

Вихор Л.М., Горський П.В.



Вихор Л.М.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна



Горський П.В.

**ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР КОНТАКТУ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ -
МЕТАЛ**

У рамках теорії протікання в моделі андерсонівської сітки випадкових зв'язків розраховується об'ємний опір і термоЕРС перехідного контактного шару "термоелектричний матеріал (ТЕМ)-метал" як напівпровідникового матеріалу, у який дифундували частки металу. Оптимальний дифузійний профіль металевих часток у перехідному шарі визначається з міркувань максимуму фактора потужності. Після цього електричний контактний опір розраховується як за ідеального збирання, так і з урахуванням відмінного від одиниці коефіцієнта збирання металевого комутаційного електрода. За ідеального збирання отримуємо: величина контактної опору створюваних пайкою контактів для найпоширеніших у термоелектриці припоїв не перевищує $9 \cdot 10^{-7}$ Ом·см². Враховуючи коефіцієнт збирання металевого електрода встановлено, що для розглянутих припоїв і ТЕМ електричний контактний опір не перевищує $2.0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см². Основною причиною різкого зниження значення цього опору в рамках існуючих теоретичних підходів є ігнорування факту малості коефіцієнта збирання комутаційного електрода.

Ключові слова: пайка, контактний опір, перехідний шар, теорія протікання, дифузійний профіль, довжина екранування, густина провідних дислокацій, коефіцієнт збирання.

In the framework of percolation theory in the model of the Anderson chart of random links calculated is the bulk resistance and thermoEMF of transient contact layer "thermoelectric material (TEM)-metal" as a semiconductor material with diffused metal particles. Optimal diffusion profile of metal particles in transient layer is determined from considerations of maximum power factor. Following this, the electrical contact resistance is calculated both for a perfect collection and with regard to different from unity collection coefficient of metal connecting electrode. With a perfect collection it turns out that the value of contact resistance of soldered contacts for the most common solders in thermoelectricity does not exceed $9 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm². With regard to collection coefficient of metal electrode it turns out that for the considered solders and TEM the electrical contact resistance does not exceed $2.0 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm². The main reason for a drastic reduction of this resistance value in the framework of existing theoretical approaches is neglecting the fact of smallness of connecting electrode collection coefficient.

Key words: contact, soldering, contact resistance, transient layer, percolation theory, diffusion profile, screening length, density of conducting dislocations, collection coefficient

Вступ

Теплові й електричні контактні опори є значущими параметрами термоелектричних обладнань, що кардинально впливають на їх кінцеві характеристики, такі як потужність, що

генерується, ККД і т.п. У той же час у теорії термоелектрики на сьогодні немає підходів, які б давали можливість вірогідно оцінити ці опори, а експериментальні методи їх вимірювання досить часто страждають від надмірних похибок. Ця обставина змушує конструкторів термоелектричних приладів і обладнань «призначати» певні «приблизні» значення цих опорів з тих міркувань, щоб прогнозовані вихідні параметри обладнання відносно задовільно узгоджувалися із спостережуваними у досліді.

У рамках наявних теоретичних підходів [1,2] електричні контактні опори переважно розглянуті як «емісійні», часто отримуються різко заниженими в порівнянні із цими «приблизними» або «експериментальними» значеннями. Звичайно, в підсумку ці опори розраховуються за досить простою формулою

$$\rho_c = \rho_b d, \quad (1)$$

де ρ_b – об'ємний опір перехідного шару, d – його товщина. Однак ця формула вірна тільки в тому випадку, якщо комутаційний електрод ідеально збирає носії заряду, тобто вся його площа є активною. Насправді це далеко не завжди так, тому формула (1) має бути модифікована, тобто записана у вигляді

$$\rho_c = \frac{\rho_b d}{K_c} \quad (2)$$

У цій формулі K_c – коефіцієнт збирання носіїв заряду, який, як стане видно з подальшого розгляду, суттєво менший за одиницю.

Таким чином, метою статті є оцінка контактної опору ТЕМ-метал як без урахування, так і з урахуванням коефіцієнта збирання.

Аналіз фізичної моделі перехідного шару

Фізична модель перехідного шару зображена на рис.1.

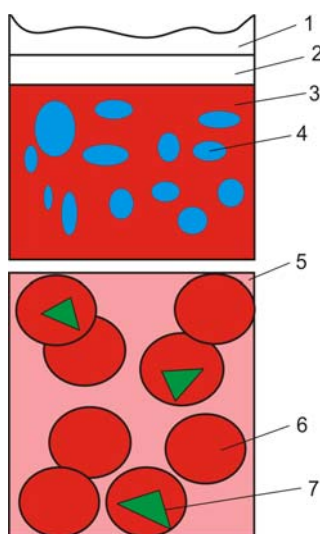


Рис.1. Фізична модель перехідного шару: 1 – комутаційний електрод; 2 – бар'єрний шар, 3 – ТЕМ; 4 – частки металу, що продифундували; 5 – площина границі розділу; 6 – сфера Дебая; 7 – провідна дислокація, перпендикулярна до границі розділу.

Ця модель враховує дифузію часток металу в ТЕМ, причому нижня частина малюнка служить для пояснення фізичного змісту коефіцієнта збирання (див. нижче). Питомий електричний опір частинок будемо вважати рівним питомому електричному опору металу. Таким чином, перехідний шар можна розглядати як ТЕМ з розподіленими по глибині частками металу. Коефіцієнт збирання K_c визначається можливістю досягнення комутаційного електрода носіями заряду внаслідок їх руху по провідних дислокаціях, перпендикулярних до границі розділу. Але внаслідок екранування електростатичного притягання між дислокацією й носіями заряду на неї можуть потрапити тільки носії, що перебувають на відстані, яка не перевищує радіуса екранування Дебая від дислокаційної лінії. Таким чином, якщо в кожній сфері Дебая в межах площі комутаційного електрода перебуває одна або більше дислокацій, збирання є ідеальним. Рисунок же відповідає неідеальному збиранню, тобто випадку $K_c < 1$. Внаслідок цього ми спочатку визначимо контактний опір за $K_c = 1$, а потім скорегуємо його на підставі результатів розрахунків K_c .

Розрахунки контактної опору при ідеальному збиранні

Для розрахунків контактної опору необхідно спочатку визначити питомий опір перехідного шару. Для цього нам знадобиться співвідношення, що визначає розподіл часток металу по глибині шару. Строго знайти його можна тільки з рівняння дифузії, однак записати, і тим більше, розв'язати це рівняння для реального процесу створення контакту, наприклад, методом пайки, досить складно. Тому ми скористаємося спрощеним модельним підходом і запишемо розподіл $p(x)$ відносної об'ємної частки часток металу в перехідному шарі у такому вигляді:

$$p(x) = 1 - (x/d)^\delta \quad (3)$$

«Параметр форми» δ характеризує «розмитість» перехідного шару. Значення $\delta = 0$ відповідає відсутності перехідного шару, тобто ідеальному плоскому контакту ТЕМ-метал з різкою границею, а значення $\delta \rightarrow \infty$ відповідає повному заміщенню перехідного шару металом. Значення $\delta = 1$ відповідає випадку стаціонарної дифузії металу в ТЕМ за постійного коефіцієнта дифузії.

Із цим розподілом об'ємні кінетичні коефіцієнти перехідного шару, а саме електропровідність σ , теплопровідність κ і термо-ЕРС α у рамках теорії протікання [3,4] можуть бути визначені так:

$$\left(\frac{\sigma}{\kappa} \right) / \left(\frac{\sigma_M}{\kappa_M} \right) = \int_0^1 0.25 (R - 3p^\delta - n_{\sigma,\kappa} + 3n_{\sigma,\kappa} p^\delta + 2) dp, \quad (4)$$

$$\alpha = \int_0^1 \frac{(1-p^\delta) \sigma_M \alpha_M (2\sigma + \sigma_{TE}) (2\kappa + \kappa_{TE}) + p^\delta \sigma_{TE} \alpha_{TE} (2\sigma + \sigma_M) (2\kappa + \kappa_M)}{(1-p^\delta) \sigma_M (2\sigma + \sigma_{TE}) (2\kappa + \kappa_{TE}) + p^\delta \sigma_{TE} (2\sigma + \sigma_M) (2\kappa + \kappa_M)} dp \quad (5)$$

де:

$$R = \sqrt{9n_{\sigma,\kappa}^2 p^{2\delta} - 6n_{\sigma,\kappa}^2 p^\delta + n_{\sigma,\kappa}^2 - 18n_{\sigma,\kappa} p^{2\delta} + 18n_{\sigma,\kappa} p^\delta + 4n_{\sigma,\kappa} + 9p^{2\delta} - 12p^\delta + 4}. \quad (6)$$

У формулах (4) – (6) $\sigma_M, \sigma_{TE}, \kappa_M, \kappa_{TE}, \alpha_M, \alpha_{TE}$ – електропровідності, теплопровідності й термоЕРС металу й термоелектричного матеріалу відповідно, $n_\sigma = \sigma_{TE} / \sigma_M$, $n_\kappa = \kappa_{TE} / \kappa_M$.

Аналіз показує, що для заданих параметрів ТЕМ і металу є таке значення δ_0 «параметра форми» дифузійного профілю, за якого досягається максимум фактора потужності $P = \alpha^2 \sigma$. Максимум термоелектричної добротності при цьому може й не досягатися тому, що відношення електропровідності до теплопровідності слабо залежить від δ , а величина термоЕРС зі зростанням δ спадає, оскільки заміщення напівпровідника металом має її знижувати. Тому питомий опір «оптимізованого за фактором потужності» контактного шару дорівнює

$$\rho_{b0} = \left[\sigma_M \int_0^1 0.25 (R_0 - 3p^{\delta_0} - n_\sigma + 3n_\sigma p^{\delta_0} + 2) dp \right]^{-1}, \quad (7)$$

де:

$$R_0 = \sqrt{9n_\sigma^2 p^{2\delta_0} - 6n_\sigma^2 p^{\delta_0} + n_\sigma^2 - 18n_\sigma p^{2\delta_0} + 18n_\sigma p^{\delta_0} + 4n_\sigma + 9p^{2\delta_0} - 12p^{\delta_0} + 4}. \quad (8)$$

Отже, за ідеального збирання контактний опір дорівнює $\rho_{b0}d$.

Корегування контактної опору з урахуванням коефіцієнта збирання

Відповідно до нинішніх теоретичних уявлень [5,6] коефіцієнт збирання визначається формулою

$$K_c = \pi L_D^2 N_D. \quad (9)$$

У цій формулі L_D – Дебаївська довжина екранування електричного потенціалу, N_D – густина провідних дислокацій, перпендикулярних до границі розділу. Ця формула для коефіцієнта збирання має простий фізичний зміст, а саме: коефіцієнт збирання є ні чим іншим, як усереднена по площі електрода кількість провідних дислокацій, перпендикулярних до границі розділу, які при цьому потрапляють у Дебаївську сферу екранування електричного потенціалу, що цілком відповідає проаналізованій вище фізичній моделі. З розв'язку рівняння Пуассона для системи основних носіїв заряду в ТЕМ у лінійному наближенні за шуканим потенціалом із урахуванням ступеня виродження впливає такий вираз для L_D :

$$L_D^2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 h^3}{8\pi \sqrt{2kT} e^2 m^{*3/2}} \left[\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} \exp(x - \eta)}{\exp(x - \eta) + 1} dx \right]^{-1}. \quad (10)$$

Параметр η , що характеризує хімічний потенціал системи вільних носіїв заряду, визначається з рівняння

$$n_0 = \frac{8\pi \sqrt{2} (m^* kT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{\exp(x - \eta) + 1} dx. \quad (11)$$

У формулах (10) – (11) ε – діелектрична проникність ТЕМ, T – абсолютна температура, n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду в ТЕМ, m^* – ефективна маса густини станів, інші позначення загальноприйняті.

Розрахунки значення контактної опору

Застосуємо отримані загальні результати до оціночних розрахунків електричного опору контакту ТЕМ-метал, створеного методом пайки. Візьмемо до уваги ту обставину, що в наш час пайка для створення контактів при виробництві термоелектричних модулів здійснюється такими припоями, як евтектичні сплави вісмуту з оловом (температура плавлення 135°C) або свинцю з оловом (181°C), а також чистим оловом (230°C) або оловом з невеликим додаванням срібла (217°C) або сурми (240°C). Визначимо очікувані електричні опори контактів, отриманих під час пайки цими припоями. При цьому не будемо враховувати впливи антидифузійного підшару. Необхідні для розрахунків параметри припоїв, а саме електропровідність, теплопровідність і термоЕРС також будемо визначати в рамках теорії протікання, виходячи з їх складу й відомих параметрів елементів, що входять у них. Це ми змушені робити, оскільки достовірні значення всіх кінетичних коефіцієнтів припоїв невідомі.

Графіки залежностей фактора потужності від параметра форми дифузійного профілю й оптимальні дифузійні профілі перехідних шарів для різних пар ТЕМ-припой з урахуванням параметрів ТЕМ [7] і розрахованих параметрів припоїв зображені на рис.2-6.

Очікувані значення контактних опорів для зазначених контактних пар за товщин «оптимізованих шарів», що дорівнюють 25 мкм, наведено в табл.1.

Таблиця 1

Очікувані значення контактних опорів

Контактна пара	Контактний опір в Ом·см ²	
	При ідеальному збиранні	При коефіцієнті збирання меншому за 1
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3.Sn$	$(2.70-4.63) \cdot 10^{-7}$	$8.45 \cdot 10^{-5} - 1.45 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}.Sn$	$3.64 \cdot 10^{-7}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3.Sn-Pb$	$(3.26-4.48) \cdot 10^{-7}$	$(1.02-1.40) \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}.Sn-Pb$	$(4.58-6.67) \cdot 10^{-7}$	$(5.96-8.69) \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3.Bi-Sn$	$6.53 \cdot 10^{-7}$	$2.04 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}.Bi-Sn$	$9.04 \cdot 10^{-7}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Ag)$	$(2.35-4.81) \cdot 10^{-7}$	$7.33 \cdot 10^{-5} - 1.50 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Ag)$	$(3.53-6.90) \cdot 10^{-7}$	$(4.60-8.99) \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Sb)$	$(2.89-4.70) \cdot 10^{-7}$	$9.02 \cdot 10^{-5} - 1.47 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Sb)$	$(4.43-5.75) \cdot 10^{-7}$	$(5.78-7.49) \cdot 10^{-5}$

Примітки: 1) Для контактних пар, для яких оптимум досягається в деякому інтервалі значень δ , зазначені значення контактних опорів відповідають кінцю цього інтервалу. 2) При розрахунках коефіцієнтів збирання щільність провідних дислокацій, перпендикулярних до границі розділу, вважалася рівною 10^{11}см^{-2} .

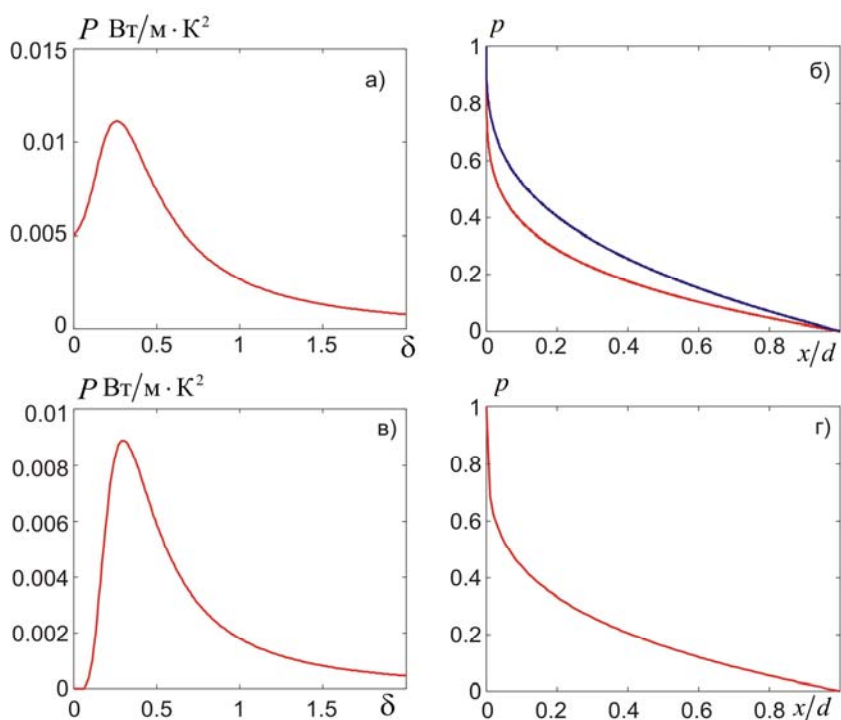


Рис.2.Залежність фактора потужності від параметра форми (а) і оптимальний дифузійний профіль (б) для контактної пари $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3Sn$; в, г – ті ж залежності для контактної пари $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96-sn}$. Дві криві на рис.2б і наступних подібних малюнках означають, що оптимум досягається не при одному значенні δ , а в деякому інтервалі, у якому фактор потужності змінюється повільно.

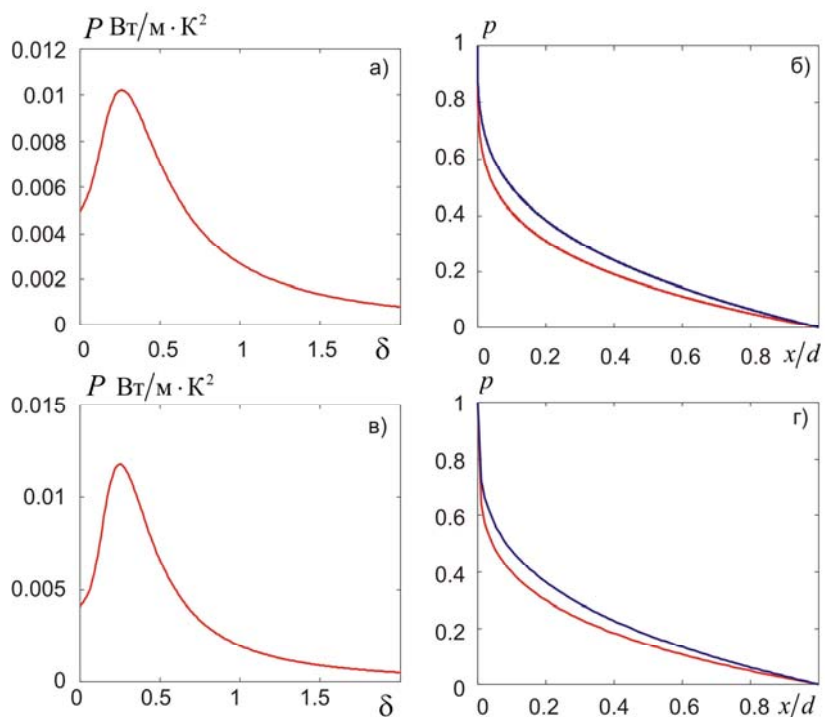


Рис. 3.Ті ж залежності, що на рис.2, але для контактних пар $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-sn-pb$ (а,б) і $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96-sn-pb}$ (в, г).

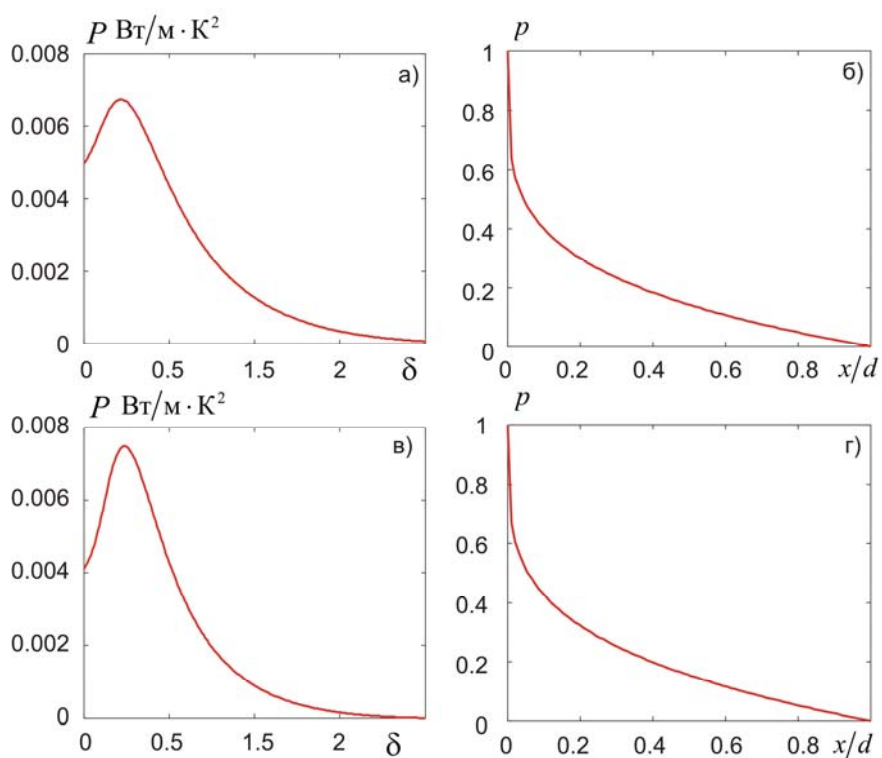


Рис. 4. Ті ж залежності, що на рис. 2, але для контактних пар $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\text{-Bi-Sn}$ (а, б) і $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96}\text{-bi-sn}$ (в, г).

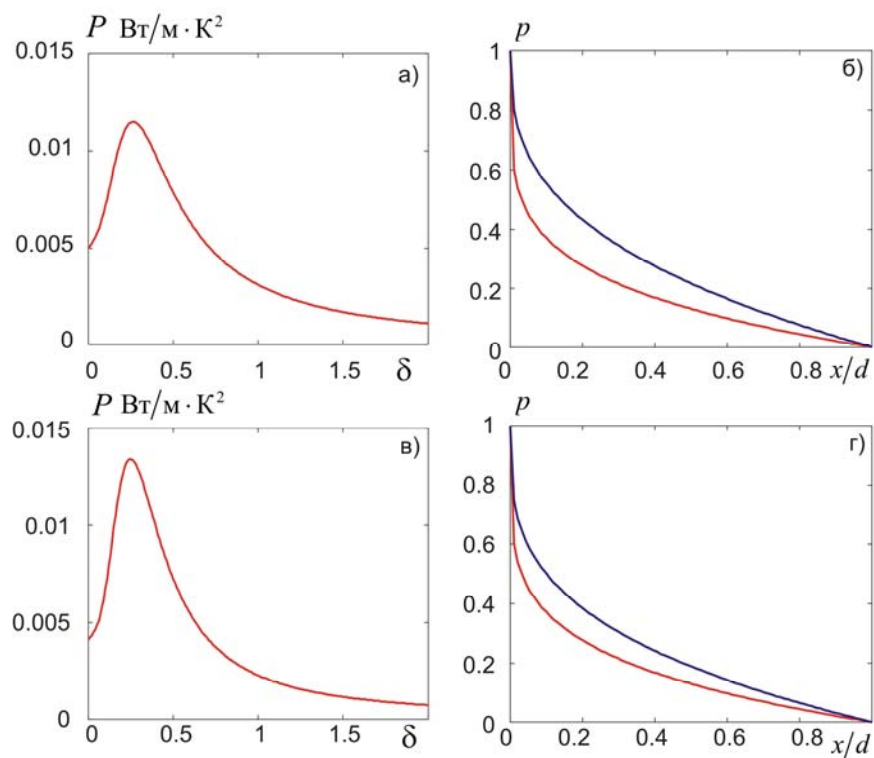


Рис. 5. Ті ж залежності, що на рис. 2, але для контактних пар $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\text{-(Sn+Ag)}$ (а, б) і $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96}\text{-(Sn+Ag)}$ (в, г).

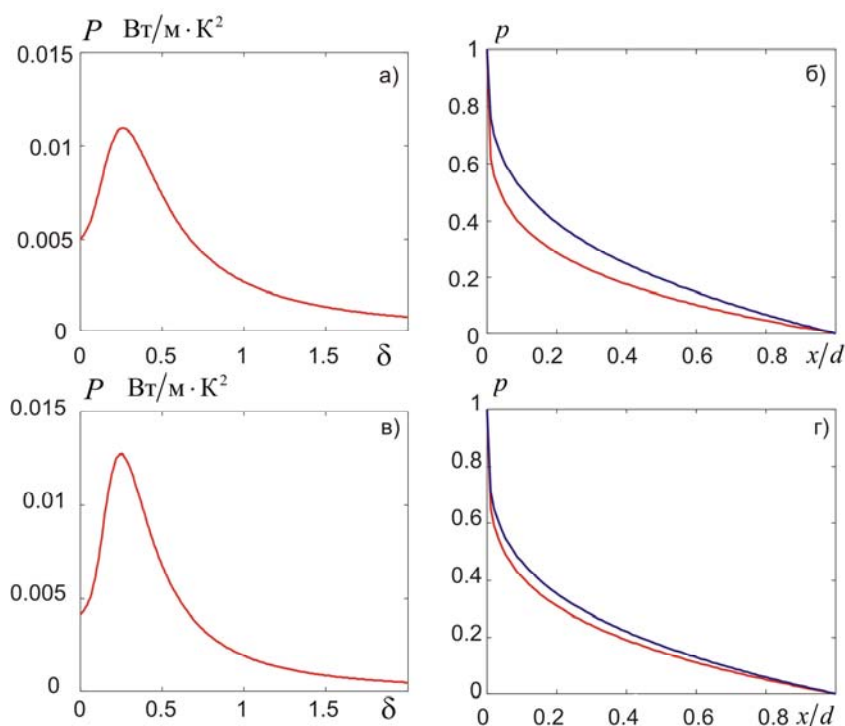


Рис. 6. Ті ж залежності, що на рис. 2, але для контактних пар $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Sb)$ (а, б) і $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Sb)$ (в, г)

Ми бачимо, що отримані оцінки контактного опору за ідеального збирання більш ніж на порядок вищі запропонованих, наприклад, у роботах [1,2]. Тому здається доцільним їх порівняння з деякими експериментальними даними. Наприклад, у роботі [8] показано, що шляхом легування приконтактного шару в матеріалах системи $(Bi,Sb)_2(Se,Te)_3$ донорними домішками йоду або акцепторними домішками срібла можна одержати для матеріалів p і n -типу, електричні контактні опори порядку $2.7 \cdot 10^7$ і $4.5 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ відповідно. Таким чином, у цьому випадку перехідний шар близький до оптимального, а коефіцієнт збирання – до одиниці. З іншого боку, значення контактного опору, отримані з урахуванням відмінності коефіцієнта збирання від одиниці, перебувають приблизно в межах, наведених, наприклад, у роботі [1], де відзначається, що контакти, створювані пайкою, мають опір порядку або менший $10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Опором власне «металевої» частини контактів, тобто пар припой-мідь, у цьому випадку можна знехтувати. Стосовно порівняння отриманих результатів з деякими іншими експериментальними даними відзначимо, що в довіднику [9] для паяних контактів подібних термоелектричних матеріалів з міддю зазначено електричний контактний опір порядку або менший $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. З іншого боку, вимірювання контактного опору «методом пачки» у режимі термоелектричного охолодження [10] показують, що за допомогою вдосконалених процесів створення паяних контактів можна знизити цей опір за 300 К до рівня $1.3 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для Bi_2Te_3 p -типу й $1.12 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для Bi_2Te_3 n -типу, що є близьким до розрахованого нами «ідеального» контактного опору пари $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-Bi-Sn$, що відповідає $K_c = 1$.

Висновки

1. Основною причиною різкої розбіжності теоретичних і спостережуваних значень електричного опору контактів ТЕМ – метал, створюваних за допомогою пайки, є ігнорування факту малості коефіцієнта збирання носіїв заряду металевим електродом.

2. Якби коефіцієнт збирання носіїв заряду дорівнює 1, то електричний опір контакту ТЕМ – метал, створеного методом пайки, при застосуванні найпоширеніших припоїв становив би $(2.35-9.04) \cdot 10^{-7}$ Ом·см².
3. З урахуванням малості коефіцієнта збирання верхнє оціночне значення зазначеного контактного опору паяного контакту становить $2.04 \cdot 10^{-4}$ Ом·см².

Подяка Автори вдячні акад. Анатичуку Л.І. за постановку завдання й корисне конструктивне обговорення результатів роботи, що сприяло поліпшенню її якості.

Література

1. Da Silva L.W., Kaviani M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. // Int. Journ of Heat and Mass Transfer. – 2004, vol.478 – P.2417-2435.
2. Anatyshuk L.I., Dugaev V.K., Litvinov V.I., Volkov V.L. Contact resistance between metal and thermoelectric material. // Journal of Thermoelectricity. – 1994, No1. – P.70-77.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. – М. – Мир. – 1982. – 592с.
4. Снарский А.А. О законе Видемана-Франца в термоэлектрических композитах. / А.А. Снарський, М.И. Женировский, И.В. Безсуднов // Термоэлектричество. – 2006, №3. – С.59-65.
5. Влияние микроволнового облучения на сопротивление омических контактов $Au-TiB_x-Ge-Au-n-n^+-n^{++}-GaAs(InP)$. / А.В. Саченко, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец // ФТП – 2012, т.46, вып.4, С.558-561.
6. Бланк Т.В. Протекание тока по металлическим шунтам в омических контактах к широкозонным полупроводникам $A^{III}B^V$. / Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, Е.А. Попов // ФТП – 2009, т.43, вып.9. – С.1204-1209.
7. Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Dauscher A., Lenoir B., Sherrer H. Influence of the purity and perfection of Czochralski-grown single crystals of bismuth and antimony chalcogenides solid solution on their thermoelectric properties. – Proc. of 5th European Workshop on Thermoelectrics. Pardubice, Czech Republic, 1999. – P.175-178.
8. Taylor P.J., Maddux J.R., Meissner G., Venkatasubramanian R., Bulman G., Piers J., Gupta R., Biershenk J., Caylor C., D'Angelo J. and Ren Zh. Controlled improvement in specific contact resistivity for thermoelectric materials by ion implantation.// Appl. Phys. Let. – 2013, vol. 103. – 043902. – Pp.1-4.
9. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – К. – Наукова думка. – 1979. – 764 с.
10. Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi_2Te_3 based thermoelectric devices. J. El. Mat., Oct.2013, doi 10.1007/s11664-013-2806-6.

Надійшла до редакції 27.04.2015