

них формується структурно дефектний тонкоплівковий матеріал із низькою рухливістю носіїв. Високі ж температури погіршують стан поверхні підкладкового матеріалу, що також приводить до погіршення структурних характеристик плівок і зменшення рухливості електронів*

Вигляд поверхонь відгуку для коефіцієнта термоЕРС (див. рис. 2, а) та характеристики термоефективності (див. рис. 2, б) повністю визначаються залежностями концентрації (див. рис. 1, б) та рухливості (див. рис. 1, а) носіїв заряду від технологічних факторів.

1. *Анатичук Л. И.* Термoeлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. — Киев : Наук. думка, 1979. — 768 с.
2. *Фреик Д. М., Галуцак М. А., Межиловская Л. И.* Физика и технология полупроводниковых пленок. — Львов : Вища шк., 1988. — 152 с.
3. *Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. — М. : Наука, 1971. — 282 с.
4. *Налимов В. В., Чернова Н. А.* Статистические методы планирования эксперимента. — М. : Наука, 1965. — 82 с.
5. *Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$. — М. : Наука, 1975. — 194 с.

Прикарпатський ун-т,
Івано-Франківськ

Одержано 30.05.97

УДК 546.6.22/24 + 546.3

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A_2^{III}B_3^{VI}$ С МЕТАЛЛАМИ

Наличие или отсутствие обменного химического взаимодействия полупроводниковых соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ с металлами можно с достаточной надежностью оценивать по температурной зависимости термодинамического потенциала Гиббса с учетом характера взаимодействия исходных компонентов в бинарных системах, ограничивающих конкретную тройную систему.

В системах $A^{III}-B^{VI}$, за исключением систем, содержащих таллий, наиболее характерны соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, в которых металл проявляет максимальную валентность с участием в связи трех внешних s^2p -электронов [1]. Общим для соединений указанного типа являются значительные величины удельного электросопротивления, малые подвижности носителей тока, высокий коэффициент термоЭДС, малая теплопроводность, легкость напыления без разложения, а также сохранение полупроводникового типа проводимости в жидком состоянии. В связи с дефектной структурой соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ имеют специфические полупроводниковые свойства.

При изготовлении полупроводниковых приборов широко используются различные металлы, находящиеся в непосредственном контакте с рабочим веществом, которым является соответствующее полупроводниковое соединение. В результате физико-химического взаимодействия в зоне контакта металла с полупроводником возможно образование новых фаз, эвтектики или твердых растворов [2—4]. Указанное взаимодействие может приводить к образованию в приконтактной области также пор и трещин. Поэтому для увеличения КПД и срока службы различных полупроводниковых приборов необходимо либо выбирать

© В. Н. Томашик, З. Ф. Томашик, В. И. Грыцив, О. В. Серицан, 1997

Характер взаимодействия в системах $A_2^{III}B_3^{VI} - Me$

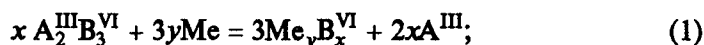
| Me | $A_2^{III}B_3^{VI}$ | | | | | |
|---|---------------------|-----------------|------------------|--------------|--------------|------------------|
| | Ga_2S_3 | Ga_2Se_3 | Ga_2Te_3 | In_2S_3 | In_2Se_3 | In_2Te_3 |
| Cu (Cu ₂ X) | H | H | H H* [17] | H/B | H/B | H/B H* [30] |
| Mg (MgX) | B | B | B | B | B | B H* [31] |
| Zn (ZnX) | B | B | B | B | B | B H* [31] |
| Cd (CdX) | H | B/H | B/H | B B* [26] | B | B H* [31] |
| Yb | | B* [16] | | | | |
| Ge (GeX) | H | H H* [8, 9] | H H* [18] | H/B | H/B | H/B |
| Sn (SnX) | H | H | H | H | H | B/H H* [32] |
| Pb (PbX) | H B* [6] | H | H | H H* [27] | H | B B* [33] |
| As (As ₂ X ₃) | H | H | H | H | H | H |
| Sb (Sb ₂ X ₃) | H H* [7] | H H* [10—13] | H B* [19] | H | H H* [29] | H H* [34, 35] |
| Bi (Bi ₂ X ₃) | H | H H* [14] | H B* [20, 21] | H H* [28] | H | H |
| Mn (MnX) | B | B B* [15] | B B* [22] | B | B | B |
| Fe (FeX) | H | H | H B* [23] | H | H | H H* [36, 37] |
| Co (CoX ₂) | H | H | H B* [24] | H | H | H |
| Ni (NiX) | H | H | H B* [24, 25] | H | H | H |

П р и м е ч а н и е: В — взаимодействует; Н — не взаимодействует; Н/В (В/Н) — не взаимодействует (взаимодействует) при низких температурах и взаимодействует (не взаимодействует) при высоких; * — экспериментальные результаты. В скобках приведены соединения, с учетом образования которых проводили термодинамические расчеты.

такие металлы, которые не вступают с полупроводником в химическое взаимодействие в рабочем интервале температур, либо использовать химическое взаимодействие для формирования надежного многослойного контакта.

Цель настоящей работы — анализ и обобщение литературных данных о взаимодействии металлов с полупроводниковыми соединениями типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ и сравнение этих данных с результатами проведенных нами термодинамических расчетов. Поскольку халькогениды бора и алюминия — мало устойчивые соединения, а для таллия соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ не характерны [1], то анализ и обобщение литературных данных ограничены полновалентными халькогенидами галлия и индия.

В таблице приведены имеющиеся в литературе экспериментальные данные о характере физико-химического взаимодействия полупроводниковых соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ с металлами, а также оценка возможного обменного взаимодействия по результатам проведенных нами термодинамических расчетов изменения термодинамического потенциала Гиббса ΔG_T в реакциях



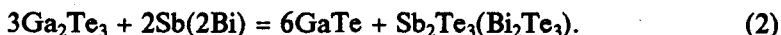
ΔG_T указанных реакций рассчитывали по методике и с учетом термодинамических параметров, приведенных в [5].

Соединения, с учетом образования которых проводили термодинамические расчеты, указаны в таблице. Для Ge, Sn, Fe и Ni термодинамический потенциал Гиббса обменного взаимодействия рассчитывали и с учетом образования соответственно GeX_2 , SnX_2 , FeX_2 и NiX_2 , однако результаты не отличались от данных, полученных с учетом образования соответственно GeX , SnX , FeX и NiX и приведенных в таблице.

Анализируя таблицу, можно отметить, что по экспериментальным данным Ga_2S_3 вступает в обменное химическое взаимодействие только с Pb [6], Ga_2Se_3 — с Yb [16] и Mn [15], Ga_2Te_3 — с Sb, Bi, Mn, Fe, Co и Ni [19—25], In_2S_3 — с Cd [26], In_2Te_3 — с Pb [33] (для систем In_2Se_3 — Me изучена только квазибинарная система In_2Se_3 — Sb [29]). Остальные экспериментально изученные системы $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ — Me являются квазибинарными.

Расчет термодинамического потенциала Гиббса проводили для всех экспериментально изученных систем $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ — Me, за исключением систем с участием Yb, термодинамические свойства халькогенидов которого изучены недостаточно. Термодинамические расчеты осуществляли для всех шести систем $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ — Me, хотя экспериментально для конкретного металла могла быть исследована лишь одна из шести возможных систем. Это давало возможность прогнозировать характер физико-химического взаимодействия в экспериментально не изученных системах указанного типа.

До настоящего времени изучен характер физико-химического взаимодействия в 27 системах $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ — Me, причем в 26 из них можно сравнивать экспериментальные результаты с данными термодинамических расчетов. Из таблицы видно, что для 9 из 26 систем наблюдаются несоответствия между экспериментом и расчетом, что в два раза выше, чем для систем $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ — Me [5]. Однако в случае четырех систем (In_2Te_3 — Mg, In_2Te_3 — Zn, In_2Te_3 — Cd и In_2Te_3 — Fe) экспериментально изучены только части диаграмм состояния в области твердых растворов на основе $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, т. е. говорить о квазибинарности или неквазибинарности этих систем преждевременно: необходимы дополнительные экспериментальные исследования. Остальные несоответствия относятся в основном к системам на основе Ga_2Te_3 и объясняются достаточно просто. В случае всех этих несоответствий обменное химическое взаимодействие протекает не по схеме (1), а с образованием других продуктов взаимодействия. Так, при взаимодействии Ga_2Te_3 с сурьмой и висмутом образуется монотеллурид галлия, т. е. обменное химическое взаимодействие не доходит до конца:



Если рассчитать термодинамический потенциал Гиббса реакции (2), то окажется, что термодинамически такое взаимодействие возможно, т. е. расчет и эксперимент совпадают.

Для систем Ga_2Te_3 — Co и Ga_2Te_3 — Ni при взаимодействии кроме монотеллурида галлия образуются соответственно Co_3Te_4 и Ni_3Te_4 , а не CoTe и NiTe (CoTe_2 и NiTe_2), с учетом образования которых проводили термодинамические расчеты. Учесть при расчетах образование Co_3Te_4 и Ni_3Te_4 не возможно из-за отсутствия надежных значений термодинамических параметров указанных соединений.

Взаимодействие Ga_2S_3 со свинцом тоже протекает не по схеме (1): в результате такого взаимодействия в системе экспериментально обнаружены PbS , PbGa_2S_4 и GaS . Если в схему расчетов включить возможность образования указанных соединений, то, возможно, в данном случае результаты расчетов совпадут с экспериментальными данными.

Таким образом, как и в случае систем $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}} - \text{Me}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}} - \text{Me}$ [5, 38], сравнение экспериментальных результатов о характере физико-химического взаимодействия полупроводниковых соединений типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ с металлами и данных термодинамических расчетов свидетельствует о том, что расчеты температурного изменения потенциала Гиббса обменных химических реакций в системах $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}} - \text{Me}$ с достаточной надежностью позволяют определить наличие или отсутствие обменного взаимодействия в каждой конкретной системе. Такая оценка становится более надежной, если наряду с термодинамическими расчетами проанализировать диаграммы состояния бинарных систем, ограничивающих каждую конкретную тройную систему, и учесть стабильность всех существующих бинарных фаз.

1. *Медведева З. Ф.* 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 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* – 1992. – Вып. 22. – С. 1–16.
4. *Piotrowska A., Kaminska E.* Ohmic contacts to III–V compound semiconductors // *Pr. Instytutu Technologii Elektronowej CEMi.* – 1990. – N 3. – S. 31–61.
5. *Томашик В. Н., Грыцив В. И.* Физико-химическое взаимодействие металлов с полупроводниковыми соединениями типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // *Неорган. материалы.* – 1995. – 31, № 8. – С. 1027–1029.
6. *Меликова З. Д., Рустамов П. Г.* Системы $\text{PbS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ и $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Pb}$ // *Журн. неорган. химии.* – 1983. – 28, № 6. – С. 1626–1628.
7. *Рустамов П. Г., Аждарова Э. С., Джалил-заде Т. А.* О взаимодействии в системе $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Sb}$ // *Исслед. в области неорган. и физ. химии.* – Баку: ЭЛМ, 1971. – С. 282–283.
8. *Мовсум-заде А. А.* Твердые растворы в системе $\text{Ge} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ // *Там же.* – Баку: ЭЛМ, 1974. – С. 134–138.
9. *Мовсум-заде А. А., Рустамов П. Г., Гулиев Т. Н.* Фазовая диаграмма системы $\text{Ge} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ // *Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук.* – 1976. – № 1. – С. 21–24.
10. *Федоров П. И., Смарина Е. И., Рощина А. В.* Разрезы системы $\text{Ga} - \text{Sb} - \text{Se}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1970. – 6, № 10. – С. 1877–1878.
11. *Федоров П. И., Смарина Е. И., Рощина А. В.* Физико-химическое исследование тройной системы галлий – сурьма – селен // *Химия и хим. технология.* – М., 1972. – С. 360–361.
12. *Федоров П. И., Смарина Е. И., Рощина А. В.* Исследование тройной системы галлий – сурьма – селен // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1972. – 15, № 8. – С. 1251–1252.
13. *Алиева З. Г., Черствова В. Б., Рустамов П. Г.* Исследование разреза $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}$ тройной системы галлий – селен – сурьма // *Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук.* – 1971. – № 2. – С. 9–11.
14. *Eholie R., Flahaut J.* Etude de quelques sections du systeme gallium – bismuth – selenium // *Bull. Soc. chim. France.* – 1972. – N 4. – P. 1250–1254.
15. *Бабьева П. Л.* Взаимодействие в тройной системе $\text{Mn} - \text{Ga} - \text{Se}$ по разрезам $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{MnSe}$ (Mn) // *Исследования в области неорганической и физической химии.* – Баку: ЭЛМ, 1981. – С. 53–57.
16. *Рустамов П. Г., Алиев О. М., Ильясов Т. М.* Фазовые равновесия в системе $\text{Yb} - \text{Ga} - \text{Se}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1984. – 20, № 11. – С. 1801–1805.
17. *Исследование взаимодействия по разрезу $\text{Ga}_2\text{Te}_3 - \text{Cu}$ в тройной системе $\text{Cu} - \text{Ga} - \text{Te}$ / Н. П. Лужная, Р. Н. Шейх-Заманова, Г. Ф. Губская, А. А. Елисеев // Журн. неорган. химии.* – 1977. – 22, № 6. – С. 1656–1659.
18. *Kra G., Eholie R., Flahaut J.* Etude du diagramme ternaire $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{Te}$ // *Ann. chim. (France).* – 1978. – 3, N 4/5. – P. 257–277.
19. *Рустамов П. Г., Гейдарова Э. А.* Исследование тройной системы $\text{Ga} - \text{Sb} - \text{Te}$ // *Азерб. хим. журн.* – 1977. – № 3. – С. 108–112.

20. *Рустамов П. Г., Сеидова Н. А., Шахбазов М. Т.* Исследование разреза $Ga_2Te_3 - Bi$ тройной системы $Ga - Bi - Te$ // Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук. - 1974. - № 3. - С. 10-14.
21. *Рустамов П. Г., Сеидова Н. А., Шахбазов М. Т.* Система $Ga - Bi - Te$ // Журн. неорган. химии. - 1976. - 21, № 3. - С. 764-768.
22. *Аждарова Д. С., Рустамов П. Г., Бабаева П. К.* Взаимодействие в системе $Ga - Mn - Te$ // Азерб. хим. журн. - 1983. - № 6. - С. 112-114.
23. *Легирование Ga_2Te_3 железом* / О. А. Анисимова, С. К. Годовиков, Г. Ф. Губская и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1982. - 18, № 4. - С. 573-580.
24. *Бабаева П. К., Аскерова Н. А.* Исследование взаимодействия в системах $Ga_2Te_3 - Co$, $Ni - Ga_2Te_3$ // Журн. неорган. химии. - 1990. - 35, № 6. - С. 1560-1562.
25. *Рустамов П. Г., Бабаева П. К., Аскерова Н. А.* Ликвидус тройной системы $Ni - Ga - Te$ // Там же. - 1987. - 32, № 11. - С. 2777-2780.
26. *Каськ Р., Коппел Х.* О тройной системе $Cd - In - S$ // Изв. АН ЭССР. Химия, геология. - 1976. - 25, № 1. - С. 28-31.
27. *Мешкова З. Д., Рустамов П. Г.* Системы $In_2S_3 - Pb$ и $PbIn_2S_4 - Pb$ // Журн. неорган. химии. - 1977. - 24, № 4. - С. 1128-1129.
28. *Рагимова В. М., Алиева З. Г., Садыгова С. А.* Система $In - Bi - S$ // Там же. - 1986. - 31, № 2. - С. 479-481.
29. *Исследование тройной системы $In - Sb - Se$ по разрезам $InSe - Sb$ и $In_2Se_3 - Sb$* / В. М. Рагимова, З. Г. Алиева, С. А. Садыгова и др. // Там же. - 1983. - 28, № 12. - С. 3146-3149.
30. *Атроценок Л. В., Гальчинецкий Л. Н., Кошкин В. М.* Диаграммы состояния систем $B^{III}C^{VI} - Cu$ и физические свойства сплавов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1972. - 8, № 4. - С. 685-687.
31. *Атроценок Л. В., Кошкин В. М.* Исследование взаимодействия In_2Te_3 с Mg , Cd и Zn // Там же. - 1971. - 7, № 5. - С. 773-777.
32. *Овечкина Е. Е., Атроценок Л. В.* Диаграмма состояния $In_2Te_3 - Sn$ в области малых концентраций олова // Монокристаллы и техника. - 1972. - № 7. - С. 50-54.
33. *Поверхность ликвидуса системы $In - Pb - Te$* / З. М. Латыпов, Н. Р. Файзуллина, Р. Ю. Давлетшин, В. П. Савельев // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1989. - 25, № 12. - С. 2073-2075.
34. *О фазовом равновесии в системе индий - сурьма - теллур* / В. И. Бобров, Н. Н. Горелова, В. Н. Ланге и др. // Полупроводниковые соединения и их твердые растворы. - Кишинев: Изд. АН МолдССР, 1970. - С. 167-174.
35. *Исследование тройной диаграммы состояния $In - Sb - Te$ (разрез $InTe - Sb_2$)* / М. Я. Дашевский, Е. В. Молодцова, С. А. Дидман, Т. А. Куприянова // Свойства полупроводниковых твердых растворов, обусловленных структурными компонентами. - Томск, 1978. - С. 112-117.
36. *Овечкина Е. Е., Кукаль В. В.* Участок диаграммы состояния системы $In_2Te_3 - Fe$ вблизи In_2Te_3 и термодинамические исследования неионизированных примесных атомов в кристаллах со стехиометрическими вакансиями // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. - 1982. - 18, № 6. - С. 939-941.
37. *Бабаева П. К., Аждарова Д. С., Касумова Р. Н.* Системы $InTe - Fe$ и $In_2Te_3 - Fe$ // Там же. - 1990. - 26, № 4. - С. 876-878.
38. *Томашик В. Н., Грыцев В. И.* Взаимодействие полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ с металлами // Неорган. материалы. - 1994. - 30, № 11. - С. 1376-1378.

Ин-т физики полупроводников
НАН Украины, Киев

Получено 21.05.97

УДК 535.343.2

Т. А. Кудыкина, М. П. Лисица

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ge, Si, Se И Te

Рассчитаны размерные зависимости показателя преломления n и поглощения χ тонких полупроводниковых пленок (толщина $d = 3+100$ нм) Ge, Si, Se и Te для спектральной области фундаментального поглощения. Расчет проведен с использованием новых выражений для коэффициентов отражения и пропускания для поглощающих сред и экспериментальных зависимостей отражения и пропускания света при нормальном падении для тонких слоев этих полупроводников, полученных в работах [2-5]. В отличие от прежних работ настоящий расчет привел к разумным размерным зависимостям: при $d \rightarrow 0$ величина $n \rightarrow 1$, а при значительных толщинах приближается к значениям n для толстых кристаллов. Аналоги формул Френеля для поглощающих сред, полученных ранее [9], прошли успешную экспериментальную проверку.

© Т. А. Кудыкина, М. П. Лисица, 1997