

УДК 546.47'49/22'24

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ А^{IV}В^{VI} С МЕТАЛЛАМИ

© 1994 г. В. Н. Томашик*, В. И. Грыцив**

* Институт физики полупроводников Академии наук Украины, Киев

** Житомирский государственный педагогический институт

Поступила в редакцию 05.03.94 г.

Исследование полупроводников, используемых в качестве рабочих элементов различных устройств, связано с применением в роли контактов металлов, которые могут вступать во взаимодействие с полупроводником. Интенсивные исследования процессов на границе раздела металл-полупроводник, предпринимаемые в последнее время, прежде всего необходимы для понимания механизма образования самого контакта.

Металлы часто используют также в качестве среды для выращивания монокристаллов и пленок при кристаллизации из раствора в расплаве и как легирующие добавки для оптимизации свойств полупроводникового материала. Если полупроводник легировать металлом, способным вступать с ним в химическое взаимодействие, то в получаемом материале будут создаваться дополнительные дефекты, обусловленные процессом замещения атомов полупроводникового соединения атомами металла. В этом случае для получения более структурно совершенного материала со стабильными физическими свойствами целесообразно легировать полупроводник не самим металлом, а его соединением, которое не вступает в химическое взаимодействие с полупроводником.

При изготовлении контактов к полупроводниковым структурам также используются металлы. В случае химического взаимодействия металла с полупроводником вместо контакта "металл-полупроводник" образуется структура "металл-соединение металла-полупроводник", обладающая совершенно иными свойствами. Параметры такой структуры не будут стабильными, что вызовет значительные осложнения при эксплуатации созданного на ее основе полупроводникового прибора. В случае же планарного прибора такое взаимодействие может вывести его из строя, так как обычно в таких приборах структуры формируются на небольшой глубине (4 - 10 мкм).

Не все металлы взаимодействуют с полупроводниковыми соединениями типа А^{IV}В^{VI}. К сожалению, изучен характер взаимодействия халькогенидов цинка, кадмия и ртути лишь с незначительным числом металлов. Однако и по имеющимся данным можно установить некоторые закономерности.

Характер линий ликвидуса со стороны Sn и Bi в системе ZnS-Sn(Bi) свидетельствует о том, что оба указанных металла с сульфидом цинка не взаимодействуют [1]. Сведения о взаимодействии ZnS с другими металлами в литературе отсутствуют. Что касается ZnTe и ZnSe, то имеются данные об их взаимодействии с большим числом металлов. Селенид цинка не реагирует с Ga, In, Sn, As и Bi и взаимодействует с медью [1]. Неквазибинарность системы ZnSe-Cu, по данным [1], по-видимому, обусловлена условиями проведения эксперимента, при которых равновесие сдвигалось в сторону образования Cu_{2-x}Se, выделения свободного цинка из-за высокой летучести последнего и образования интерметаллических соединений в системе Cu-Zn, т.е. за счет открытой системы (системы с наличием массопереноса). В закрытой системе (при отсутствии массопереноса) химическое взаимодействие может и не происходить.

Известен характер взаимодействия теллурида цинка с Cd, Ga, In, As и Bi, причем во всех случаях не обнаружено протекания обменных реакций и все исследованные системы описываются диаграммами состояния эвтектического типа [1].

Характер взаимодействия металлов с халькогенидами кадмия изучен значительно лучше, причем в основном за счет исследования большого количества систем CdTe-M. Сульфид кадмия не взаимодействует с Ag, In, As и Bi. В случае селенида кадмия установлено, что с ним реагируют Cu и Ga, а не реагируют In и Bi [1], причем относительно первых двух металлов можно сделать то же заключение, что и в случае системы ZnSe-Cu: неквазибинарность систем CdSe-Cu и CdSe-Ga обусловлена условиями проведения эксперимента, при которых равновесие сдвигалось в сторону образования селенидов меди и галлия и выделения свободного кадмия в условиях открытой системы. Для того чтобы подтвердить взаимодействие Cu и Ga с CdSe, необходимо провести дополнительные эксперименты в условиях закрытой системы.

Взаимодействие различных металлов с теллуридом кадмия изучено наиболее полно, причем подавляющее число металлов не реагируют с CdTe. Согласно имеющимся в литературе

Характер взаимодействия в системах A^{II}B^{VI}-M

	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Mn	Fe	Co
ZnS _†	-	-			-	-	-/+	-		-	- _*	-	-	-	- _*	+	-	-
ZnSe _‡	- +*	-			-	-	- _*	- _*		-	- _*	-	- _*	-	- _*	-/+	-	-
ZnTe _‡	-	-	-		- _*	-	+ _*	- _*		-	-	-	- _*	-	- _*	+	-	-
CdS _†	-	- _*		+		-	+	- _*		-	- _*	-	-	- _*	- _*	+	-	-
CdSe _‡	- +*	-		+		-	+ +*	- _*		-	-	-	-	-	- _*	+	-	-
CdTe _‡	-/+ +*	-/+ +*	- _*	+ +*		- _*	+ _*	- _*	- _*	- _*	- _*	- _*	- _*	- _*	- _*	+	- _*	- _*
HgS _‡	+	+		+	+		+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
HgSe _‡	+	+		+	+		+	+		+	+	+	-/+ _*	+	+	+	+	+
HgTe _‡	+ +*	+ +*	-	+ +*	+ +*		+ +*	+ +*	+ +*	+ +*	+ +*	+	-/+ _*	-/+ _*	-/+ _*	+	+	+

Примечание. + – взаимодействующий, – – не взаимодействующий металл по данным термодинамических расчетов; -/+ – не взаимодействующий при низких температурах и взаимодействующий при высоких температурах.
* Экспериментальные результаты.

данным, с теллуридом кадмия взаимодействуют лишь Cu, Ag и Zn, а остальные изученные системы CdTe–M являются квазибинарными сечениями соответствующих тройных систем Cd–M–Te. Об этом свидетельствуют результаты физико-химического исследования систем CdTe–Au, CdTe–Hg, CdTe–Ga, CdTe–In, CdTe–Tl, CdTe–Ge, CdTe–Sn, CdTe–Pb, CdTe–As, CdTe–Sb, CdTe–Bi, CdTe–Mn, CdTe–Fe и CdTe–Co [1, 2].

Менее изученным является взаимодействие металлов с халькогенидами ртути. О взаимодействии HgS с металлами в литературе до настоящего времени сведений не имеется. Среди систем HgSe–M изучена лишь HgSe–As и показано, что она описывается диаграммой состояния эвтектического типа [3].

Наиболее детально изучено взаимодействие металлов с теллуридом ртути, причем для некоторых металлов исследованы не только характер, но и механизм взаимодействия с HgTe. Установлено, что металлы по их взаимодействию с теллуридом ртути можно разделить на четыре группы. К первой группе относятся металлы As, Sb и Bi, не взаимодействующие с HgTe (диаграммы состояния систем HgTe–As(Sb, Bi) являются эвтектическими с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии [3 - 5]).

Вторую группу составляют легкоплавкие металлы, взаимодействующие с HgTe с образова-

нием промежуточного слоя на основе теллуридов соответствующих металлов, который замедляет процесс дальнейшего химического взаимодействия. К этой группе относятся Ga, Sn и Pb, причем на кривых нагревания исходных образцов, содержащих эквимолярные количества HgTe и Ga(Sn, Pb), наблюдаются экзотермические эффекты химического взаимодействия [6 - 8].

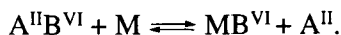
Третью группу представляют металлы, которые химически взаимодействуют с HgTe, но без образования промежуточного слоя. К таким металлам относятся Cd, Zn и In, наличие их химического взаимодействия с HgTe подтверждается эффектами на термограммах нагревания [9 - 11].

И, наконец, в четвертую группу входят металлы, плавящиеся выше температуры плавления HgTe. К ним относятся Cu и Ag, их химическое взаимодействие с HgTe значительно ускоряется при плавлении HgTe [12]. Показано, что Cu и Ag начинают реагировать с HgTe уже в твердом состоянии, о чем свидетельствуют термограммы нагревания.

Кроме того, из литературы известно [13], что с HgTe вступает в реакцию также таллий, однако механизм взаимодействия не изучен.

Для получения более полной информации о характере взаимодействия всех указанных в настоящей работе металлов с полупроводниковыми соединениями типа A^{II}B^{VI} была рассчитана

температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций типа:



Сравнивая результаты термодинамических расчетов и экспериментальные данные (таблица), можно отметить, что расхождения наблюдаются для Cu, Ga и Mn. В случае Mn имеются экспериментальные данные лишь для системы CdTe–Mn, причем эта система изучена в незначительной области концентраций со стороны CdTe [1]. При более детальном исследовании указанной системы эксперимент может подтвердить наличие химического взаимодействия.

В случае меди в двух системах наблюдается совпадение (CdTe–Cu и HgTe–Cu), а в двух других (ZnSe–Cu и CdSe–Cu) расхождение экспериментальных данных с термодинамическими расчетами. Однако, как уже отмечалось выше, наличие химического взаимодействия меди с селенидами цинка и кадмия может и не подтвердиться, поскольку имеющиеся в литературе данные получены в условиях открытой системы.

Для систем $A^{IV}B^{VI}$ –Ga имеются экспериментальные данные о характере взаимодействия галлия с пятью халькогенидами цинка, кадмия и ртути, причем в трех случаях наблюдается совпадение с результатами термодинамических расчетов. Однако лишь в двух случаях можно считать такое совпадение обоснованным (системы ZnSe–Ga и HgTe–Ga). Химическое взаимодействие в системе CdSe–Ga может и отсутствовать, если провести эксперименты в условиях закрытой системы. Это расхождение, как и в случае систем ZnTe–Ga и CdTe–Ga, можно объяснить недостаточной надежностью термодинамических параметров халькогенидов галлия.

Анализируя приведенные в таблице результаты, можно заключить, что в подавляющем большинстве случаев (45 из 50) наблюдается совпадение экспериментальных результатов с термодинамической оценкой. Видно, что при переходе от халькогенидов цинка к халькогенидам ртути резко увеличивается количество металлов, вступающих с ними во взаимодействие, что необходимо учитывать при использовании металлов (нанесении контактов, легировании, выращивании из раствора в расплаве и т.п.).

ВЫВОДЫ

Обобщены имеющиеся в литературе данные о характере взаимодействия полупроводниковых

соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ с металлами. Показано, что при переходе от халькогенидов цинка к халькогенидам ртути резко возрастает число металлов, вступающих с ними в реакцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Томашик В.Н., Грыцив В.И.* Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$. Киев: Наук. думка, 1982. 168 с.
2. *Межуев О.М., Вишняков А.В., Зубковская В.Н.* Получение и термодинамические свойства твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 732 - 734.
3. *Олексеюк И.Д., Сопко Т.В., Мельниченко Т.Н.* Фазовые равновесия в системах HgSe(HgTe)–As, HgSe(HgTe)–As₂Se₃(As₂Te₃) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 8. С. 1282 - 1285.
4. *Томашик В.Н., Венгель П.Ф., Мизецкая И.Б.* Система HgTe–Sb // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 7. С. 708 - 710.
5. *Венгель П.Ф., Томашик В.Н.* Диаграмма состояния системы HgTe–Bi // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 7. С. 1212 - 1214.
6. *Томашик В.Н., Венгель П.Ф., Мизецкая И.Б., Низкова А.И.* Взаимодействие теллурида ртути с галлием // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 2. С. 218 - 221.
7. *Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Мизецкая И.Б., Курбанов К.Р.* Обменное взаимодействие теллурида ртути с оловом // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 4. С. 359 - 362.
8. *Томашик В.Н., Венгель П.Ф., Мизецкая И.Б., Курбанов К.Р.* Взаимодействие теллурида ртути со свинцом // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 2. С. 224 - 227.
9. *Томашик В.Н., Венгель П.Ф.* Взаимодействие теллурида ртути с цинком // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 212 - 214.
10. *Венгель П.Ф., Томашик В.Н.* Взаимодействие теллурида ртути с кадмием // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 10. С. 1626 - 1628.
11. *Венгель П.Ф., Томашик В.Н.* Химическое взаимодействие в системе HgTe–In // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 2. С. 214 - 217.
12. *Томашик В.Н., Венгель П.Ф., Мизецкая И.Б.* О взаимодействии HgTe с Cu и Ag // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 10. С. 1646 - 1648.
13. *Асадов М.М.* О физико-химических особенностях растворимости таллия в теллуриде ртути // Азерб. хим. журн. 1988. № 2. С. 134 - 137.