

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $Sb_2Te_3$ С ЦИНКОМ И КАДМИЕМ

© 2005 О.В. Серицан, П.И. Фейчук<sup>1</sup>, В.Н. Томашик, Л.П. Щербак<sup>1</sup>, О.В. Конач

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины

<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича

Поступила в редакцию 11.10.04

Исследовано взаимодействие сесквителлурида сурьмы с кадмием и цинком с использованием дифференциально-термического и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости. Показано, что  $Sb_2Te_3$  химически взаимодействует с указанными металлами с образованием теллуридов цинка (кадмия) и выделением свободной сурьмы.

### ВВЕДЕНИЕ

В бинарной системе Sb–Te образуются два соединения:  $Sb_2Te_3$ , которое плавится конгруэнтно при 622 °С, и SbTe, разлагающееся перитектически при 558 °С [1]. Сесквителлурид сурьмы принадлежит к полупроводниковым соединениям типа  $A^V_2B^{VI}_3$ , характерной особенностью которых является анизотропия свойств, обусловленная строением кристаллической решетки и зонной структурой этих материалов [2]. Особенно ярко это свойство проявляется при выращивании монокристаллических образцов, форма и размеры которых зависят не только от внешних факторов, но и от анизотропии скорости роста кристаллов в различных кристаллографических направлениях.

Для  $Sb_2Te_3$ , обладающего структурой тетрадимита, обнаружено отклонение от стехиометрии в сторону избытка Sb, элемента с меньшим числом валентных электронов [2, 3]. Поэтому сесквителлурид сурьмы всегда обладает дырочной проводимостью, причем важное влияние на его физические свойства оказывает характер взаимодействия избыточных атомов с кристаллической решеткой.

Как и некоторые другие полупроводниковые соединения типа  $A^V_2B^{VI}_3$  ( $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ ), сесквителлурид сурьмы обладает хорошими термоэлектрическими свойствами, а сплавы на его основе широко используются при изготовлении термогенераторов и термоэлектрических холодильников [2].

При использовании сесквителлурида сурьмы как рабочего элемента полупроводниковых приборов возникает необходимость применять различные металлы, которые будут находиться в непосредственном контакте с рабочим полупроводниковым веществом. В результате взаимодействия металла с полупроводником могут образовываться как новые фазы (при протекании химического взаимодействия), так и твердые растворы или эвтектики (в случае отсутствия химического взаимодействия) [4-7]. Появление в приконтактной области продуктов взаимодействия может также приводить к образованию пор и трещин, поскольку сосуществующие вещества характеризуются, как правило, отличающимися механическими, адгезионными и некоторыми другими свойствами. Необходимо также отметить, что взаимодействие металлов с полупроводниковым рабочим веществом может осуществляться и при легировании, что, в свою очередь, вызовет повышение дефектности полупроводника и в результате приведет к изменению свойств легированного материала. Поэтому для увеличения КПД, надежности и срока службы различных полупроводниковых приборов необходимо выбирать такие металлы, которые бы химически не взаимодействовали с полупроводниковым веществом в рабочем интервале температур, или использовать существование химического взаимодействия, например, для формирования надежных многослойных контактов.



Для этого в первую очередь необходимо знать совместимость различных металлов с полупроводниковыми соединениями.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование характера взаимодействия сесквителлурида сурьмы с цинком и кадмием, которое осуществляли с использованием методов дифференциально-термического (ДТА) и микроструктурного (МСА) анализов, а также путем измерения микротвердости.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

ДТА проводили с применением установки, точность определения температуры в которой с помощью платина-платинородиевых термопар была не хуже  $\pm 2^\circ C$ . Обработку показаний простой и дифференциальной термопар осуществляли с использованием оригинальной, разработанной на кафедре неорганической химии Черновицкого национального университета им. Ю. Федьковича, компьютерной программы, позволяющей получать развертку как в координатах «температура – разница

температур», так и в координатах «температура – время». Для проведения ДТА использовали образцы массой 0,5 г.

В результате проведения экспериментальных исследований установлено, что при нагревании смеси  $Sb_2Te_3 + 3Cd$  на кривой нагревания сначала фиксируется эндотермический эффект при  $314^\circ C$ , соответствующий плавлению металлического кадмия (начальный участок термограммы не показан на рис. 1). Дальнейшее нагревание приводит к появлению небольших экзотермических эффектов, обусловленных протеканием обменного взаимодействия  $Sb_2Te_3 + 3Cd = 3CdTe + 2Sb$ , что подтверждается последующими термическими эффектами на кривой нагревания и дальнейшего охлаждения (рис. 1). При  $617^\circ C$  происходит плавление эвтектики в системе  $CdTe-Sb$  (согласно [8] эта температура составляет  $623^\circ C$ ) а при  $1055^\circ C$  фиксируется термический эффект, соответствующий монотектическому превращению (согласно [8] температура монотектики в системе  $CdTe-Sb$  равна  $1049,5^\circ C$ ). На кривой охлаждения проре-

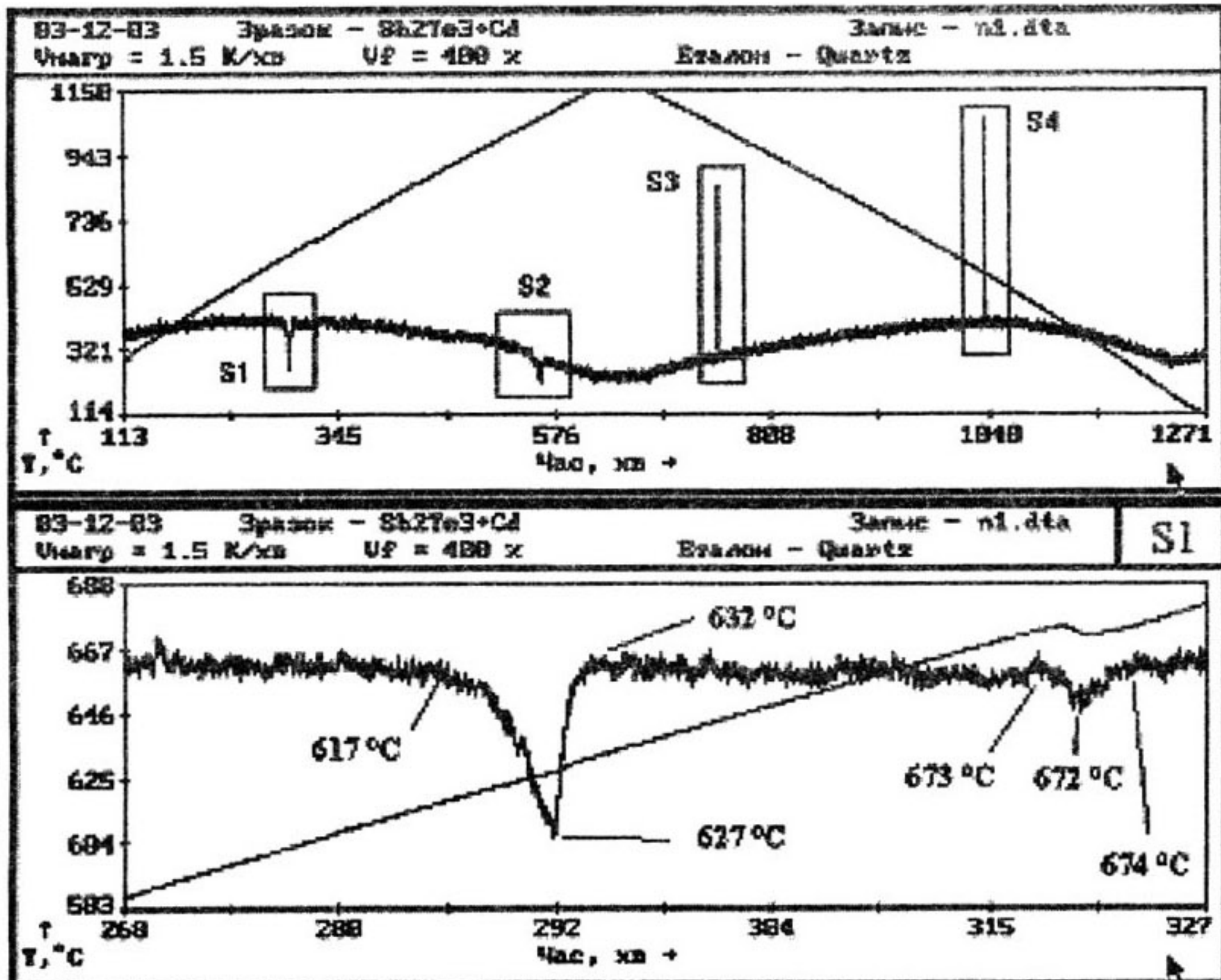


Рис. 1.



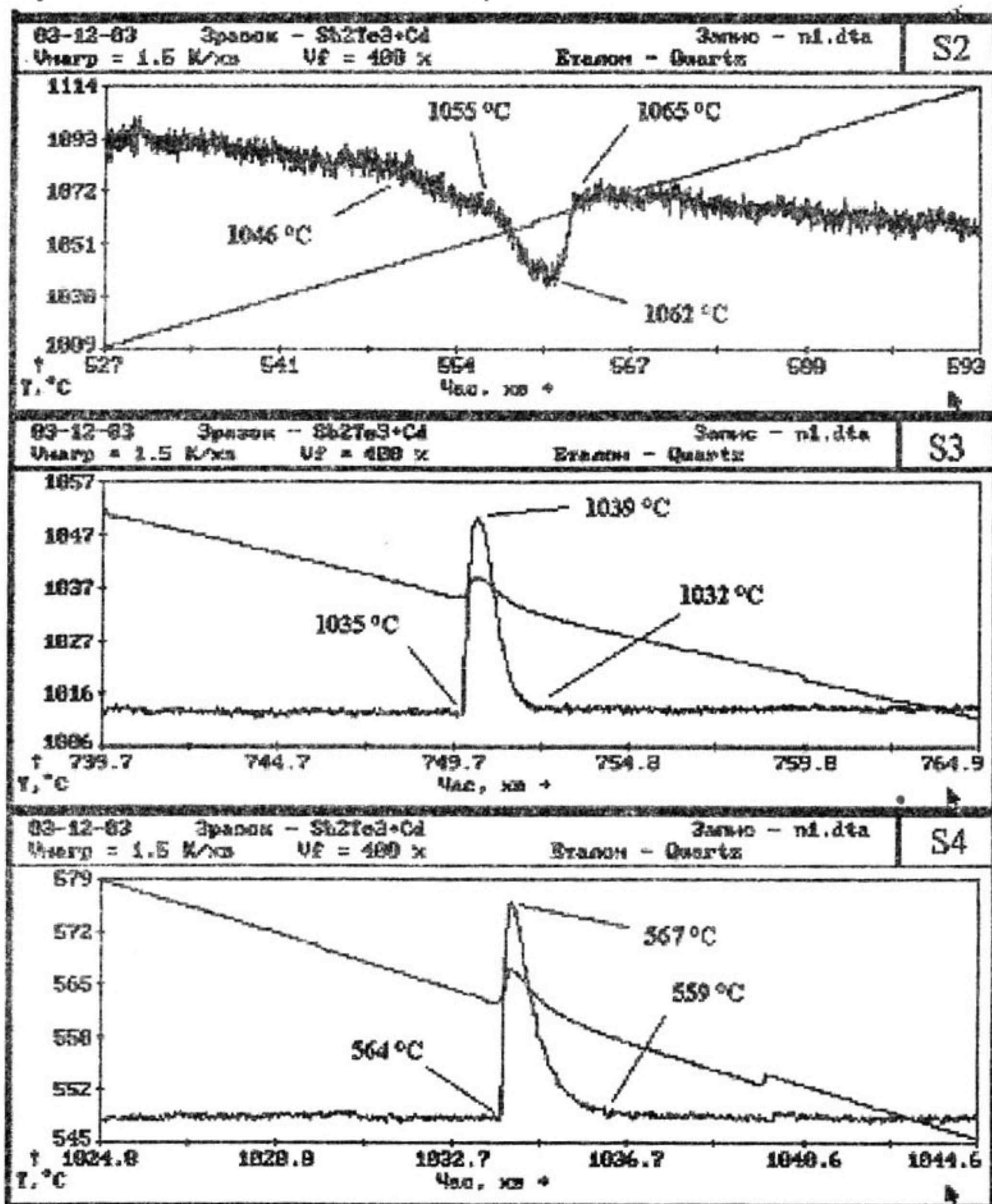


Рис. 1. Термограмма нагревания и охлаждения смеси  $Sb_2Te_3 + 3Cd$ .

агировавшей смеси фиксируются только термические эффекты, обусловленные монотектическим превращением и кристаллизацией эвтектики в квазибинарной системе CdTe-Sb (рис. 1). Эти же эффекты фиксируются также при повторном нагревании и охлаждении, что подтверждает сделанный вывод о протекании химического взаимодействия между  $Sb_2Te_3$  и кадмием.

Микроструктурные исследования свидетельствуют о том, что после сплавления образцы  $Sb_2Te_3 + 3Cd$  становятся двухфазными (рис. 2, а). По данным измерения мик-

ротвердости светлая фаза является сурьмой, а темная – теллуридом кадмия.

Нагревание и последующее охлаждение смеси  $Sb_2Te_3 + 3Zn$  приводит к получению термограммы, представленной на рис. 3. Эта термограмма имеет свои особенности, обусловленные высокой температурой плавления теллурида цинка, которая не достигалась при проведении экспериментальных исследований. На кривых первичного нагревания сначала фиксируется эндотермический эффект плавления цинка при 416-422 °C (эта часть термо-



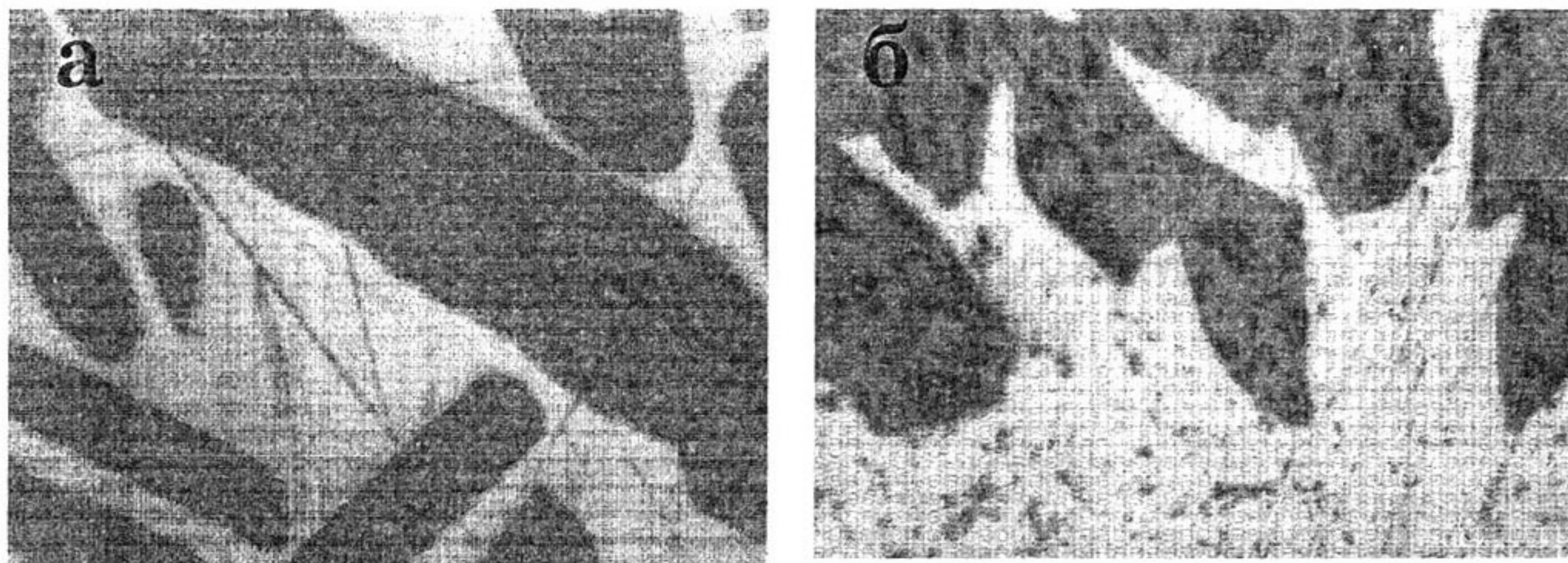


Рис. 2. Микроструктура сплавленных образцов смесей  $Sb_2Te_3 + 3Cd$  (а) и  $Sb_2Te_3 + 3Zn$  (б).

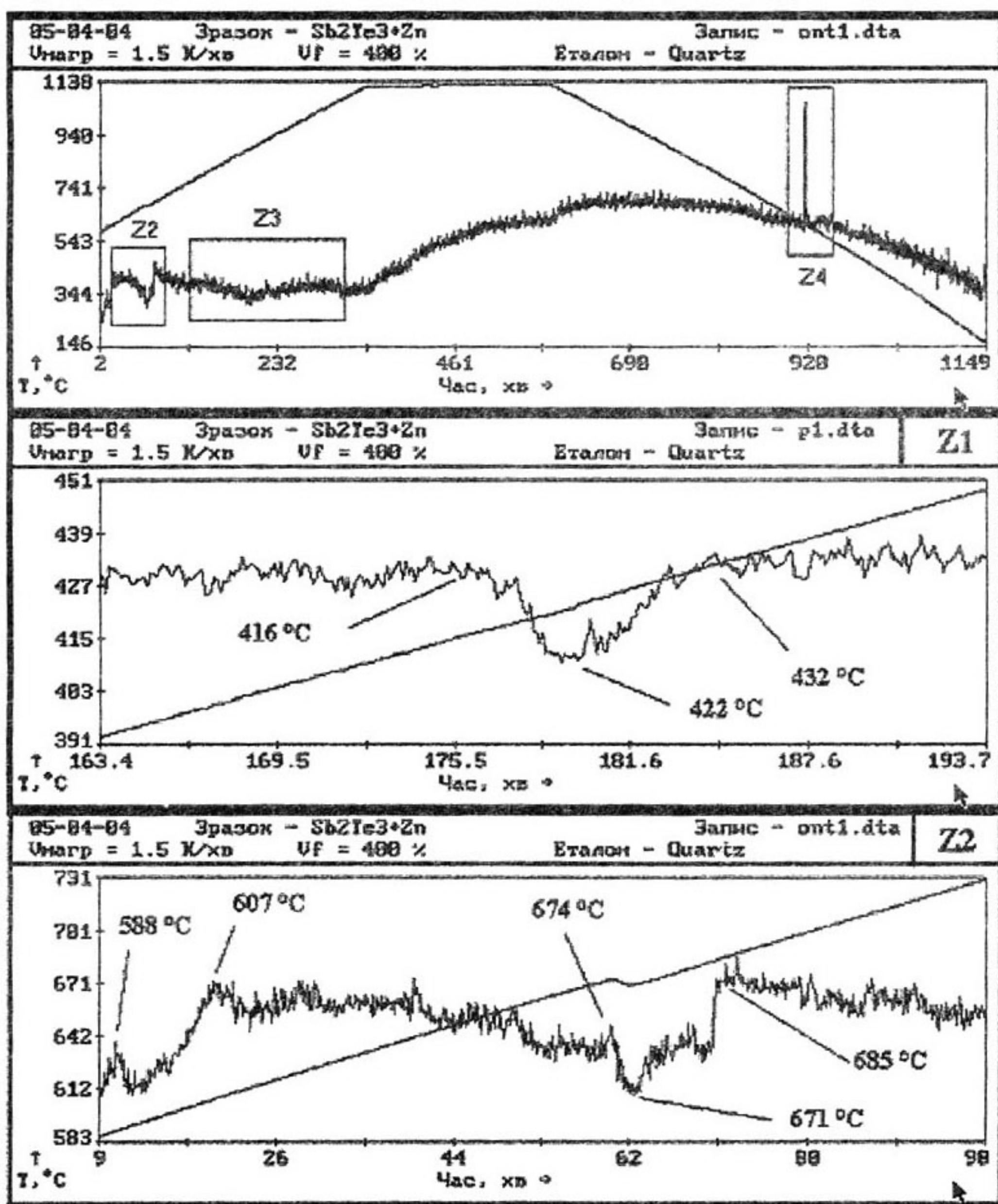


Рис. 3.



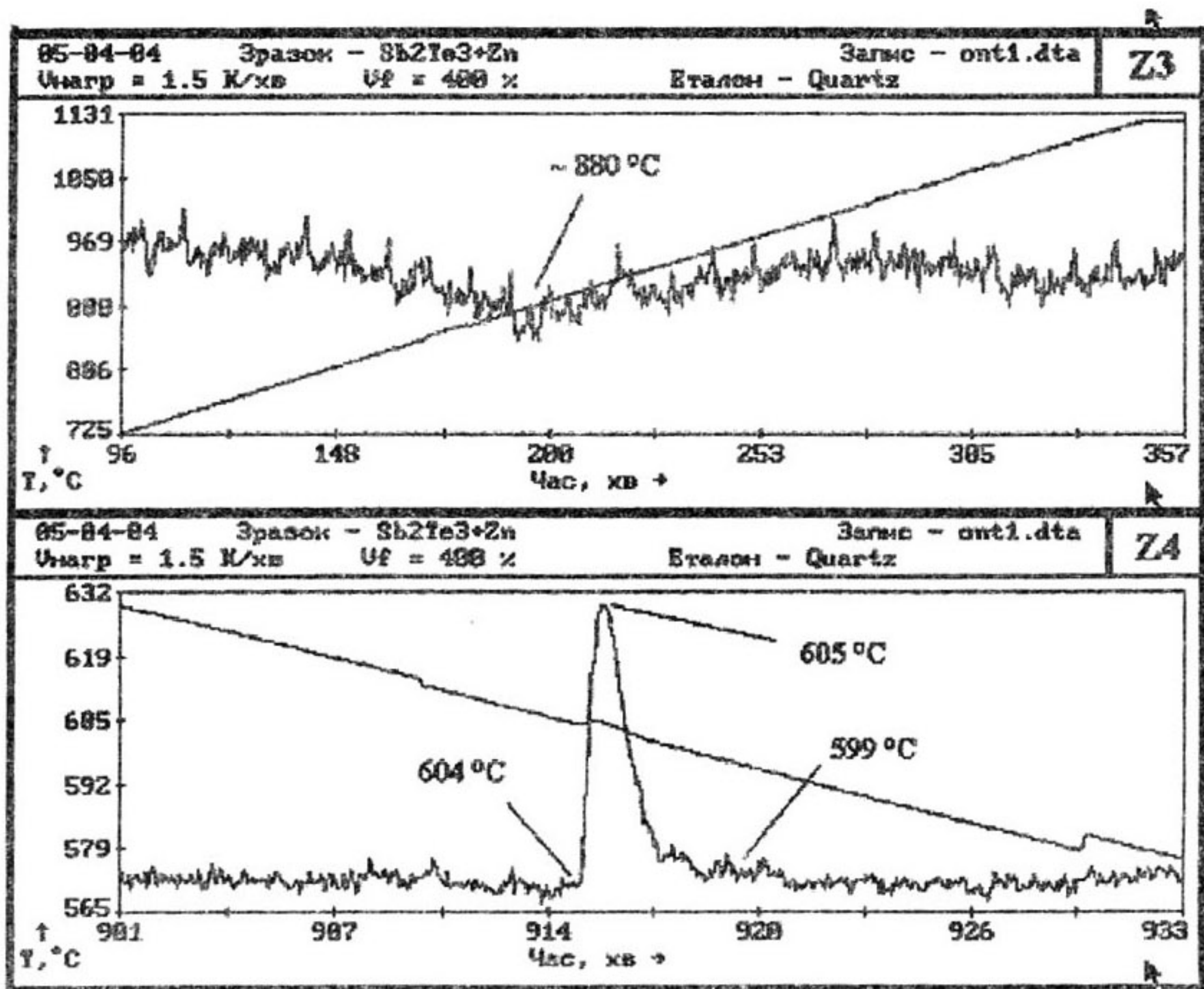


Рис. 3. Термограмма нагревания и охлаждения смеси  $Sb_2Te_3 + 3 Zn$ .

граммы представлена в виде вставки Z1, не отраженной на общей термограмме нагревания и охлаждения). Дальнейшее нагревание приводит к появлению небольших эндо- и экзотермических эффектов (вставки Z2 и Z3 на рис. 3), обусловленных растворением и последующим химическим взаимодействием расплавленного цинка с твердым  $Sb_2Te_3$ , затем плавлением сесквителлурида сурьмы, и продолжением протекания химического взаимодействия. О том, что при первичном нагревании  $Sb_2Te_3$  полностью взаимодействует с цинком, свидетельствует термограмма охлаждения, на которой фиксируется только один эффект, который, по-видимому, обусловлен кристаллизацией эвтектики в системе ZnTe-Sb, которая до настоящего времени не исследована [8]. Этот же эффект проявляется также и на кривых повторного нагревания и охлаждения. Очевидно, что при более высоких температурах должен быть зафиксирован и тер-

мический эффект ликвидуса (или, по аналогии с системой CdTe-Sb, монотектики).

Исследование микроструктуры сплавленных образцов  $Sb_2Te_3 + 3Zn$  свидетельствует о том, что, как и в случае образцов системы  $Sb_2Te_3 + 3Cd$ , они являются двухфазными (рис. 2, б), причем в связи с высокой температурой плавления ZnTe фаза на его основе имеет, в основном, не плавленый, а спеченный вид с большим количеством раковин. Измерение микротвердости сосуществующих фаз подтвердило, что светлая фаза является сурьмой, а темная – теллуридом цинка.

Таким образом, в результате проведения экспериментальных исследований с использованием ДТА, МСА и измерения микротвердости установлено, что при взаимодействии сесквителлурида сурьмы с кадмием и цинком протекает обменное химическое взаимодействие с образованием теллуридов кадмия или цинка и выделением свободной сурьмы.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. Новоселовой А.В., Лазарева В.Б. и др. М. : Наука. 1979. 340 с.
2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М. : Наука. 1975. 220 с.
3. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М. : Наука. 1967. 176 с.
4. Заргарова М.И., Кахраманов К.М., Магерамов А.А., Рошаль Р.М. Физико-химические основы выбора контактных материалов. Баку: Элм. 1990. 168 с.
5. Каганович Э.Б., Свечников С.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1992. Вып. 22. С. 1-16.
6. Piotrowska A., Kaminska E. // Pr. Instytutu Technologii Elektronowej SEMI. 1990. № 3. P. 31-61.
7. Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Грыцив В.И., Серицан О.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1997. Вып. 32. С. 102-106.
8. Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$ . К.: Наукова думка. 1982. 168 с.