} + \text{Ga}_2\text{Se}_3$) давали дифрактограммы, отличные от прочих образцов.

Для таких, обогащенных селеном образцов прослеживаются характерные для только γ -политипа отражения от следующих плоскостей: $(0\ 1\ 2)\{2\theta$

$\approx 28.6^\circ\}$, $(1\ 0\ 10)\{\sim 47.3^\circ\}$, $(1\ 0\ 11)\{\sim 50.5^\circ\}$ (Рис. 4). Наиболее уверенно можно выделить отражение от плоскостей $(1\ 0\ 10)$: несмотря на

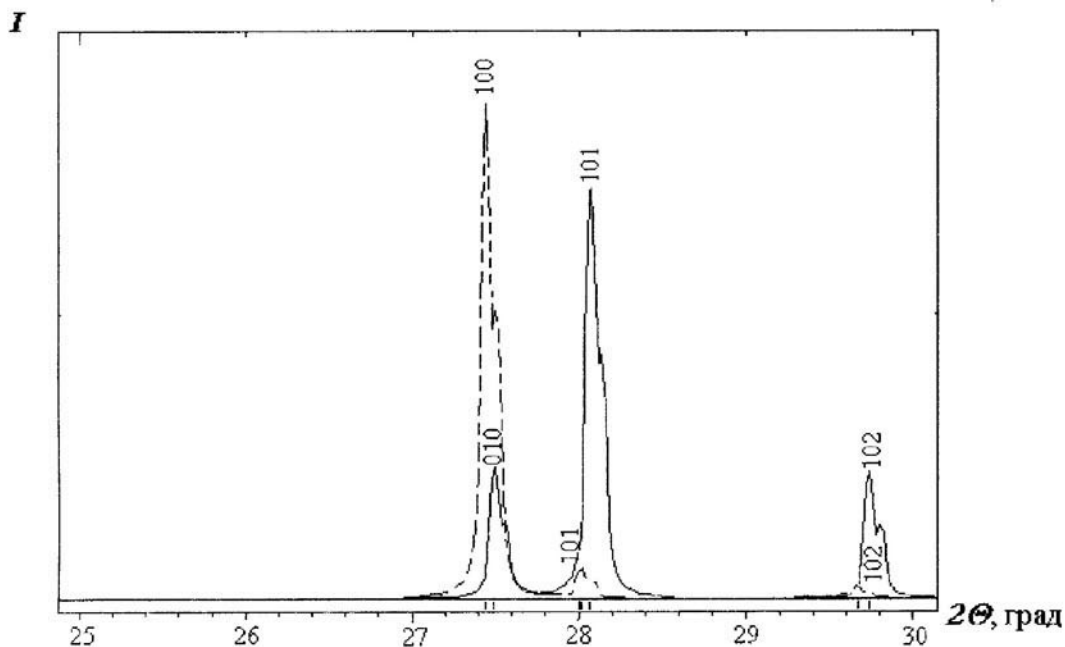


Рис. 3. Теоретические дифрактограммы β -GaSe (пунктир) и ϵ -GaSe (сплошная линия).

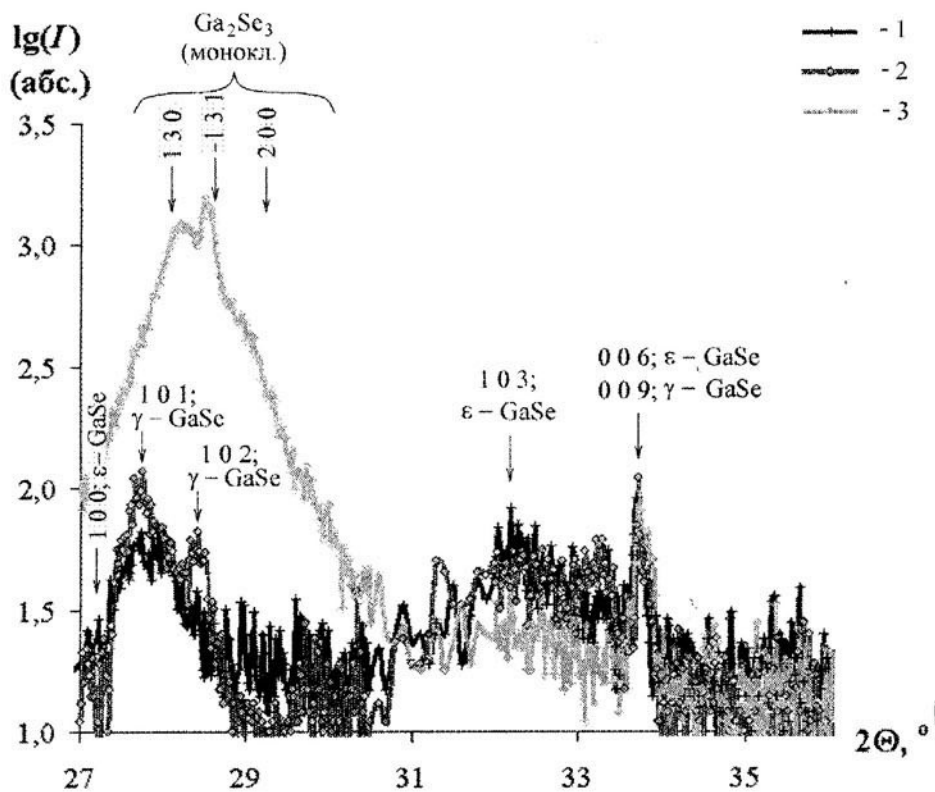


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы образцов GaSe после НТ. Важные для идентификации фаз фрагменты порошковых дифрактограмм GaSe: 1 – образца, идентифицируемого как ϵ -политип (здесь: $T_2=962\text{ K}$; $\Delta T=90\text{ K}$); 2 – образца, идентифицируемого как γ -политип (здесь: $T_2=1093\text{ K}$; $\Delta T=221\text{ K}$); 3 – исходного неотожженного образца. Над пиками указано, каким группам плоскостей соответствуют отражения.

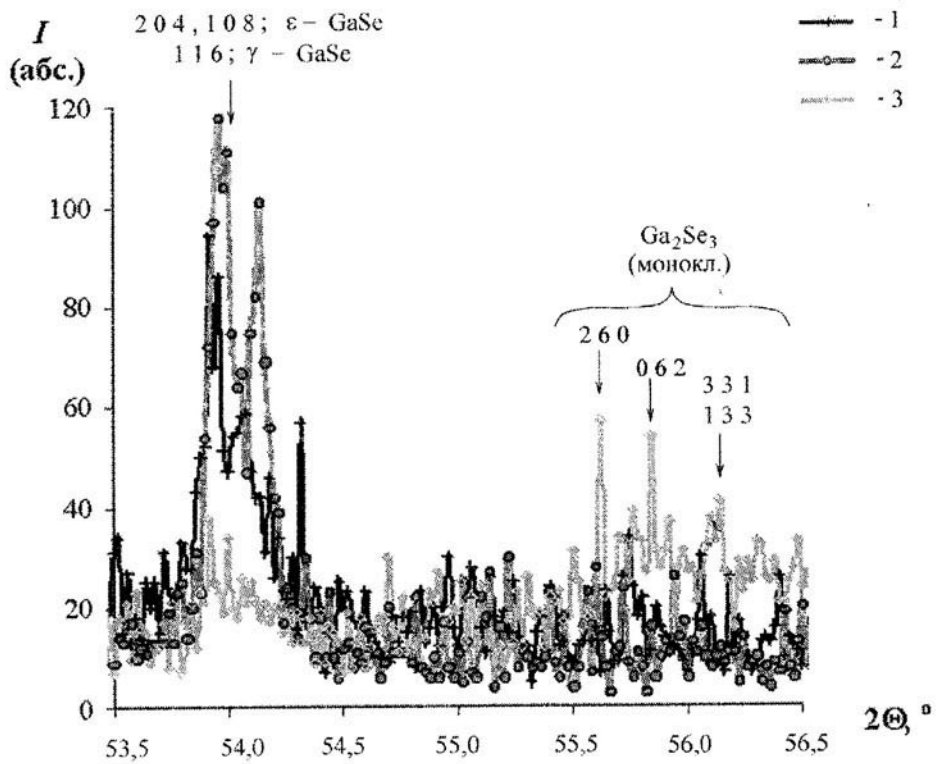
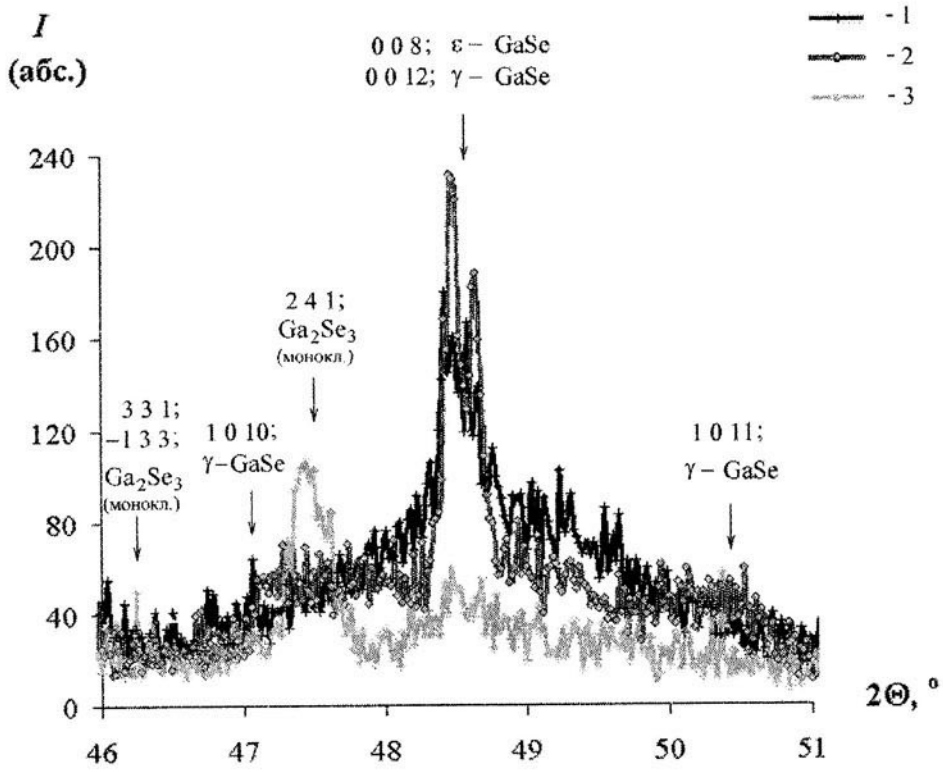


Рис. 4. (продолжение).

сильную текстуру образцов, оно обнаруживается благодаря тому, что плоскости этого семейства лишь немного отклоняются от параллельности к плоскостям (0 0 1) и поэтому фиксируются.

2. Дифрактограммы всех прочих образцов практически не отличаются по форме. Различия положений максимумов этих пиков в зависимости от условий отжига (определяющего нестехиометрию фазы) оказывается небольшим, но меньшим ошибки измерения. На всех этих дифрактограммах присутствуют отражения, характерные только для $2H$ (ϵ -, β -), но не $3R$ (γ -) политипов.

Задача об отнесении структур этих образцов к β - ($2H$), либо к ϵ - ($2Ha$) политипу более сложна, так соответствующие дифрактограммы характеризуются почти одинаковыми положениями дифракционных максимумов. Принадлежность фазы к ϵ или β - политипу определяли по соотношению интенсивностей пары “диагностических” рефлексов (1 0 0) и (1 0 1), которые для $2H$ - и $2Ha$ - политипов различны (Рис. 3). Выявлено, что обсуждаемые образцы относятся к ϵ - политипу. β - политип не был идентифицирован ни разу.

3. Исходный (неотожженный) кристалл, полученный кристаллизацией из стехиометрического расплава GaSe (кривая 3 Рис. 4) был идентифицирован как γ - политип. Кроме того, в этом образце фиксируются следы моноклинной модификации Ga_2Se_3 , т.е. этот образец является, по-видимому, микрогетерогенным.

Данные порошкограмм позволяют также с точностью \sim до 10^{-3} Å рассчитать параметры кристаллической решетки GaSe (таблица 1).

С учетом данных таблицы 1 можно сделать следующие обобщения:

а) Зависимость параметра решетки c от определяющей нестехиометрию величины ΔT оказывается немонотонной. Для образцов, отожженных при 962 К, эта зависимость проходит через максимум при $\Delta T = 117$ К (промежуточное положение в пределах области гомогенности). По мере приближения селеновой границы области гомогенности фазы (высокие значения ΔT) этот параметр снова уменьшается. Проследить изменения в параметре a не удалось: эти изменения малы и перекрываются погрешностью эксперимента.

На Рис. 5 приводится изображение элементарного объема слоя¹ в зависимости от величины ΔT . Из этого рисунка видно, что эта величина также проходит через максимум, т.е. наименее плотно-

ми оказываются образцы с промежуточным содержанием селена (“средние” значения ΔT) – как для отжига при 962 К, так и для 1093 К.

б) Образцы, отожженные как в присутствии паров йодидов, и образцы, подвергнутые термообработке без йода, весьма мало ($\leq 1\%$) различаются в величинах параметров решетки и объема элементарного слоя (таблица 1). Этот факт косвенно указывает на малую растворимость йода в селениде галлия.

в) Более плотной структурой характеризуются образцы, подвергнутые термообработке при более высоких температурах (Рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С учетом приведенных результатов можно утверждать, что в результате неразрушающего йодидного транспорта (неизотермический вариант с источником/геттером из галлия) действительно удается управлять составом и структурой селенидов галлия. Возможность управления нестехиометрическим составом проявляется в изменениях параметров решетки и компактности фазы GaSe. Кроме того, полученные данные указывают, что две различные модификации (политипы) моноселенида галлия (ϵ и γ) могут существовать как *термодинамически стабильные* фазы.

При относительно низких температурах T_2 (962 К), по-видимому, *всегда* реализуется ϵ политип. Эта модификация стабильна и при более высоких температурах (1073–1093 К), – но только в условиях, способствующих обогащению GaSe нестехиометрическим галлием (значения ΔT от 0 до 174 К в *неизотермическом* отжиге с галлием, либо использование источника/геттера GaSe+Ga – в *изотермическом*). Высокая стабильность ϵ политипа может объясняться наиболее упорядоченным расположением пустот в структуре (Рис. 2). При температурах T_2 свыше 1073 К термодинамически стабильными могут быть две фазы: ϵ - GaSe и γ - GaSe. В условиях, соответствующих обогащению образцов селеном, реализуется γ - политип (значения $\Delta T \approx 220$ К в *неизотермическом* отжиге с Ga, либо использование источника/геттера

¹ Для оценки компактности слоистых фаз целесообразно ввести величину, независимую от характера политипа. В качестве таковой был выбран объем элементарной ячейки, приходящийся на один слой в структуре моноселенида галлия – “элементарный объем слоя”.

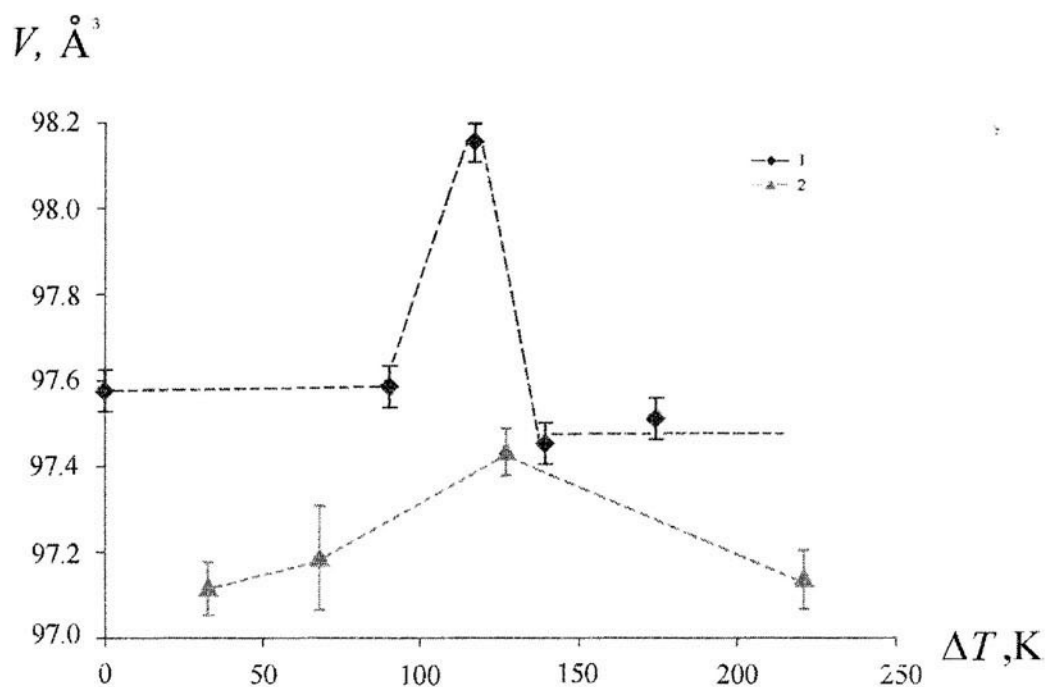


Рис. 5. Объем элементарной ячейки, приходящийся на один слой моноселенида галлия в зависимости разницы температур между образцом и источником/геттером из галлия. Температуры образца T_2 : 1 – 962 К; 2 – 1093 К.

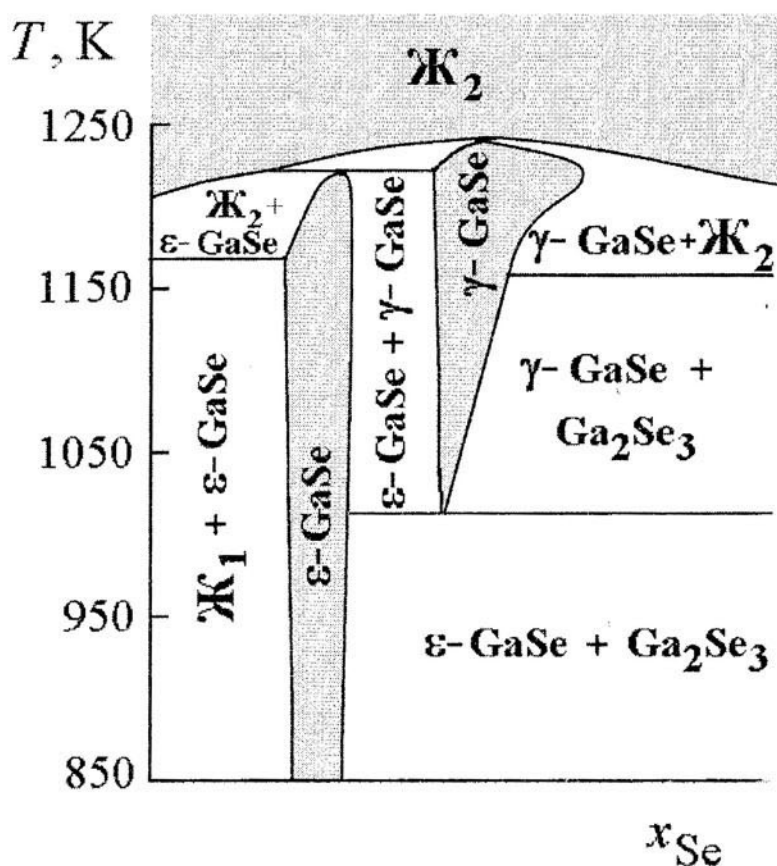


Рис. 6. Возможный вид T - x – фазовой диаграммы моноселенида галлия при существовании двух политипов с учетом полученных данных. Обозначения: $Ж_1$ – расплав на основе галлия; $Ж_2$ – расплав на основе селенида галлия.

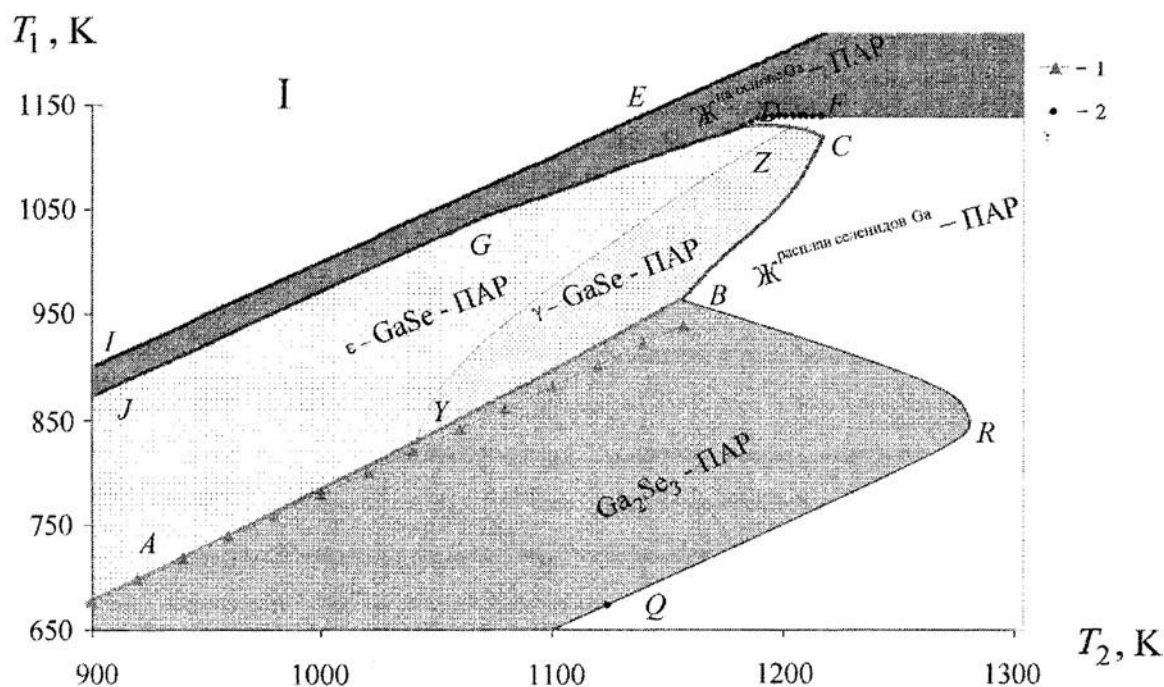


Рис. 7. Области стабильности фаз системы Ga-Se в стационарном состоянии йодидного НТ с источником/геттером из металлического галлия при учете областей, в которых реализуются ϵ - γ -политипы GaSe. YZ – примерное положение линии, разграничивающей два политипа (Линия возможного трехфазного равновесия ϵ -GaSe^{тв.} – γ -GaSe^{тв.}-ПАР_(Gal+Gal₂)). Прочие обозначения: 1 – экспериментальная линия по установлению положения линии трехфазного равновесия GaSe^{тв.} – Ga₂Se₃^{тв.} – ПАР_(Gal+Gal₂) по данным [1]; 2 – экспериментальная точка на линии трехфазного равновесия Ж на основе селенидов Ga Ga₂Se₃^{тв.} – ПАР_(Gal+Gal₂) (по данным [1]); Линии трехфазных равновесий: AB – GaSe^{тв.} – Ga₂Se₃^{тв.} – ПАР_(Gal+Gal₂); BRQ – Ж на осн. селенидов Ga Ga₂Se₃^{тв.}-ПАР; BCD – Ж на осн. Ga GaSe^{тв.} – ПАР; IE – Ga^{ж.} чист. ПАР; DF – Ж на осн. селенидов Ga Ga^{ж.} чист. – ПАР; JGD – Ж на осн. Ga GaSe^{тв.} – ПАР_(Gal+Gal₂); **Область I** – физически несуществующая область (т.к. при использовании в качестве источника/геттера металлического галлия температура T_2 может быть только $> T_1$).

GaSe+Ga₂Se₃ – в изотермическом). Существование 2-х стабильных политипов, по-видимому, должно приводить к появлению *гетерогенной области* между ϵ - и γ -политипами (Рис. 6).

С учетом существования двух политипов GaSe должны быть внесены коррективы и в изображение *областей устойчивости фаз* в НТ.¹ (Рис. 7).

Для выявления вопроса о влиянии условий термообработки на *нестехиометрический* состав кристалла вернемся к зависимостям параметра ϵ или объема элементарной ячейки слоя от величины ΔT (Рис. 5). Из этих немонотонных зависимостей следует, что наименее плотная кристаллическая решетка получается при составах, лежащих внутри области гомогенности. Такая ситуация возможна, если состав с наиболее рыхлой решеткой оказывается стехиометрическим (\equiv GaSe). Этому составу должна отвечать минимальная концентрация точечных дефектов. Если доминирующим типом дефектов в кристалле являются *вакансии*, то отклонения от

идеального состава как в сторону галлия, так и в сторону селена должны приводить к уменьшению параметров и объема элементарного слоя кристаллической решетки GaSe. Такую же картину, в принципе, могут давать и *дефекты межслоевого внедрения* (дефекты интеркаляционного типа) – при условии, если атом, внедренный в Ван-дер-Ваальсову щель, сильно взаимодействует с атомами соседних

¹ Напомним, что согласно выводам первой статьи настоящего цикла работ, стационарным состояниям без массопереноса должны соответствовать *области устойчивости фаз* или T_2 - T_1 - x_2 диаграммы. Смысл этих диаграмм состоит в том, что каждый состав образца (x_2) при фиксированном составе источника/геттера должен определяться температурами образца и источника/геттера галлия (T_2, T_1). С учетом этого область существования каждой фазы в НТ должна выглядеть как *поверхность*. В этой работе также приводилась рассчитанная T_2 - T_1 -проекция T_2 - T_1 - x диаграммы.

слоев и как бы “сшивает” их. Например, внедрение атомов кобальта в слоистый дисульфид титана вызывает увеличение плотности образующегося интеркалата Co_xTiS_2 [24]. Преобладание же в кристалле *антиструктурных* или внутривагонных *межузельных* дефектов должно приводить к уменьшению плотности кристалла по мере отклонения состава от стехиометрического, что не согласуется с данными рентгеновского эксперимента.

С учетом изложенного предполагали, что фаза на основе GaSe (по крайней мере – реализующийся в большинстве экспериментов ϵ – политип) простирается по обе стороны от стехиометрического состава, а доминирующим типом дефектов, *при умеренных температурах*, (≤ 1073 К) являются вакансии.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВ GaSe ПОСЛЕ НТ

Для проверки выводов рентгеновских исследований о возможности неразрушающего транспортно-химического регулирования состава моноселенида галлия в пределах области гомогенности было проведено исследование спектров катодолюминесценции образцов GaSe, охлажденных до температуры кипения жидкого азота (77 К). В этих исследованиях использовались те же образцы, что и для рентгеновских исследований (нестехиометрические составы которых должны различаться).

Предпочтение катодолюминесцентному способу получения фотоэмиссионных спектров отдавали (по сравнению с другими люминесцентными методами) по причине большой толщины возбужденного слоя и, как следствие, – меньшего вклада состояния поверхности в исследуемое излучение.

Возбуждение образцов вели электронным пучком с энергией 40 КэВ при средней силе тока 0.5 мкА. Для регистрации спектра использовали светофильтр ЖС-17 и регистрирующее устройство ФЭУ-79.

Согласно [25-27] спектр излучения GaSe сильно зависит от условий возбуждения вещества. При плотностях тока порядка 0.1 А/см² спектр содержит несколько групп полос, из которых выделяются две наиболее интенсивных. Первая характеризуется энергией фотонов от 2.056 до 2.071 эВ и отвечает процессам резонансной аннигиляции свободных экситонов. Второй полосе отвечает излучение с энергией от 2.089 до 2.095 эВ, связанное с излучательными переходами с участием точечных дефектов в GaSe. Концентрация точечных

дефектов и их природа меняются при изменении нестехиометрического состава образцов в процессе их термообработки в рассматриваемой системе. Поэтому изменения интенсивности этой полосы является, по крайней мере, качественной мерой изменения состава образцов, изменяющегося в пределах области гомогенности.

Можно предполагать, что катодолюминесцентное излучение кристаллов с меньшей концентрацией точечных дефектов должно характеризоваться более интенсивной высокоэнергетической полосой (которая не связана с дефектами). Напомним, что исходя из рентгеновских данных, предполагается, что стехиометрический состав лежит внутри области гомогенности GaSe, и наименьшей дефектностью должны обладать образцы, обладающие промежуточной между двумя границами нестехиометрией (т.е. отжигавшиеся при промежуточных величинах ΔT).

Действительно, как видно из Рис. 8а, б образцы, отжигавшиеся при $T_2 = 962; 1073$ К и величинах ΔT *промежуточных*, между 0 и 220°К, имели максимум излучения в высокоэнергетическом диапазоне (2.089 – 2.095 эВ). (При величине $\Delta T \approx 0$ К образец должен максимально насыщаться галлием, а при $\Delta T \approx 220$ К – максимально насыщен нестехиометрическим селеном [1]).

Для кристаллов, отожженных при 1093 К, напротив, этот высокоэнергетический максимум излучения (Рис. 8в) становится характерен для образца нестехиометрия которого задана близкой к галлиевой границе ($\Delta T = 33$ К). Этот факт косвенно указывает на общее смещение области гомогенности GaSe в сторону селена при высоких температурах, в результате чего галлиевая границы области гомогенности фазы оказывается близкой стехиометрическому составу. Такое смещение области гомогенности вполне коррелирует с полученной по результатам тензиметрии необычной формой области гомогенности моноселенида галлия при температурах предплавления (резкое расширение и смещение области гомогенности фазы в сторону селена с ретроградным солидусом) [3, 28]. С таким видом T - x диаграммы (Рис. 6) можно связать и тот факт, что как по нашим, так и по литературным данным [20, 21], при температурах выше 1123 К никакими методами не удается получить кристаллы GaSe без примеси соседней фазы – Ga_2Se_3 . Выделение Ga_2Se_3 при охлаждении кристаллов от температур предплавления можно

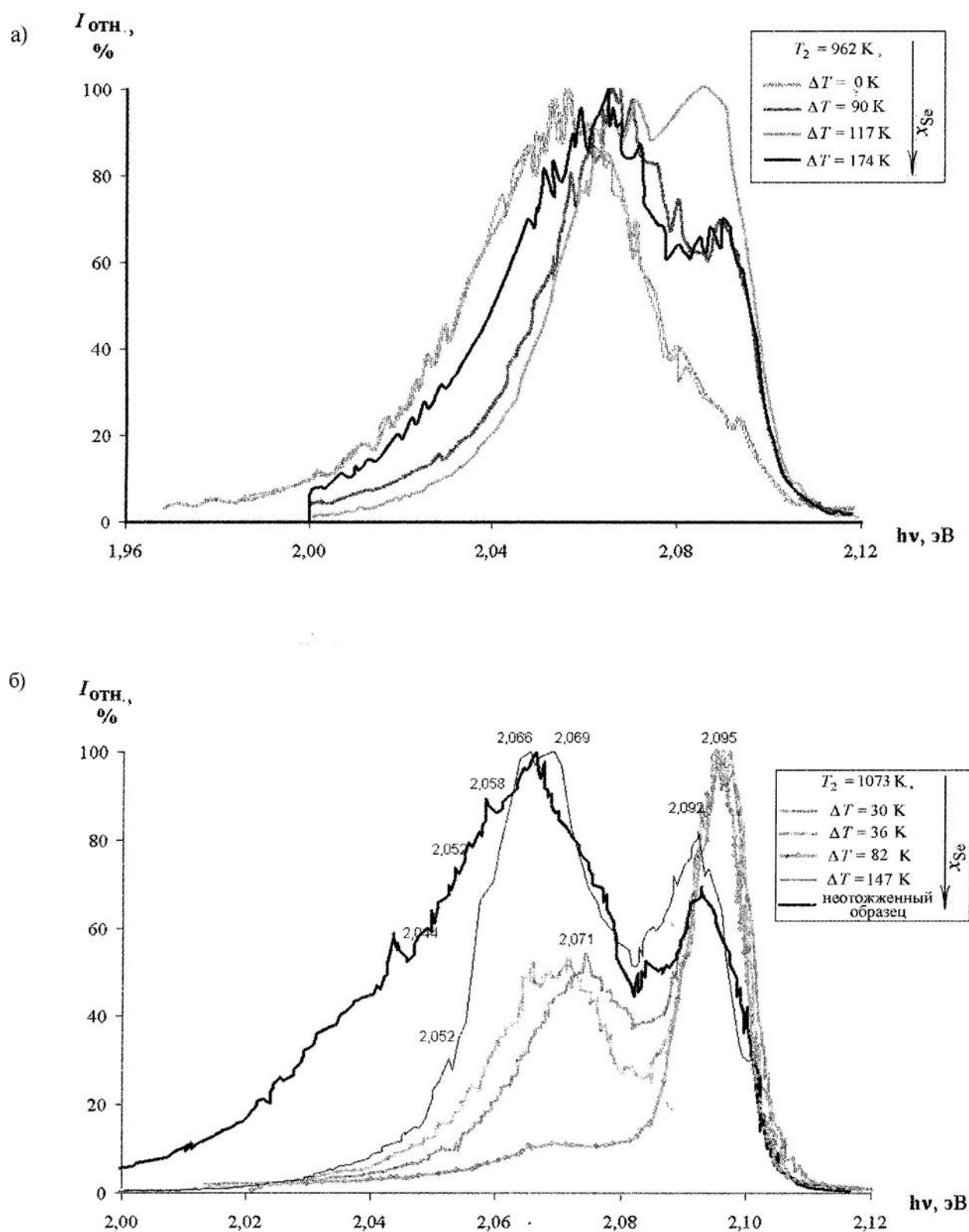


Рис. 8. Спектры катодолуминесценции, полученные на образцах GaSe после йодидного НТ с источником/геттером из элементарного галлия. Температура при отжиге образцов: а) – 962 К; б) – 1073 К; в) – 1093 К. Температура источника/геттера варьируется (см. пояснения на рисунке). Измерения выполнены при температуре кипения жидкого азота.

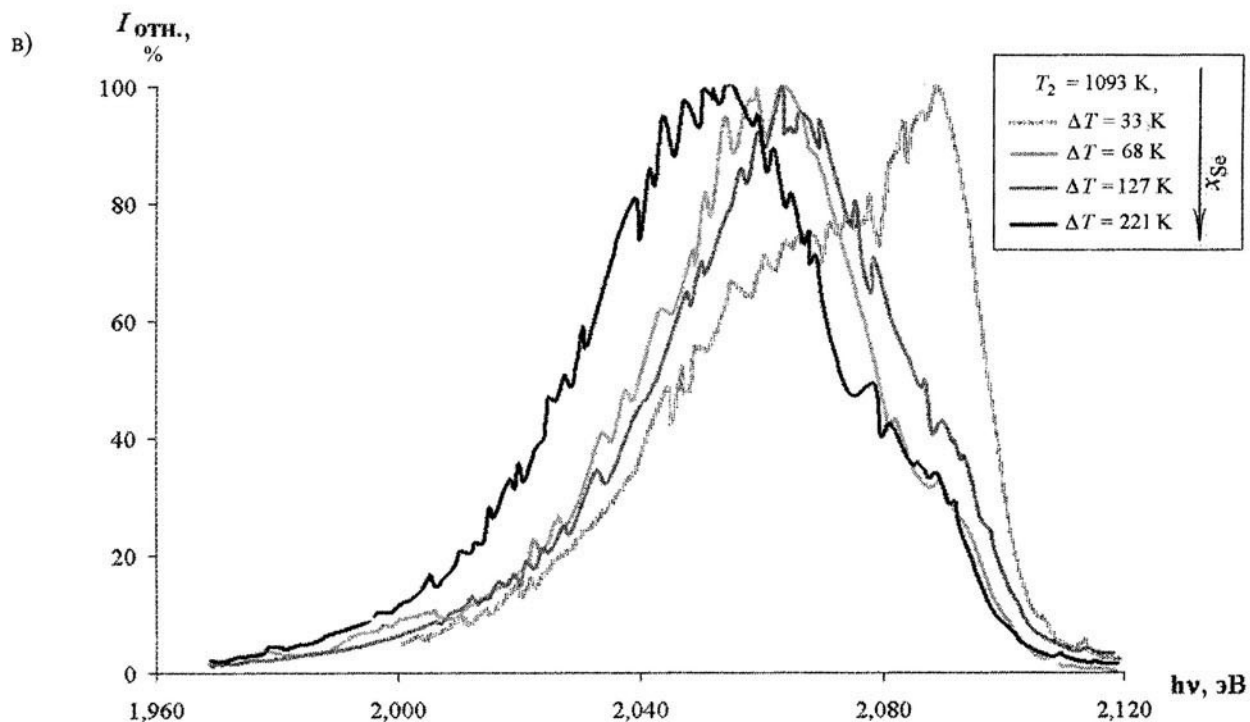


Рис. 8. (продолжение).

связать с резким смещением области гомогенности моноселенида галлия по составу при понижении температуры (в сторону галлия) в диапазоне температур 1123–1173 К [28].

Примечательно также, что на высокую дефектность **неотожженного** GaSe указывают низкоэнергетические полосы люминесценции (2.044, 2.052 эВ), а также длинноволновая “хвостовая” часть низкоэнергетической полосы этого образца (Рис. 8б). Судя по тем же признакам (хотя и менее выраженным), также значительной дефектностью, обладает, и кристалл, отожженный при 1093 К при $\Delta T = 221$ К и имеющий структуру γ -политипа.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что при помощи неразрушающего транспорта, т.е. фактически отжига в присутствии селективно транспортирующего агента (йода), можно управлять нестехиометрическим составом и структурой (политипией) селенидов галлия.

Авторы выражают благодарность В.Г. Воеводи-ну за предоставленные монокристаллы GaSe.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, про-ект № 02-03-33186.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завражнов А.Ю., Турчен Д.Н., Гончаров Е.Г., Зломанов В.П. Химические транспортные реакции

в управлении составом нестехиометрических кри-сталлов // Ж. неорг. Химии, 2002, т. 47, 463–467.

2. Barbu A., Cristea Gh., Bratu I., Mushinskii V., Bobis I. / Optical and transport properties of GaSe single crystal semiconductor // 23 Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Balatonfured, 25-30 Aug., 1996: Book Abstr.- S.I., 1996. С. 303.

3. А.Ю. Завражнов / Исследование P - T - x -ди-аграмм халькогенидов галлия при помощи вспо-могательного компонента // Журн. Неорганич. Химии – 2003, – Т.48, №10, С. 1722-1736

4. V.G. Voevodin, S.A. Bereznaya / 8-th European Conference on Solid State Chemistry, Oslo, July 2001, Abstracts, Program, Part II, P.143.

5. A.Yu. Zavrazhnov, D.N. Turchen, Eu.G. Goncharov, V.P. Zlomanov // Manometric Method for the Study of P - T - X Diagrams // J. of Phase Equilibria, v.22, No 4, 2001, pp. 482-490.

6. Cheng Dong / PowderX, Program for Processing and Analysis of Powder X-ray Diffraction Data // Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 1999.

7. C. Dong, PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing, J. Appl. Cryst. (1999) 32, P.838

8. Kraus W., Nolze G. / POWDER CELL — a Program for the Representation and Manipulation of Crystal

Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // *J. Appl. Cryst.*, 1996, V.29, P.301-303.

9. *Nolze G., Kraus W.* / PowderCell 2.0 for Windows // *Powder Diffraction*, 1998, V.13, N4, P.256-259.

10. *Rietveld H.M.* / A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Cryst.*, 1969, V.2, P.65-71.

11. *Altomare A., Burla M.C., Giacovazzo C., et al.* / QUANTO: a Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures. // *J. Appl. Cryst.*, 2001, V.34, P.392-397.

12. *Holland T.J.B., Redfern S.A.T.* / UNITCELL: A Nonlinear Least-Squares Program for Cell-Parameter Refinement Implementing Regression and Deletion Diagnostics // *J. Appl. Cryst.*, 1997, V.30, P.84.

13. *Leith R. M. A.* / III-VI – Compounds. // Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structure. – Dordrecht (Holland): D. Reidel Publishing Company, 1977. – P. 225-254.

14. *Уэллс А.* / Структурная неорганическая химия: В 3 т: Пер с англ. // М.: Мир, 1987. – Т. 3. – 564 с.

15. *Terhell J.C.* / Polytypism in III-VI layer compounds // *Prog. Cryst. Growth and Charact.* // 1983, V.7, P. 55-110.

16. *Ollitrault-Fichet R., Rivet J, Flahaut J.* / Le systeme Ga-Se et les seleninures de gallium // *J. Solid State chem.* 1980, 33, №1, P. 49-61.

17. *Terhell J.C.J.M., Lieth R.M.A., Van der Vleuten/* New polytypes in vapour grown GaSe // *Mater. Res. Bull.* – 1975. – No 10. – P. 577-582.

18. *Абрикосов Н.Х. Банкина В.Ф., Порецкая Л.В.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 219 с.

19. *Балицкий А.И., Крочук А.С., Стахира И.М.* / Высокотемпературный фазовый переход в монокри-

сталлах GaSe // *Физ. тв. тела*, 1982, т.24, вып. 1, С.76.

20. *Terhell J.C.J.M., Lieth R.M.A.* / Structures and compounds in the system $Ga_{1-x}Se_x$ // *Phys. status solidi (a)*. – 1972. – No 10. – P.529-535.

21. *Hiromichi Suzuki, Ryuichi Mori* // Phase study on binary system Ga-Se // *Jap. J. of Appl. Phys.* – 1974. – V.13, No 3. – P. 417-423.

22. *Anis, M., Nazar* / Growth and X-Ray studies of Gallium Selenide // *J. Mater. Sci. Lett.* – , 1983, V.2, P. 471.

23. *Schubert K., Doerreß E., Klugeß M.* / Zur Kristallchemie der B-Metalle. III. Kristallstruktur von GaSe und InTe // *Zeitschrift fuer Metallkunde – ZEMTA*, 1953, V.46, С. 216-224.

24. *Figueroa E., Brill J. W., Selegue J. P.* / New intercalation compounds of transition metal dichalcogenides // *J. Phys. and Chem. Solids* 6-8, 1996, т.57, стр.1123-1127.

25. *A. Raino, A. M. Mancini, R. Murri. A. Rizzo, L. Vasanell* / Cathodoluminescence of GaSe Single Crystals // *Phys. stat. sol. (A)*, 1979, v. 58, С. 487

26. *Гнатенко Ю.П., Скубенко П.А., Ковалюк З.Д. и др.* / Влияние изотермического отжига на спектры люминесценции GaSe // *Физ. тв. тела*, 1984, т.18, № 7, С. 1301.

27. *Гнатенко Ю.П., Ковалюк З.Д. Скубенко П.А., и др.* / Излучение свободных и связанных экситонов в кристаллах GaSe // *Физ. тв. тела*, 1983, т. 25, вып. 2, с. 445.

28. *Турчен Д.Н., Завражнов А.Ю., Гончаров Е.Г., Пригородова Т.А.* / Сканирование Т-х- проекций фазовых микродиаграмм по растворимости газов в расплавах. Область гомогенности GaSe при температурах предплавления // *Жур. Общ. химии.* - 1999.- Т. 69. – №11.- С.1-8.