

## ЭЛЕКТРОННЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНТАКТАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ С КОНТАКТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

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

*Институт Физики им. академика Г.М.Абдуллаева*

*НАН Азербайджана*

*AZ- 1143, Баку, пр. Г. Джавида 33*

$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Gd}_2\text{Te}_3$  və  $\text{Pb} - \text{Mn} - \text{Te}$  üçqat sistemlərinin kontakt örintiləri ilə ayrılma sərhəddində elektron və fiziki-kimyəvi hadisələr, habelə onlarda müxtəlif aralıq fazanın yaranması tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, kristalın səthinə kontakt örintisi çəkdikdə kristalın kontakt materialında həll olması, komponentlərin qarşılıqlı diffuziyası və aralıq tellurid fazaların əmələ gəlməsinə səbəb olan reaksiya baş verir.

Исследованы электронные и физико-химические явления на границе раздела кристаллов тройных систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Gd}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Pb} - \text{Mn} - \text{Te}$  с контактными сплавами, а также возникновение различных промежуточных фаз в них. Показано, что при нанесении контактных сплавов на торцы кристаллов происходит растворение кристаллов в расплаве контактного материала, диффузия компонентов контактного материала в кристалл и реакции, приводящие к образованию промежуточных теллуридных фаз на границе раздела.

Electronic and physical-chemical phenomena in contacts of ternary  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Gd}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Pb-Mn-Te}$  system crystals with alloy contact materials, as well as creation of the different intermediate phase in them have been investigated. It is established that at drawing contact alloys on end faces of crystals dissolution of crystals in melt of the contact material, diffusion of components of the contact material into crystal and the reactions leading to formation of intermediate tellurium phases on the interface occurs.

Твердые растворы на основе  $\text{PbTe}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  применяются в различных электронных преобразователях [1-3]. Основные параметры таких приборов определяются и свойствами границы раздела полупроводника с металлическими контактными сплавами.

В данной работе исследованы адгезионные и электрические явления, а также процессы взаимной диффузии компонентов на границе раздела твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с контактными сплавами мас.% 95In + 4Ag + 1Au и систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Gd}_2\text{Te}_3$  с контактными сплавами мас.% 57 Bi + 43 Sn (сплав 1) и мас.% 50 Bi + 25 Pb + 25 Sn (сплав 2).

Синтез систем  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) и  $[(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,02}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0,08}]_x + (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  ( $x=0,05; 0,1; 0,15$ )-II-IV,  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,26}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0,02}$ -V,  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,24}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0,02}$ -VI,  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,20}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0,06}$ -VII и  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,26}$ -VIII проводился совместным сплавлением компонентов высокой чистоты в соответствующих соотношениях в откачанных до  $\sim 10^{-3}$  Па и запаянных ампулах при  $\sim 1375$  К. Для сравнения синтезировалось и исследовалось также соединение  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -I. После синтеза образцы прошли отжиг в вакууме при 600 К в течение 50 часов.

Контакты создавали методом залуживания, электрические параметры измеряли зондовым методом на переменном токе, адгезионную прочность определяли методом отрыва [4], а работу адгезии вычисляли из измеренных значений поверхностного натяжения (по методу [5]) и краевого угла смачивания (методом «лежащей капли» [6]) по формуле [7]

$$A_a = \sigma_n (1 + \cos \theta)$$

Результаты измерений и вычислений представлены в таблицах 1-3 и на рисунке.

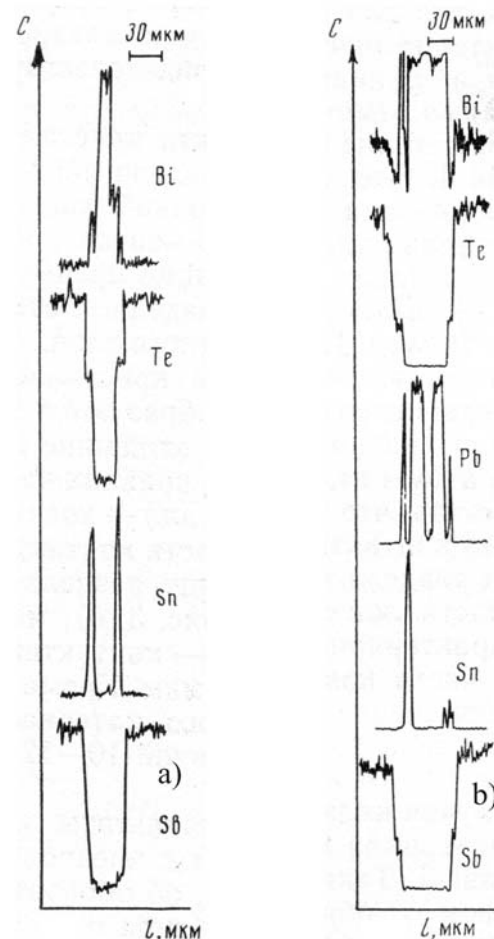


Рис. Кривые распределения компонентов образца твердого раствора  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,74} + (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,26}$  и контактных материалов мас.% 57 Bi + 43 Sn (а) и мас.% 50 Bi + 25 Pb + 25 Sn (б) в структуре кристалл-контактный материал-кристалл.

Измеренное значение коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma_n$  состава мас.% 95 In+4Ag+1Au составило ~ 430 мН/м при ~473 К, краевой угол смачивания  $\theta$  для кристаллов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  с  $x=0; 0.0025; 0.005$  и  $0.04$  составлял 15, 18, 22 и  $30^0$  соответственно.

Вычисленные значения  $A_a$  для составов с  $x=0; 0.0025; 0.005$  и  $0.04$  составили ~ 847, 838, 829, 804 мДж/м<sup>2</sup> соответственно. Адгезионная прочность контактов рассмотренных структур оказалась в пределах 5,5-10,5 кГ/см<sup>2</sup> и после термообработки структур увеличилась на ~10-15 %. Приведенные данные свидетельствуют о хорошей смачиваемости, при нанесении указанного сплава на торцы кристаллов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ , и высокой адгезионной прочности в структуре  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ - сплав (95 мас.% In+4Ag+1Au). Результаты по влиянию концентрации Mn и термообработки на электрические свойства кристаллов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  и границы раздела структур на их основе представлены в таблице 1.

Адгезионная прочность контактов структур на основе  $Bi_2Te_3$  измерялась в интервале температур от ~255 до ~ 400К и от 255 до ~ 360К для первого и второго контактного сплава соответственно. Измерения показали, что в этих структурах адгезионная прочность на основе 1-го сплава достаточно высока (~60 ÷ 75 кГ/см<sup>2</sup>) и с ростом температуры уменьшается (от ~75 ÷ 65 кГ/см<sup>2</sup> до ~60 ÷ 55 кГ/см<sup>2</sup> для различных образцов).

Адгезионная прочность образцов на основе 2-го сплава составляет ~50 ÷ 60 кГ/см<sup>2</sup>, и в этом случае с ростом температуры она уменьшается до ~40 ÷ 45 кГ/см<sup>2</sup>. В таблице 3 представлены значения переходного

сопротивления  $r_k$  границ раздела структур и удельное сопротивление  $\rho$  образцов исследованных составов при ~ 80 и ~ 300К. Из этих данных следует, что для всех составов (кроме состава, содержащего 0,06%  $Gd_2Te_3$ ) переходное сопротивление контактов  $r_k$  порядка ~  $10^{-5}$  Ом·см<sup>2</sup>. Кроме того, наблюдается корреляция между  $r_k$  и  $\rho$  образцов, что хорошо согласуется с теорией контакта металл-полупроводник [8].

Можно предполагать, что при нанесении контактного сплава на образцы указанных составов протекают одновременно растворение образца в расплаве контактного материала, диффузия компонентов расплава контактного материала в приграничную область образца и реакции, приводящие к образованию новых промежуточных фаз на границе раздела.

Возникновение промежуточных фаз подтверждалось результатами локального микроанализа (микроанализатор Cameca – MS - 46) и микроскопических (METAM PLM) исследований структуры и фазового состава границы раздела изученных систем с контактными материалами.

Выяснено, что во всех случаях структура переходной области контакта неоднородна и под микроскопом на границе перехода кристалл - контактный сплав наблюдается полоса, ярко выделяющаяся по цвету от основной части контактного материала и кристалла. Ширина этой полосы достигает ~ 20 мкм.

На рисунке приведены характерные кривые распределения компонентов систем  $(Sb_2Te_3)_{0.74}(Bi_2Te_3)_{0.26}$  и контактного материала в переходной области в структуре кристалл - контактный сплав - кристалл.

Таблица 1.

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

X	При ~77К		При ~300К		При ~77К		При ~300К	
	$\sigma$ (I)	$r_k$ (I)	$\sigma$ (I)	$r_k$ (I)	$\sigma$ (II)	$r_k$ (II)	$\sigma$ (II)	$r_k$ (II)
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	$2,3 \cdot 10^{-2}$

Обозначения: x- состав экструдированного материала, I и II- структуры на основе экструдированных образцов, не прошедших и прошедших термообработку соответственно.

Таблица 2.

Краевой угол смачивания  $\theta$  (градус) и работа адгезии  $A_a$  (мДж/м<sup>2</sup>) на границе раздела кристаллов на основе теллурида висмута с контактными сплавами

Составы	1-ый контактный сплав				2-ой контактный сплав			
	T, К	$\sigma_n$ , м N/м	$\theta$	$A_a$	T, К	$\sigma_n$ , м N/м	$\theta$	$A_a$
I	435	409	17	800	395	464	23	891
II			16	802			21	897
III			16	802			21	897
IV			17	800			22	894
V			18	798			23	891
VI			19	795			25	884
VII			21	790			27	877
VIII			12	800			18	809

Таблица 3.

Контактное сопротивление  $r_k$  ( $10^{-5}$  Ом·см<sup>2</sup>) исследованных составов на основе теллуридов висмута со сплавами 1 и 2

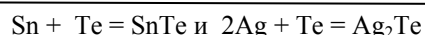
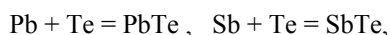
Составы	1-ый контактный сплав				2-ой контактный сплав			
	$r_k$	$\rho$ , Ом·см	$r_k$	$\rho$ , Ом·см	$r_k$	$\rho$ , Ом·см	$r_k$	$\rho$ , Ом·см
I	2,3	$2,0 \cdot 10^{-4}$	6,8	$1,9 \cdot 10^{-3}$	6,4	$2,0 \cdot 10^{-4}$	14,5	$1,9 \cdot 10^{-3}$
II	1,0	$2,2 \cdot 10^{-4}$	3,2	$8,0 \cdot 10^{-3}$	3,1	$2,2 \cdot 10^{-4}$	10,3	$8,0 \cdot 10^{-4}$
III	1,2	$2,8 \cdot 10^{-4}$	3,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	3,6	$2,8 \cdot 10^{-4}$	11,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$
IV	1,9	$3,3 \cdot 10^{-4}$	4,8	$1,3 \cdot 10^{-4}$	4,9	$3,3 \cdot 10^{-4}$	13,4	$1,3 \cdot 10^{-4}$
V	3,2	$8,1 \cdot 10^{-4}$	5,3	$1,5 \cdot 10^{-3}$	9,2	$8,1 \cdot 10^{-4}$	16,1	$1,5 \cdot 10^{-3}$
VI	5,1	$9,1 \cdot 10^{-4}$	8,8	$2,9 \cdot 10^{-3}$	15,2	$9,1 \cdot 10^{-4}$	22,7	$2,9 \cdot 10^{-3}$
VII	9,8	$4,5 \cdot 10^{-4}$	22,1	$9,1 \cdot 10^{-3}$	28,4	$4,5 \cdot 10^{-4}$	53,1	$9,1 \cdot 10^{-3}$
VIII	0,44	$2,45 \cdot 10^{-4}$	0,97	$7,74 \cdot 10^{-4}$	1,2	$2,4 \cdot 10^{-4}$	5,3	$7,4 \cdot 10^{-4}$

Кривые получены при направлении сканирующего электронного зонда перпендикулярно плоскости контакта. В качестве эталонов использовали чистые элементы. Диаметр зонда составлял ~ 1 мкм, глубина проникновения электронов при напряжении 30 кВ не превышала 1 мкм.

Из рисунка видно, что на границах раздела кристаллов  $(Sb_2Te_3)_{0,74} (Bi_2Te_3)_{0,26}$  со сплавом 2 концентрации элементов, входящих в состав кристалла и контактного сплава, на границе их раздела достаточно резко меняются. Эти данные дают основания считать, что на границе раздела кристалла со сплавом 2 образуются узкие прослойки PbTe толщиной 3÷5 мкм. Прослойки SnTe отсутствуют, а наличие в контактной прослойке вблизи поверхности раздела атомов сурьмы свидетельствует о присутствии тонких прослоек SbTe.

В случае контакта с первым сплавом атомы олова, входящие в состав контактного материала, в основном локализируются в крайних частях исходного контактного слоя, т.е. у границ раздела кристалл - контактный сплав, а атомы висмута - ближе к центральной части контактного слоя. На границе раздела образуются прослойки SnTe толщиной ~ 6 мкм.

Были рассчитаны энергии Гиббса реакций



по соотношению

$$\Delta G^0 = \sum n_i (\Delta H^0_{i295} - T\Delta S^0_{i295})_{кон} - \sum n_i (\Delta H^0_{i295} - T\Delta S^0_{i295})_{исх}$$

(где  $\Delta H^0_{i295}$  - изменение энтальпии в стандартных условиях,  $\Delta S^0_{i295}$  - изменение стандартного значения энтропии). Оказалось, что  $\Delta G^0$  для указанных реакций отрицательны и равны -67, -72, -62 и -42 кДж/моль соответственно. Эти значения  $\Delta G^0$  также делают вероятным образование промежуточных фаз типа PbTe, SbTe, SnTe, Ag<sub>2</sub>Te.

Для структур  $(Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Gd_2Te_3)$  - контактный сплав  $r_k$  хорошо коррелируются с удельным сопротивлением образовавшихся промежуточных фаз на границе раздела кристалл- контактный сплав

Таким образом, приведенные данные показывают, что при нанесении контактных сплавов In-Ag-Au, Bi-Sn и Bi-Pb-Sn на торцы кристаллов систем Pb-Mn-Te,  $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Gd_2Te_3$  соответственно происходит растворение кристаллов в расплаве контактного материала, диффузия компонентов контактного материала в кристалл и реакции, приводящие к образованию промежуточных фаз типа Ag<sub>2</sub>Te, PbTe, SbTe, на границе раздела.

- [1]. Б.М.Гольцман, В.А.Кудинов, И.Л.Смирнов Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . М.: Наука. 1972. 320 с.
- [2]. Г.Д.Абдинова, Т.Д. Алиева, Н.М.Ахундова, З.Ф.Агаев Приборы и техника эксперимента. 2008. № 2. 165.
- [3]. Ю.И. Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука. 1968. 383.
- [4]. А.А.Углов, Л.М.Анищенко, С.Я.Кузнецов Адгезионная способность пленок. М.: Радио и связь. 1987. 104 с.
- [5]. Г.П. Пугачевич // Доклады АН СССР. 1951. Т.59. № 5. 831 .
- [6]. А.И.Беляев, Е.А.Жемчужина Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат.1952.143 с.
- [7]. Т.Д.Алиева, Г.Дж.Абдинова, Н.М.Ахундова, Д.Ш.Абдинов ЖФХ, 2008. т. 82. № 11. 2185.
- [8]. М.Л. Кардона Основы физики полупроводников. М.: Физматгиз. 2002.560с.