

пройдут через начало координат. В системах, где условия определения этих величин стандартизованы (например, кристаллогидраты неорганических солей), зависимость типа Беджера — Бауэра является линейной, а ее свободный член практически равен нулю [8]. Все это дает основание считать, что представленная на рис. 3 зависимость —  $\Delta H$  —  $\Delta v$  не может быть описана единым аналитическим уравнением, а ее якобы квадратичный характер [2], очевидно, является результатом отбора «лучших» экспериментальных значений —  $\Delta H$ .

Таким образом, анализ двух наиболее известных спектроскопических корреляций показывает, что установление общих закономерностей возможно только путем обобщений, проведенных с учетом и в согласии с имеющимися экспериментальными данными. Очевидно также, что только стандартизация условий определения экспериментальных величин, а также учет структурных особенностей взаимодействующих компонентов позволит выяснить истинный характер этих зависимостей. Только в этом случае сделанные обобщения будут содействовать дальнейшему развитию наших представлений о межмолекулярных взаимодействиях в растворах.

1. Перова Т. С., Либов В. С., Бахшиев Н. Г. О совместном влиянии специфической сольватации на ИК-спектры систем с водородной связью. — Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Л.: Химия, 1978, вып. 2, с. 156—165.
2. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. — В кн.: Водородная связь. М.: Наука, 1981. с. 112—155.
3. Пилюгин В. С. Сопоставление электронодонорной способности гексаметилфосфортриамида, алифатических и ароматических фосфатов и фосфиноксидов. — Журн. общ. химии, 1980, 50, № 4, с. 835—840.
4. Биттман Г. Л., Карасев Ю. З., Эляшберг М. Е. Исследование межмолекулярной ассоциации гидроперекиси третичного бутила с производными бензола методом ИК-спектроскопии. — Там же, 1974, 44, № 6, с. 1361—1366.
5. Перельгин И. С. О корреляциях спектроскопических характеристик Н-комплексов с энергиями водородных связей. — Журн. прикл. спектроскопии, 1977, 26, № 4, с. 718—721.
6. Desmeules P. J., Allen L. C. Strong, positive-ion hydrogen bonds: The binary complexes formed from  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{FH}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}_2$  and  $\text{ClH}$ . — J. Chem. Phys., 1980, 72, N 9, p. 4731—4748.
7. Белобров В. М., Титов Е. В. Некоторые вопросы изучения систем с Н-связями методом ИК-спектроскопии. — В кн.: Проблемы физико-органической химии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 45—77.
8. Luck W. A. P. Studies of intermolecular forces by vibrational spectroscopy / Ed. B. Pullman. Dordrecht: Holl. e. a.: D. Reider Publ. Co. Intermolecular Forces. Proc. 14th Symp. Quantum Chem. and Biochem. Jerusalem, Apr. 13—16, 1981, 14, p. 199—215.

Ин-т физ.-орг. химии и углехимии АН УССР,  
Донецк

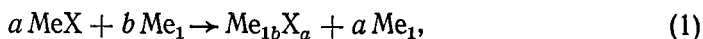
Поступила 09.07.84

УДК 536.77:546.3.19

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$ , $A^{IV}B^{VI}$ -МЕТАЛЛ

В. И. Грыцив

В технологии полупроводникового материаловедения металлы используют для создания контактов, в качестве растворителей при перекристаллизации монокристаллов тугоплавких соединений и их твердых растворов и как легирующие смеси. Однако их практическое применение ограничивается в случае, если они взаимодействуют с полупроводниковыми соединениями. Обменное взаимодействие типа



где Me и  $\text{Me}_I$  — металлы; X — халькоген, усложняет создание и использование приборов. Изучение реакций, описываемых уравнением (1), позволит объяснить причины отклонения работы полупроводниковых приборов от заданного режима.

Таблица 1

Термодинамический прогноз направления протекания обменных реакций между полупроводниковыми соединениями  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  и некоторыми металлами

Соединение	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg	Ga	In	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi
ZnS	+	+			+	+	—	+	+	+	+	+	+	+
ZnSe	+	+			+	+	+	—	+	+	+	+	+	+
ZnTe	+	+	+		+	+	—	+	+	+	+	+	+	+
CdS	+	+		—		+	—	+	+	+	+	+	+	+
CdSe	+	+		—		+	—	+	+	+	+	+	+	+
CdTe	+	—	+	—		+	—	+	+	+	+	+	+	+
HgS	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—
HgSe	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—
HgTe	—	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+
GeS	+	—	+	—	—	+	—	—		+	+	+	+	+
GeSe	+	—	+	—	—	+	—	—		+	—	+	+	+
GeTe	—	+	—	+	—	+	—	—		—	—	+	+	+
SnS	+	—	+	—	—	+	—	—	+	—	+	+	+	+
SnSe	+	—	+	—	—	+	—	—	+	—	—	+	+	+
SnTe	+	—	+	—	—	+	—	—	+		+	+	+	+
PbS	+	—	+	—	—	+	—	—	+	—	+	+	+	+
PbSe	+	—	+	—	—	+	—	—	+	+	+	+	+	+
PbTe	+	—	+	—	—	+	—	—	+	+	—	+	+	+

Цель настоящего исследования — установить направление обменных реакций между полупроводниковыми соединениями типа  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  и некоторыми металлами. В работе использовали стандартный изобарно-изотермический потенциал реакций ( $\Delta G^0$ ), который был рассчитан по общепринятой методике. Необходимые термодинамические свойства веществ взяты в основном из работы [1].

Реакция (1) протекает в прямом направлении при  $\Delta G^0 < 0$  и смещается в сторону образования исходных веществ, если  $\Delta G^0 > 0$ . В условиях равновесия  $\Delta G^0 = 0$ . Таким образом, величина  $\Delta G^0$  служит критерием оценки направления обменной реакции при контакте полупроводникового соединения с металлом.

Графически равновесие фаз, описываемое реакцией (1), можно представить политермическим сечением. Если в системе  $Me_1—MeX$  обменная реакция не протекает, то политермическое сечение является квазибинарным и называется диаграммой состояния. Имеется много работ по фазовым равновесиям. В настоящей статье было проведено сравнение вида политермических сечений, описанных в литературе, с теоретическим прогнозом, проведенным на основании рассчитанных значений  $\Delta G^0$ . С одной стороны, это позволит сопоставить результаты теории с экспериментом, с другой — даст критерий для правильного выбора контактирующих пар полупроводник — металл.

Сделан термодинамический прогноз направления обменных реакций между полупроводниковыми соединениями типа  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  и некоторыми металлами (табл. 1). В таблице показан общий характер изменения  $\Delta G^0$  обменных реакций, описываемых уравнением (1). Пары халькогенид — металл, являющиеся термодинамически стабильными, обменное взаимодействие в которых отсутствует, обозначены знаком «+» ( $\Delta G^0 > 0$ ), контактирующие пары, в которых происходит обменное взаимодействие, обозначены «—» ( $\Delta G^0 < 0$ ). В случаях, когда некоторые реакции не протекают в области низких температур, но, вероятно, должны протекать при высоких температурах, принято обозначение «+—».

Таблица 2

Характер взаимодействия между полупроводниковыми соединениями типа  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  и некоторыми металлами

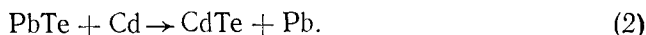
Соединение	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg	Ga	In	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi
ZnS										K*				K*
ZnSe	HK						K*	K*		B9		9		B9
ZnTe							B9	B9				9		K*
CdS	HK							B9				9		K*
CdSe	HK						HK	B9						B9
CdTe	HK	HK	K			K*	B9	B9	9	B9	B9	9	9	B9
HgS														
HgSe														
HgTe														
GeS								HK <sup>[23]</sup>						
GeSe								HK <sup>[16]</sup>						
GeTe	HK <sup>[25]</sup>	HK <sup>[29]</sup>	9 <sup>[28]</sup>				HK <sup>[12]</sup>					9 <sup>[19]</sup>	9 <sup>[10]</sup>	B9 <sup>[11]</sup>
SnS											HK <sup>[17]</sup>		K* <sup>[18]</sup>	9 <sup>[30]</sup>
SnSe	HK <sup>[15]</sup>											9 <sup>[8]</sup>	9 <sup>[6]</sup>	
SnTe	HK <sup>[24]</sup>			HK <sup>[5]</sup>	HK <sup>[5]</sup>			HK <sup>[22]</sup>					9 <sup>[20]</sup>	
PbS		HK <sup>[3]</sup>						HK <sup>[32]</sup>						
PbSe		HK <sup>[13]</sup>	HK <sup>[26]</sup>					HK <sup>[27]</sup>		B9 <sup>[17]</sup>				
PbTe	HK <sup>[4]</sup>	HK <sup>[5]</sup>	9 <sup>[14]</sup>	HK <sup>[5]</sup>	HK <sup>[31]</sup>			HK <sup>[5]</sup>					9 <sup>[7]</sup>	B9 <sup>[9]</sup>

Для всех систем на основе халькогенидов цинка, за исключением  $\text{ZnX—Ga}$ ,  $\Delta G^0$  имеет положительное значение, для пар с участием халькогенидов ртути принимает в основном отрицательные значения. Системы халькогенид кадмия — примесь имеют положительные и отрицательные значения  $\Delta G^0$ . Эти результаты показывают характер изменения физико-химического взаимодействия в зависимости от термодинамических свойств и ширины запрещенной зоны соединений. Термодинамические свойства узкозонных полупроводников способствуют взаимодействию их со многими примесями, а широкозонных — только с некоторыми. Примеси, взаимодействующие с широкозонными полупроводниками, все без исключения будут взаимодействовать и с соединениями, имеющими узкую запрещенную зону.

Характер взаимодействия между полупроводниковыми соединениями  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  и некоторыми металлами по экспериментальным данным некоторых авторов представлен в табл. 2. Сведения о системах с участием халькогенидов цинка, кадмия и ртути приведены в работе [2]. Всего в табл. 2 представлены данные для 68 систем из 234 возможных. Наблюдается совпадение термодинамического прогноза с экспериментальными результатами, за исключением некоторых систем на основе меди и серебра, а также  $\text{Zn(Cd)Te—Ga}$ . Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что имеется значительное количество материала по фазовым равновесиям. Эти результаты могут быть использованы для правильного подбора растворителей при перекристаллизации соединений и выращивании монокристаллов, создании контактов, легировании. Так, монокристаллы халькогенидов цинка, кадмия и их твердых растворов можно получать из раствора в расплаве олова. Однако такой метод не годится для получения кристаллов халькогенидов германия, потому что все они вступают в обменное взаимодействие с оловом. В случае халькогенидов цинка и кадмия  $n$ -типа можно использовать контакты из индия. Для кристаллов халькогенидов ртути и всех соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  индий в качестве материала для контактов не подходит, поскольку такая пара контактирующих материалов термодинамически нестабильна и может отказать в работе. Возможно, что дрейф параметров и возникновение шумов в полупроводниковых приборах отчасти вызваны обменным химическим взаимодействием на границе контакта между подложкой и металлом.

На наличие обменного химического взаимодействия следует обращать внимание и при легировании полупроводниковых соединений. В большинстве работ по изучению влияния примесей на гальваномагнитные свойства не указывается, в какой форме введена легирующая примесь в расплав в процессе роста. При диффузионном легировании часто не принимается во внимание форма примеси в газовом или твердом диффундирующем источнике.

На основании результатов настоящей работы можно сделать вывод, что лигатуру необходимо вводить в форме, исключающей обменное взаимодействие между кристаллом и легирующей примесью. Кадмий, например, следует вводить в теллурид свинца не в виде металлического кадмия, а в виде его теллурида, что исключит протекание обменной реакции



При условии, что обменная реакция (2) протекает до конца, введение  $10^{24}$  атом  $\cdot \text{м}^{-3}$  кадмия приведет к образованию эквивалентного количества избыточного свинца, то есть к значительному возрастанию дефектов кристаллической решетки. Однако в литературе нет однозначного ответа на вопрос, обладал ли бы кристалл необходимыми свойствами, если бы в нем отсутствовали дефекты, вызванные обменным химическим взаимодействием. Возможно, что именно эти дефекты, образующиеся в процессе обменной реакции (реакционные дефекты), или их комплексы с примесью приводят к появлению у кристаллов необходимых свойств, делающих пригодными их для практического

применения. Обменное химическое взаимодействие должно влиять и на сегрегацию компонентов в растущем кристалле. Каждая молекулярная форма примеси характеризуется своим коэффициентом распределения.

1. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник* / Под ред. А. В. Новоселовой и др.— М.: Наука, 1979.—339 с.
2. *Томашик В. Н., Грыцив В. И.* Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . Справочник.— Киев: Наук. думка, 1982.—167 с.
3. *Vogel R.* Über das System Blei—Silber—Schwefel.— *Z. Metallkunde*, 1953, **44**, N 4, S. 133—135.
4. *Gravermann H., Wallbaum H. J.* Zur Kenntnis des Dreistoff-systems Kupfer—Blei—Tellur.— *Ibid.*, 1956, **47**, N 6, S. 433—441.
5. *Bates H. E., Wald F., Weinstein M.* The compatibility of tin telluride with metals.— *Adv. Energy Convers.*, 1968, **7**, N 4, p. 275—287.
6. *Абрикосов Н. Х., Скуднова Е. В., Порецкая Л. В.* Исследование разрезов  $\text{SnTe—Sb}$  и  $\text{SnTe—SnSb}$  в тройной системе  $\text{Sn—Te—Sb}$ .— *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы*, 1968, **4**, № 10, с. 1670—1675.
7. *Исследование системы  $\text{Sb—Pb—Te}$*  / Н. Х. Абрикосов, Е. В. Скуднова, Л. В. Порецкая, Т. А. Осипова.— Там же, 1969, **5**, № 4, с. 741—745.
8. *Arkeosh M. A., Peretti E. A.* The system  $\text{SnTe—As}$ .— *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1969, **245**, N 6, p. 1363—1366.
9. *Исследование системы  $\text{Pb—Pb—Te}$*  / Н. Х. Абрикосов, Е. В. Скуднова, Л. В. Порецкая, Т. А. Осипова.— *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы*, 1969, **5**, № 10, с. 1682—1686.
10. *Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т.* Исследование тройной системы  $\text{Ge—Sb—Te}$ .— Там же, 1970, **6**, № 3, с. 475—481.
11. *Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т.* Система  $\text{Ge—Bi—Te}$ .— Там же, № 10, с. 1798—1803.
12. *Заргарова М. И., Акперов М. М.* Фазовые равновесия в тройной системе  $\text{Ga—Ge—Te}$ .— *Азерб. хим. журн.*, 1972, № 2, с. 124—129.
13. *Legendre B., Souleau C.* Le système ternaire argent—plomb—sélénium.— *Bull. Soc. chim. France*, 1972, N 2, p. 463—472.
14. *Legendre B., Souleau C.* Etude du système ternaire  $\text{Au—Pb—Te}$ .— *Ibid.*, p. 473—479.
15. *Исследование разреза (40 ат. % Cu—60 ат. % Se)—Sn* / Л. И. Бегрер, Е. Г. Котина, Ю. В. Обозненко, Л. Е. Ободовская.— *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы*, 1973, **9**, № 2, с. 222—225.
16. *Заргарова М. И., Акперов М. М.* Фазовые равновесия в тройной системе  $\text{In—Ge—Te}$ .— Там же, № 7, с. 1138—1141.
17. *Физико-химическое изучение системы  $\text{Pb—Sn—Se}$*  / З. М. Латыпов, В. П. Савельев, В. П. Зломанов, В. В. Парфенов.— В кн.: *Физико-химическое изучение неорганических реакций*. Чебоксары, 1976, в. 3, с. 135—140.
18. *Eppelsheimer D.* Investigations within the tin—antimony—sulfur system.— *Neues. Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1974, N 11, p. 526—529.
19. *Поля кристаллизации в системе  $\text{Ge—As—Te}$*  / Г. З. Виноградова, С. А. Дембовский, А. Н. Копейкина, Н. П. Лужная.— *Журн. неорган. химии*, 1975, **20**, № 5, с. 1367—1372.
20. *Заргарова М. И., Кахраманов К. Ш., Рошаль Р. М.* Система  $\text{PbS—Sb}$ .— *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы*, 1975, **11**, № 6, с. 1138—1139.
21. *Legendre B., Geolin R., Souleau C.* Le système ternaire  $\text{Au—Sn—Te}$ .— *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, N 11/12, p. 2475—2480.
22. *Рустамов П. Г., Гаджиева А. З., Мардахаев Б. Н.* Система  $\text{In—Sn—Se}$ .— *Журн. неорган. химии*, 1976, **21**, № 2, с. 518—521.
23. *Рустамов П. Г., Бабаева В. К.* Исследование тройной системы  $\text{In—Ge—Se}$ .— *Азерб. хим. журн.*, 1976, № 3, с. 75—79.
24. *Carcaly C., Rivet J., Flahaut J.* Description du système ternaire  $\text{Cu—Sn—Te}$ .— *J. Less-Common Metals*, 1975, **41**, N 1, p. 1—18.
25. *Description du système ternaire  $\text{Cu—Ge—Te}$*  / М. Dogguy, C. Carcally, J. Rivet, J. Flahaut.— *Ibid.*, 1977, **51**, N 2, p. 181—199.
26. *Rouland J.-Ch., Legendre B., Souleau C.* The ternary system Gold—Lead—Selenium.— *J. Chem. Res. Synop.*, 1977, N 10, p. 242—243.
27. *Меликова З. Д., Рустамов П. Г.* Система  $\text{InSe—Pb}$  и  $\text{PbSe—In}$ .— *Журн. неорган. химии*, 1977, **22**, № 10, с. 2877—2879.
28. *Legendre B., Rouland J. C., Souleau C.* Le système ternaire  $\text{Au—Ge—Te}$ .— *C. r. Acad. sci.*, 1977, **284**, N 12, p. 451—454.
29. *Blachnik R., Gather B.* Mischungen von  $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnTe}$  und  $\text{PbTe}$  mit  $\text{Ag}_2\text{Te}$  ein Beitrag zur Klärung der Konstitution der ternären  $\text{Ag—IYb—Te}$  Systeme ( $\text{IYb}=\text{Ge, Sn, Pb}$ ).— *J. Less-Common Metals*, 1978, **60**, N 1, p. 25—32.
30. *Шер А. А., Один И. Н., Новоселова А. В.* Исследование взаимодействия в системе  $\text{Sn—Bi—Se}$ .— *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы*, 1978, **14**, № 7, с. 1270—1276.
31. *Грыцив В. И.* Политермическое сечение  $\text{PbTe—Cd}$ .— Там же, 1980, **16**, № 3, с. 545—546.
32. *Рустамов П. Г., Меликова З. Д.* Ликвидус тройной системы  $\text{In—Pb—S}$ .— *Журн. неорган. химии*, 1981, **26**, № 5, с. 1432—1434.