

В. Н. Томашик*, О. В. Серицан*, В. И. Грыцив**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ С МЕТАЛЛАМИ

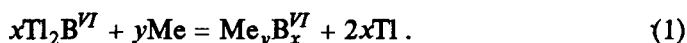
Показано, что как и в случае систем $A^{II}B^{VI}$ ($A^{III}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$)—Me, сравнение экспериментальных результатов о взаимодействии халькогенидов одновалентного таллия с металлами и данных термодинамических расчетов свидетельствует о том, что расчеты температурного изменения потенциала Гиббса обменного взаимодействия в системах P_2B^{VI} —Me с достаточной надежностью позволяют определить наличие или отсутствие обменного взаимодействия в каждом конкретном случае. Такая оценка становится более достоверной при детальном анализе диаграмм состояния бинарных систем, ограничивающих конкретную тройную систему, а также учете возможности образования стабильных тройных соединений.

Свойства халькогенидов таллия сильно отличаются от свойств халькогенидов галлия и индия: это низкоплавкие соединения с большой устойчивостью фаз в случае одновалентного таллия [1]. Указанные соединения устойчивы на воздухе, однако изучены они недостаточно.

Халькогениды одновалентного таллия сохраняют полупроводниковый ход электропроводности в расплавленном состоянии. Высокая электропроводность при значительном коэффициенте термоЭДС в жидком состоянии имеет практическое значение при использовании этих соединений в качестве жидких термоэлектрических материалов. Однако при изготовлении полупроводникового прибора необходимо знать совместимость полупроводника с различными материалами, в первую очередь с металлами, используемыми при изготовлении прибора и находящимися в непосредственном контакте с полупроводником. В результате физико-химического взаимодействия металла с полупроводником на границе раздела возможно образование новых фаз, эвтектик или твердых растворов [2—4]. Поэтому для увеличения КПД и долговечности полупроводниковых приборов желательнее выбирать такие металлы, которые химически не взаимодействуют с полупроводником в рабочем интервале температур. Возможно также использование химического взаимодействия для формирования многослойного контакта.

Цель настоящей работы — анализ и обобщение литературных данных о взаимодействии металлов с халькогенидами одновалентного таллия, а также сравнение этих данных с результатами проведенных нами расчетов температурного изменения термодинамического потенциала Гиббса.

В табл. 1 приведены имеющиеся в литературе экспериментальные данные (отмечены звездочкой) о характере физико-химического взаимодействия халькогенидов одновалентного таллия с металлами, а также результаты оценки возможного обменного взаимодействия по данным проведенных нами расчетов изменения термодинамического потенциала Гиббса (ΔG_T) в реакциях



Термодинамические свойства халькогенидов одновалентного таллия приведены в табл. 2 и 3. Потенциал ΔG_T приведенных выше реакций рассчитывали по методике и с учетом термодинамических параметров халькогенидов других металлов, приведенных в [8]. Соединения, с уче-

© В. Н. Томашик, О. В. Серицан, В. И. Грыцив, 1998

Т а б л и ц а 1. Характер физико-химического взаимодействия в системах $Tl_2V^{VI}-Me$

Tl_2V^{VI} \ Me	Cu (Cu_2X)	Ag (Ag_2X)	Zn (ZnX)	Cd (CdX)	Hg (HgX)	Ga (Ga_2X_3)	Ge (GeX)	Pb (PbX)	As (As_2X_3)	Sb (Sb_2X_3)	Bi (Bi_2X_3)
	v*[9]			v*[10, 11]				v*[12]	n*[13]		v*[14]
Tl_2S	v	n/v	v	v	n	v	v	v	n	n	n/v
Tl_2Se	n/v	v*[15] n	v	v*[16] v	n*[17] n	v*[18] v	n	v*[19] v	n*[20] n	n	n
Tl_2Te		n*[21] n	v*[22] n	v*[23] v	n*[24, 25] n		n*[26] n			n*[27] n	n

Пр и м е ч а н и е. v — взаимодействует, n — не взаимодействует, n/v — не взаимодействует при низкой и взаимодействует при высокой температуре.

Т а б л и ц а 2. Термодинамические свойства халькогенидов таллия состава Tl_2X

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль [5]	ΔS_{298}^0 , Дж/моль [5]	$T_{пл}$, К [6]	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль
Tl_2S	— 91250	159,41	723	10000
Tl_2Se	— 92510	180,12	663	18000
Tl_2Te	— 80460	173,84	726	27000

Т а б л и ц а 3. Теплоемкость халькогенидов таллия состава Tl_2X (оценено по методике [7])

Соединение	$C_p = a + bT + cT^2$, Дж/моль К	Температурный интервал, К
Tl_2S	$68,84 + 0,0311T + 3,70 \cdot 10^{-6} T^2$	298—723
Tl_2Se	$69,41 + 0,0324T + 4,986 \cdot 10^{-6} T^2$	298—663
Tl_2Te	$68,42 + 0,0308T + 4,05 \cdot 10^{-6} T^2$	298—726

том образования которых проводили термодинамические расчеты, указаны в табл. 1. В случае галлия термодинамический потенциал Гиббса рассчитывали и с учетом образования GaX , однако полученные результаты не отличались от данных, найденных с учетом образования Ga_2X_3 и приведенных в табл. 1.

Расчеты термодинамического потенциала Гиббса проводили для всех экспериментально изученных систем $Tl_2V^{VI}-Me$, причем их осуществляли для всех трех систем, включающих сульфид, селенид и теллурид одновалентного таллия, хотя экспериментально для конкретного металла могла быть исследована лишь одна из трех возможных систем. Такой подход давал возможность прогнозировать характер физико-химического взаимодействия в экспериментально неизученных системах указанного типа.

До настоящего времени исследован характер физико-химического взаимодействия в 17 системах типа $Tl_2V^{VI}-Me$, и все эти результаты можно сравнить с данными термодинамических расчетов. Из табл. 1 видно, что в случае двух систем наблюдаются несоответствия между экспериментом и термодинамическими расчетами. По экспериментальным данным, в системе Tl_2S-Bi происходит обменное химическое взаимодействие с образованием тройных соединений $Tl_4Bi_2S_5$, $TlBiS_2$ и интерметаллида Tl_2Bi_3 [14]. Если проводить расчет термодинамического потенциала Гиббса с учетом образования указанных соединений, то его

результаты должны совпадать с данными экспериментальных исследований, поскольку даже при расчете термодинамического потенциала Гиббса обменного взаимодействия по схеме (1) в области температур порядка 800 К ΔG_T переходит в область отрицательных значений, что свидетельствует о возможности обменного взаимодействия с сульфидом одновалентного таллия. При образовании указанных выше тройных соединений и интерметаллида термодинамический потенциал Гиббса должен иметь отрицательные значения при значительно более низких температурах.

Второе несоответствие относится к системе Tl_2Se-Ag , которая, по экспериментальным данным, является неквазибинарной, поскольку сплавы на основе серебра не лежат на этом сечении [15], а согласно термодинамическим данным серебро не должно химически взаимодействовать с селенидом одновалентного таллия. Очевидно, в данном случае нужны дополнительные экспериментальные исследования, поскольку в случае другой системы с участием серебра (Tl_2Te-Ag) результаты расчетов совпадают с экспериментальными данными.

Анализируя табл. 1, можно отметить, что по экспериментальным данным Tl_2S вступает в обменное химическое взаимодействие с медью [9], кадмием [10, 11], свинцом [12] и висмутом [14], Tl_2Se — с Ag, Cd, Ga и Pb [15–20], а Tl_2Te — с цинком и кадмием [22, 23].

Таким образом, как и в случае систем $A^{III}B^V-Me$ и $A^{IV}B^{VI}-Me$ [8, 28], сравнение экспериментальных результатов о взаимодействии халькогенидов одновалентного таллия с металлами и данных термодинамических расчетов свидетельствует о том, что расчеты температурного изменения потенциала Гиббса обменного взаимодействия в системах $Tl_2B^{VI}-Me$ с достаточной надежностью позволяют определить наличие или отсутствие обменного взаимодействия в каждом конкретном случае. Такая оценка становится значительно более надежной, если наряду с термодинамическими расчетами проанализировать диаграммы состояния бинарных систем, ограничивающих каждую конкретную тройную систему, а также учесть стабильность всех существующих бинарных фаз и возможность образования тройных соединений.

1. *Медведева З. С.* Халькогениды элементов IIIБ подгруппы периодической системы. — М.: Наука, 1968. — 216 с.
2. *Физико-химические основы выбора контактных материалов / М. И. Заргарова, К. М. Кахраманова, А. А. Магерамов, Р. М. Рошаль.* — Баку : Элм, 1990. — 168 с.
3. *Каганович Э. Б., Свечников С. В.* Получение омических контактов к полупроводниковым соединениям $A^{III}B^V$ // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 1992. — Вып. 22. — С. 1–16.
4. *Томашик В. Н., Томашик З. Ф., Серицан О. В.* Физико-химическое взаимодействие полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ с металлами: Обзор // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 1996. — Вып. 31. — С. 18–27.
5. *Васильев В. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И.* Термодинамические свойства и фазовые диаграммы халькогенидов таллия // Термодинамика металлических сплавов. — Баку : Элм, 1975. — С. 40–46.
6. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая и др.* — М.: Наука, 1975. — 220 с.
7. *Термодинамические свойства неорганических веществ / У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др.* — М.: Атомиздат, 1965. — 460 с.
8. *Томашик В. Н., Грыцке В. И.* Физико-химическое взаимодействие металлов с полупроводниковыми соединениями типа $A^{IV}B^{VI}$ // Неорган. материалы. — 1995. — 31, № 8. — С. 1027–1029.
9. *Бабанлы М. Б., Ли Тай Ун, Кулиев А. А.* Система $Pt-Tl_2S-Cu_2S-Cu$ // Журн. неорган. химии. — 1985. — 30, № 4. — С. 1043–1047.
10. *Асадов М. М.* Фазовая диаграмма системы $Hg-Pt-S$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1983. — 19, № 10. — С. 1626–1629.
11. *Бабанлы М. Б., Гусейнов Ф. Х., Кулиев А. А., Баширов Э. А.* Поверхность ликвидуса системы $Pt-Cd-S$ // Журн. неорган. химии. — 1986. — 31, № 10. — С. 2634–2636.

12. Готук Али Аларик, Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Система $Pb-Pb-S$ // Журн. неорганической химии. — 1979. — 24, № 9. — С. 2497—2501.
13. Воробьев Ю. И., Кириленко В. В., Шелоков Р. Н. Система Pb_2S-As и $Pb-S$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1987. — 23, № 5. — 742—746.
14. Бабанлы М. Б., Кесаманлы М. Ф., Кулиев А. А. Система $Pb-Pb_2S-Bi_2S_3-Bi$ // Журн. неорганической химии. — 1988. — 33, № 9. — С. 2371—2375.
15. Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $Ag-Pb-Te$ // Журн. неорганической химии. — 1982. — 27, № 9. — С. 2368—2374.
16. Бабанлы М. Б., Гусейнов Ф. Х., Кулиев А. А. Система $Pb-Cd-Te$ // Журн. неорганической химии. — 1985. — 30, № 5. — С. 1269—1273.
17. Асадов М. М., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $Hg-Pb-Te$ // Журн. неорганической химии. — 1982. — 27, № 12. — С. 3173—3178.
18. Бабанлы М. Б., Зо Чан Ген, Кулиев А. А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $Pb-Ga-Te$ // Журн. неорганической химии. — 1986. — 31, № 8. — С. 2086—2092.
19. Бабанлы М. Б., Готук Али Аларик, Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системе $Pb-Pb-Te$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1980. — 16, № 9. — С. 1519—1521.
20. Система Pb_2S-As / В. В. Кириленко, В. А. Самохов, Н. Г. Великова и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1982. — 18, № 9. — С. 1487—1488.
21. Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $Ag-Pb-Te$ // Журн. неорганической химии. — 1982. — 27, № 6. — С. 1538—1546.
22. Фазовые равновесия в системе $Pb-Zn-Te$ / М. Б. Бабанлы, Ф. Х. Гусейнов, А. А. Кулиев, Э. А. Баширов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1986. — 22, № 11. — С. 1822—1826.
23. Бабанлы М. Б., Гусейнов Ф. Х., Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системе $Cd-Pb-Te$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1984. — 20, № 1. — С. 46—51.
24. Асадов М. М. Система $Hg-Pb-Te$ // Журн. неорганической химии. — 1983. — 28, № 2. — С. 539—541.
25. Бабанлы М. Б., Асадов М. М., Кулиев А. А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $Hg-Pb-Te$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1983. — 19, № 4. — С. 583—587.
26. Кулиева Н. А., Бабанлы М. Б., Саттар-заде И. С. Тройная взаимная система $Pb_2Te + Ge = 2Pb + GeTe$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1982. — 18, № 5. — С. 764—768.
27. Бабанлы М. Б., Азизулла Ахмадьяр, Кулиев А. А. Система $Pb-Sb-Te$ // Журн. неорганической химии. — 1985. — 30, № 4. — С. 1051—1058.

*Институт физики полупроводников
НАН Украины, Киев,

Получено 21.11.97

**Житомирский педагогический институт

УДК 546.681'19'86 + 54-32

З. Ф. Томашик, С. Г. Даниленко, В. Н. Томашик

РАСТВОРЕНИЕ АРСЕНИДА И АНТИМОНИДА ИНДИЯ В РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ $HNO_3-HF-H_2SO_4$

Изучен характер растворения $InAs$ и $InSb$ в растворах системы $HNO_3-HF-H_2SO_4$. Построены поверхности равных скоростей травления указанных полупроводниковых соединений и определены лимитирующие стадии процесса. Показано, что в случае $InSb$ процесс растворения лимитируется диффузионными стадиями, а растворение $InAs$ определяется стадией непосредственного химического взаимодействия. Установлены концентрационные пределы растворов, которые могут быть использованы при разработке травильных композиций для обработки арсенида и антимонида индия.

Химическое травление полупроводников является одной из основных операций при химической обработке поверхности монокристаллов и пленок в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем и основано на процессах растворения материала. Поэтому знание кинетических закономерностей, механизма и характера процесса растворения полупроводника является важнейшим условием и критерием выбора соответствующих составов растворов для

© З. Ф. Томашик, С. Г. Даниленко, В. Н. Томашик, 1998