

УДК 546.289'811'815/22'24

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

© 1995 г. В. Н. Томашик\*, В. И. Грыцив\*\*

\*Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, Киев

\*\*Житомирский государственный педагогический институт им. И.Я. Франко

Поступила в редакцию 01.12.94 г.

Полупроводниковые соединения типа  $A^{IV}B^{VI}$  применяются при изготовлении среднетемпературных термопреобразователей, работающих в интервале температур 600 - 1000 К [1]. Температура горячих спаев и высокая химическая активность полупроводниковых соединений вызывают осложнения при решении вопросов химической совместимости материалов ветвей термоэлементов с металлической токоведущей шиной. В результате физико-химического взаимодействия в зоне контакта возможно образование эвтектики, новых фаз или твердых растворов [1 - 3]. В приконтактной области возможно также образование пор и трещин. Поэтому для увеличения КПД и срока службы термопреобразователя необходимо выбирать коммутационные материалы, не вступающие с полупроводником в химическое взаимодействие в рабочем интервале температур термоэлемента и не образующие широких областей твердых растворов с соединяемыми материалами.

Перед разработчиками различных полупроводниковых приборов весьма остро стоят вопросы выбора коммутационных материалов, способных обеспечить химическую инертность к полупроводнику в рабочем режиме прибора. Для этого в первую очередь необходимо знать характер физико-химического взаимодействия полупроводников с различными металлами.

Цель настоящей работы – анализ и обобщение литературных данных о взаимодействии металлов с полупроводниковыми соединениями типа  $A^{IV}B^{VI}$  и сравнение этих данных с результатами термодинамических расчетов.

В таблице приведены все имеющиеся в литературе экспериментальные результаты (отмечены звездочкой) о характере физико-химического взаимодействия полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$  с металлами [4, 5], а также оценка возможного обменного взаимодействия по данным проведенных нами термодинамических расчетов температурного изменения изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G(T)$ ) в реакциях



$\Delta G(T)$  рассчитывали по уравнению

$$\Delta G(T) = \Delta H^0(298 \text{ K}) - T\Delta S^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT \quad (2)$$

с учетом термодинамических параметров, приведенных в [4, 6 - 11].

Соединения, с учетом образования которых проводили термодинамические расчеты, указаны в таблице. В случае Ga, In, Ti, Fe и Ni изобарно-изотермический потенциал обменного взаимодействия рассчитывали также с учетом образования соответственно  $Ga_2X_3$ ,  $In_2X_3$ ,  $TiX_2$ ,  $FeX_2$ ,  $NiX_2$ , однако результаты не отличались от данных, полученных с учетом образования соответственно  $GaX$ ,  $InX$ ,  $TiX$ ,  $FeX$ ,  $NiX$  и приведенных в таблице.

Сравнивая результаты экспериментов и термодинамических расчетов, можно отметить, что из 76 случаев в 13 наблюдаются несоответствия между экспериментом и расчетом, что составляет приблизительно 17%. Если рассмотреть каждое конкретное несоответствие, то можно отметить следующее.

В случае системы GeSe–Sb в термодинамических расчетах не учтен перитектический характер плавления GeSe, что приводит к типу первичной кристаллизации, отвечающему системе с Ge.

Относительно характера плавления GeTe в литературе имеются противоречивые данные [4]: одни авторы считают процесс плавления GeTe конгруэнтным, а другие – инконгруэнтным. Анализ данных, связанных с характером плавления теллурида германия, показывает, что большая часть экспериментальных данных согласуется с выводом о конгруэнтном характере плавления GeTe. Именно этим противоречием объясняется несоответствие экспериментальных данных с результатами термодинамических расчетов в случае систем GeTe–Sb(Bi), при исследовании которых авторы считали плавление GeTe инконгруэнтным, что приводило к пересечению указанных систем полем первичной кристаллизации Ge.

Характер взаимодействия в системах  $Al^{IV}-V^{VI}-M(M_2X, MX, M_2X_3, MX_2)$ 

## Характер взаимодействия

| $Al^{IV}V^{VI}$ | $Cu(Cu_2X)$ | $Ag(Ag_2X)$ | $Au(AuTe_2)$ | $Zn(ZnX)$ | $Cd(CdX)$ | $Ga(GaX)$ | $In(InX)$ | Tl | $Ge(GeX)$ | $Sn(SnX)$ | $Pb(PbX)$ | $Ti(TiX)$ | $Zr(ZrX_2)$ | $V(VX)$ | Nb | $Ta(TaX_2)$ | $As(As_2X_3)$ | $Sb(Sb_2X_3)$ | $Bi(Bi_2X_3)$ | $Cr(Cr_2X_3)$ | $Mo(MoX_2)$ | $W(WX_2)$ | $Mn(MnX)$ | $Fe(FeX)$ | $Co(CoX)$ | $Ni(NiX)$ |
|-----------------|-------------|-------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|---------|----|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| GeS             | н/в         | н/в         |              | в         | в         | в         | в         |    |           | в/н       | в/н       | в         | в           | в       |    | в           | н             | н             | н             | в/н           | в/н         | в         | в/в       | н         | н         | н         |
| GeSe            | н/в         | н/в         |              | в         | в         | в         | в         | в* | в/н       | в/н       | в/н       | в         | в           | в/н     |    | в/н         | н             | н             | н             | н             | в/н         | в         | н         | н         | н         | н         |
| GeTe            | в           | в           | н            | в         | в         | в         | в         | в* | в/н       | в/н       | в/н       | в         | в           | в/н     |    | в/н         | н             | н             | н             | в/н           | в           | в         | н         | н         | н         | в/н       |
| SnS             | н/в         | н/в         |              | в         | в         | в         | в         |    | н/в       | н/в       | н/в       | в         | в           | в       |    | в           | н             | н             | н             | н             | в/н         | в         | н         | н         | н         | н         |
| SnSe            | н/в         | н/в         |              | в         | в         | в         | в         |    | н/в       | н/в       | в*        | в         | в           | в       |    | в           | н             | н             | н             | н             | в/н         | в         | н         | н         | н         | н         |
| SnTe            | н/в         | н/в         |              | в         | в         | в         | в         |    | н/в       | н/в       | в*        | в         | в           | в       |    | в           | н             | н             | н             | н             | в/н         | в         | н         | н         | н         | н         |
| PbS             | н/в         | н/в         |              | в         | в         | в         | в         |    | н/в       | н/в       | в*        | в         | в           | в       |    | в           | н             | н             | н             | н             | в/н         | в         | н         | н         | н         | н         |
| PbSe            | н/в         | н/в         |              | в         | в         | в         | в         |    | н/в       | н         | н         | в         | в           | в       |    | в/н         | н             | н             | н             | н             | н           | в         | н         | н         | н         | н         |
| PbTe            | н/в         | н/в         |              | в         | в         | в         | в         |    | н/в       | н         | н         | в         | в           | в       |    | в/н         | н             | н             | н             | н             | н           | в         | н         | н         | н         | н         |
|                 | в*          | в*          | н*           | в*        | в*        | в*        | в*        | в* | н*        | н*        | н*        | в*        | в*          | в*      | в* | в*          | н*            | н*            | н*            | н*            | н*          | в*        | н*        | н*        | н*        | в*        |

Примечание. в – взаимодействует, н – не взаимодействует, н/в – не взаимодействует при низких температурах и взаимодействует при высоких, в/н – взаимодействует при низких температурах и не взаимодействует при высоких. В скобках приведены соединения, с учетом образования которых проводили термодинамические расчеты.  
\* Экспериментальные результаты.

Что касается двух других несоответствий в системах с участием GeTe (GeTe-As и GeTe-Co), то по экспериментальным данным в этих случаях взаимодействие протекает по реакциям отличным от реакции (1):



В связи с отсутствием надежных значений термодинамических параметров для интерметаллических соединений их образование по указанным реакциям при термодинамических расчетах не учитывалось. Аналогично можно объяснить и несоответствие эксперимента с термодинамическими расчетами для системы SnTe-Ni, в которой образуется интерметаллическое соединение Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>.

В некоторых случаях по данным термодинамических расчетов обменное взаимодействие может протекать только при высоких температурах, а при низких температурах экспериментальные результаты соответствуют термодинамическим расчетам. К таким системам относятся SnSe-Ge ( $\Delta G(T)$  принимает отрицательные значения при  $T > 600$  К), PbSe-Ag ( $\Delta G(T)$  становится отрицательным при  $T > 1100$  К) и PbTe-Ge ( $\Delta G(T)$  отрицательно при  $T > 1200$  К).

Несоответствие в системе PbSe-Sn можно объяснить тенденцией к образованию твердых растворов Pb<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se, поле первичной кристаллизации которых занимает большую часть концентрального треугольника Pb-Sn-Se. В случае системы SnTe-W имеются только предварительные экспериментальные данные о характере физико-химического взаимодействия исходных компонентов.

И, наконец, несоответствие экспериментальных данных с результатами термодинамических расчетов в системах PbTe-Cr и PbTe-Ni объясняется тем, что расчеты проводили с учетом образования соответственно Cr<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> и NiTe, а экспериментально установлено, что в указанных системах образуются соответственно CrTe [4] (Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> [5]) и Ni<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>. Оценить значение  $\Delta G(T)$  реакций с учетом образования CrTe, Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> оказалось невозможным в связи с отсутствием термодинамических параметров вышеуказанных соединений.

Таким образом, сравнение имеющихся экспериментальных результатов о характере взаимодействия в системах A<sup>IV</sup>-B<sup>VI</sup>-M с данными термодинамических расчетов показало, что расчеты температурного изменения изобарно-изотермического потенциала обменных реакций в системах A<sup>IV</sup>-B<sup>VI</sup>-M с достаточной надежностью позволяют определить наличие или отсутствие хими-

ческого взаимодействия в каждой конкретной системе. Надежность такой оценки значительно повышается, если наряду с термодинамическими расчетами проанализировать диаграммы состояния бинарных систем, ограничивающих каждую конкретную тройную систему A<sup>IV</sup>-B<sup>VI</sup>-M.

## ВЫВОДЫ

Наличие или отсутствие химического взаимодействия в каждой конкретной системе можно с достаточной надежностью оценить по значениям изобарно-изотермических потенциалов реакций с учетом характера взаимодействия исходных компонентов в бинарных системах, ограничивающих конкретную тройную систему.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заргарова М.И., Кахраманов К.Ш., Магерамов А.А., Рошаль Р.М. Физико-химические основы выбора контактных материалов. Баку: Элм, 1990. 168 с.
2. Каганович Э.Б., Свечников С.В. Получение омических контактов к полупроводниковым соединениям A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1992. № 22. С. 1 - 16.
3. Piotrowska A., Kaminska E. Ohmic Contacts to III - V Compound Semiconductors // Pr. Instytutu Technologii Elektronowej CEMI. 1990. № 5. S. 31 - 61.
4. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 368 с.
5. Абилов Ч.И., Велиева Ш.А. Физико-химические и некоторые оптические свойства сплавов системы PbTe-Cr // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 8. С. 2145 - 2146.
6. Mills K.C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides. London: Butterworth, 1974. 846 p.
7. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Термодинамика в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1974. 312 с.
8. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник / Под ред. Новоселовой А.В. и др. М.: Наука, 1979. 340 с.
9. Верятин У.Д., Маширов В.П., Рябцева Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. 450 с.
10. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. М.: Изд-во иностр. лит., 1965. 422 с.
11. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.