

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОНТАКТЕ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ $Pb_{1-x}Mn_xTe$

Т.Д. АЛИЕВА, Г. Дж. АБДИНОВА, Н.М. АХУНДОВА

Институт Физики

Национальной Академии Наук Азербайджана,

AZ-1143, пр. Г.Джавида,33

Исследовано влияние отжига кристаллов при $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ и термоэлементов при $100\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ на контактное сопротивление (r_k) и адгезионную прочность структуры $Pb_{1-x}Mn_xTe$ - (In-Ag-Au) в интервале температур $\sim 77\text{-}300\text{ K}$.

Выяснено, что влияние отжига на r_k обусловлено изменением удельного сопротивления кристаллов из-за диффузии атомов In и Ag в приконтактную область и в объем кристаллов, а также образованием промежуточных фаз типа Ag_2Te .

Effect of the annealing of crystals at $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ and thermoelements at $100\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ on contact resistance (r_k) and adhesive durability of the structure $Pb_{1-x}Mn_xTe$ - (In-Ag-Au) in $\sim 77\text{-}300\text{ K}$ temperature range have been investigated. It is found out that effect of the annealing on r_k is caused by change of specific resistance of crystals, diffusion of atoms In and Ag in contact area and in volume of crystals as well as formation of intermediate phases such as Ag_2Te .

Кристаллы $PbTe$ и твердые растворы на их основе применяются для изготовления различных термо- и фотоэлектрических преобразователей [1]. Параметры этих приборов существенно определяются свойствами контактов металл-полупроводник в их структурных элементах. В ряде случаев (в термоэлементах, фоторезисторах и т.д.) требуются омические контакты с минимальным электрическим сопротивлением. Это условие может быть надежно выполнено при непосредственной пайки металлических структурных элементов к полупроводниковым. С этой целью для составов на основе $PbTe$ можно пользоваться сплавом мас.% 95 In+4Ag+1Au [2,3].

В данной работе приводятся результаты исследований по электрическим и адгезионным свойствам контактов термоэлементов на основе $Pb_{1-x}Mn_xTe$ в интервале температур $77\div 300\text{ K}$ в зависимости от отжига кристаллов и структур.

Образцы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($0\leq x\leq 0,04$) для создания термоэлементов были получены методом экструзии из синтезированного состава. Режимы синтеза состава и экструзии, обеспечивающие получить однородные системы и однофазные кристаллы были установлены экспериментально. Контакты создавались методом залуживания, электрические параметры измерялись зондовым методом на переменном токе, а адгезионная прочность методом отрыва. Термоэлементы были изготовлены из образцов, не прошедших термообработку после экструзии и из образцов, прошедших термообработку в атмосфере аргона при $\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 120 часов. Также исследовано влияние отжига при $\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ на электрические и адгезионные свойства указанных структур. Для объяснения полученных результатов исследована и зависимость удельного сопротивления ρ твердого раствора от термообработки.

Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица.

Электропроводность (σ) экструдированных образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и контактное сопротивление (r_k) структур на их основе.

Состав «x» экструдированного материала	Структуры на основе экструдированных образцов, не прошедших термообработку				Структуры на основе экструдированных образцов, прошедших термообработку			
	При $\sim 77\text{ K}$		При $\sim 300\text{ K}$		При $\sim 77\text{ K}$		При $\sim 300\text{ K}$	
	σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	r_k , $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	r_k , $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	r_k , $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	r_k , $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$
0	378,7	$7,5\cdot 10^{-4}$	111,6	$4,1\cdot 10^{-3}$	10714,3	$5,46\cdot 10^{-4}$	1071,4	$3,4\cdot 10^{-3}$
0,0025	18181,8	$1,6\cdot 10^{-3}$	2645,5	$6,9\cdot 10^{-3}$	9090,9	$1,45\cdot 10^{-3}$	2232,1	$5,5\cdot 10^{-3}$
0,005	6,35	$8,12\cdot 10^{-3}$	66,5	$8,96\cdot 10^{-3}$	1578,9	$2,04\cdot 10^{-3}$	487,0	$6,88\cdot 10^{-3}$
0,04	0,013	5,84	3,14	$5,6\cdot 10^{-2}$	1,55	2,1	7,0	$2,3\cdot 10^{-2}$

Выяснено, что во всех случаях отжиг при $\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к росту σ кристаллов в 10-300 раз. При этом рост σ с термообработкой обусловлен ростом как подвижности (\sim в среднем в 20 раз), так и концентрации (\sim в среднем 10 раз) электронов, вследствие уменьшения концентрации структурных дефектов, возникающих при

пластической деформации в процессе экструзии и улетучивания атомов теллура при отжиге.

Полученные результаты по влиянию отжига на r_k показывают, что в неотожженных структурах в зависимости от концентрации Mn при 77K r_k меняется от $7,5\cdot 10^{-4}\text{ Om}\cdot\text{cm}^2$ для $PbTe$ до $5,8\text{ Om}\cdot\text{cm}^2$ для $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с $x=0,04$. При $\sim 300\text{ K}$ эти значения соответственно равны

$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ и $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. При этом температурная зависимость r_k структур хорошо коррелируется с температурным ходом удельного сопротивления образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$.

После отжига структур при $100-110^\circ\text{C}$ в течение 500 часов значения r_k структур и ρ образцов существенно уменьшаются. Изменения значений r_k и ρ особенно сильны для составов с $x=0,04$. При 77К для этого состава после отжига $r_k=3,4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $\rho=3,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При 300К эти значения соответственно равны $r_k=8,38 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $\rho=6,25 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

При залуживании торцов кристаллов контактным сплавом, содержащим In, Ag и Au, приконтактный слой обогащается атомами этих элементов. Атомы In и Ag являются акцепторными примесями в PbTe и способны увеличивать концентрацию дырок до $\sim 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Коэффициенты диффузии (D_0 и E_D) атомов In, Ag и Au в PbTe не исследованы. В случае PbSe эти коэффициенты составляют $D_0(\text{In})=9 \cdot 10^{-5}$; $D_0(\text{Ag})=7,4 \cdot 10^{-4}$; $D_0(\text{Au})=5,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$; $E_D(\text{In})=1,35$; $E_D(\text{Ag})=0,35$; $E_D(\text{Au})=0,75 \text{ эВ}$ [1]. Если предположить, что аналогичная последовательность будет сохраняться и в образцах соединения PbTe, то можно считать, что атомы Ag обладают более благоприятными условиями при диффузии в PbTe. Сказанным, в первую очередь, обусловлено уменьшение r_k структур и ρ образцов при отжиге.

При нанесении сплава, содержащего атомы In, Ag и Au на торцы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ может происходить образование промежуточных фаз за счет взаимодействия атомов In и Ag со свободными атомами Te, существующих в PbTe с нарушением стехиометрии [1]. Этому способствуют, в основном, два фактора: во-первых электроотрицательность In (1,5) и Ag (1,7) ниже, чем Pb (1,8) и Au (

2,1) [4]; во-вторых, свободная энергия Гиббса ΔG^0 реакции $\text{Ag} + \text{Te}$ или $\text{In} + \text{Te}$ отрицательная.

Расчет свободной энергии Гиббса реакции, вычисленной по соотношению [2]

$$\Delta G^0 = \sum n_i (\Delta H_{i295}^0 - T \Delta S_{i295}^0)_{\text{кон}} - \sum n_i (\Delta H_{i295}^0 - T \Delta S_{i295}^0)_{\text{исх}}$$

(где H_{295}^0 - изменение энтальпии в стандартных условиях, ΔS_{i295}^0 - изменение стандартного значения энтропии) для реакции $2 \text{ Ag} + \text{Te} = \text{Ag}_2\text{Te}$ отрицательное и равно $\sim -42 \text{ кДж/моль}$.

Образование на границе раздела PbTe- контактный сплав промежуточных фаз типа низкоомного Ag_2Te приводит к уменьшению r_k контакта. Образованием промежуточных фаз типа Ag_2Te или InTe , диффузия атомов In и Ag из контактного материала в составы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ослабляется и поэтому изменения r_k и ρ со временем отжига уменьшаются. Таким образом, влияние отжига при $100-110^\circ\text{C}$ на r_k структур $Pb_{1-x}Mn_xTe$ - контактный сплав и ρ кристаллов в интервале температур $77-300\text{К}$ обусловлено как диффузией атомов In и Ag в приконтактную область и объем кристаллов, так и образованием промежуточных фаз (в основном типа Ag_2Te). Измеренная адгезионная прочность контактов находится в пределах $5,5-10,5 \text{ кГ/см}^2$, а краевой угол смачивания в пределах $15-30^\circ$. Эти данные свидетельствуют о хорошей смачиваемости при нанесении указанного сплава на торцы кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и высокой адгезионной прочностью контактов в структуре $Pb_{1-x}Mn_xTe$ -сплав (мас.% 95In+ 4 Ag+Au).

[1]. Ю.И. Равич, Ефимова Б.А., И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука. 1968. 383.
 [2]. Т.Д. Алиева, Г.Дж. Абдинова, Н.М. Ахундова, Д.З. Ахмедова. Электрические свойства контактов экструдированных образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ со сплавом на основе индия. Известия НАН Азерб., серия ФМТН, 2005. Ж. 25. № 2..с.81-82.

[3]. Т.Д. Алиева, Г.Дж. Абдинова, Н.М. Ахундова. Влияние отжига на электрические параметры структуры на основе $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Известия НАН Азерб., серия ФМТН, 2006. Ж. 24 № 2..с.55-57.
 [4]. Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1973 656 с.

Received: 10.02.2007