



Вихор Л.Н.

Вихор Л.Н., Горский П.В.

Институт термоэлектричества НАН
и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58000, Украина



Горский П.В.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ
КОНТАКТА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ
МАТЕРИАЛ-МЕТАЛЛ**

В рамках теории протекания в модели андерсоновской сетки случайных связей рассчитывается объемное сопротивление и термоЭДС переходного контактного слоя "термоэлектрический материал (ТЭМ)-металл", как полупроводникового материала, в который диффундировали частицы металла. Оптимальный диффузионный профиль металлических частиц в переходном слое определяется из соображений максимума фактора мощности. После этого электрическое контактное сопротивление рассчитывается как при идеальном собирании, так и с учетом отличного от единицы коэффициента собирания металлического коммутационного электрода. При идеальном собирании величина контактного сопротивления контактов, создаваемых пайкой, для наиболее распространенных в термоэлектричестве припоев не превышает $9 \cdot 10^{-7}$ Ом·см². С учетом коэффициента собирания металлического электрода для рассмотренных припоев и ТЭМ электрическое контактное сопротивление не более $2.0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см². Основной причиной резкого занижения значения этого сопротивления в рамках существующих теоретических подходов является игнорирование факта малости коэффициента собирания коммутационного электрода.

Ключевые слова: контакт, пайка, контактное сопротивление, переходной слой, теория протекания, диффузионный профиль, длина экранирования, плотность проводящих дислокаций, коэффициент собирания.

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 $9 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 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 $2.0 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 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

Введение

Тепловые и электрические контактные сопротивления являются существенными параметрами термоэлектрических устройств, кардинально влияющими на их конечные характеристики, такие как генерируемая мощность, КПД и т.п. В то же время в теории термоэлектричества в настоящее время не существует подходов, которые бы позволяли достоверно оценить эти сопротивления, а экспериментальные методы их измерения весьма часто страдают чрезмерной погрешностью. Это обстоятельство вынуждает конструкторов термоэлектрических приборов и устройств «назначать» некие «прикидочные» значения этих сопротивлений с тем расчетом, чтобы прогнозируемые выходные параметры устройств удовлетворительно согласовывались с наблюдаемыми на опыте.

В рамках существующих теоретических подходов [1, 2] электрические контактные сопротивления, преимущественно рассматриваемые как «эмиссионные», часто получаются резко заниженными по сравнению с этими «прикидочными» или «экспериментальными» значениями. Обычно эти сопротивления рассчитываются по весьма простой формуле:

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

где ρ_b – объемное сопротивление переходного слоя, d – его толщина. Однако эта формула верна только в том случае, если коммутационный электрод идеально собирает носители заряда, т.е. вся его площадь является активной. На самом деле это далеко не всегда так, поэтому формула (1) должна быть модифицирована, т.е. записана в виде:

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

В этой формуле K_c – коэффициент собирания носителей заряда, который, как станет видно из дальнейшего рассмотрения, существенно меньше единицы. Таким образом, целью настоящей статьи является оценка контактного сопротивления ТЭМ-металл как без учета, так и с учетом коэффициента собирания.

Анализ физической модели переходного слоя

Физическая модель переходного слоя изображена на рис. 1. Эта модель учитывает диффузию частиц металла в ТЭМ, причем нижняя часть рисунка служит для пояснения физического смысла коэффициента собирания (см. ниже). Удельное электрическое сопротивление частиц будем считать равным удельному электрическому сопротивлению металла. Таким образом, переходной слой можно рассматривать как ТЭМ с распределенными по глубине частицами металла. Коэффициент собирания K_c определяется возможностью достижения коммутационного электрода носителями заряда вследствие их движения по проводящим дислокациям, перпендикулярным границе раздела. Но вследствие экранировки электростатического притяжения между дислокацией и носителями заряда на нее могут попасть только носители, находящиеся на расстоянии от дислокационной линии, не превышающем радиуса экранирования Дебая. Таким образом, если в каждой дебаевской сфере в пределах площади коммутационного электрода находится одна или более дислокаций, собирание является идеальным. Рисунок же соответствует неидеальному собиранию, т.е. случаю $K_c < 1$. Вследствие этого мы вначале определим контактное сопротивление при $K_c = 1$, а затем откорректируем его на основании результатов расчета K_c .

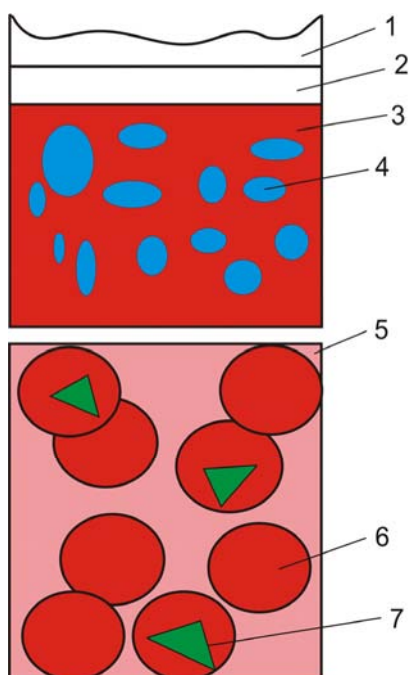


Рис. 1. Физическая модель переходного слоя: 1 – коммутационный электрод; 2 – барьерный слой, 3 – ТЭМ; 4 – продиффундировавшие частицы металла; 5 – плоскость границы раздела; 6 – сфера Дебая; 7 – проводящая дислокация, перпендикулярная границе раздела.

Расчет контактного сопротивления при идеальном собирании

Для расчета контактного сопротивления необходимо вначале определить удельное сопротивление переходного слоя. Для этого нам понадобится соотношение, определяющее распределение частиц металла по глубине слоя. Строго найти его можно только из уравнения диффузии, однако записать, и тем более, решить это уравнение для реального процесса создания контакта, например, методом пайки весьма сложно. Поэтому мы воспользуемся упрощенным модельным подходом и запишем распределение $p(x)$ относительной объемной доли частиц металла в переходном слое в следующем виде:

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

«Параметр формы» δ характеризует «размытость» переходного слоя. Значение $\delta = 0$ отвечает отсутствию переходного слоя, т.е. идеальному плоскому контакту ТЭМ-металл с резкой границей, а значение $\delta \rightarrow \infty$ полному замещению переходного слоя металлом. Значение $\delta = 1$ соответствует случаю стационарной диффузии металла в ТЭМ при постоянном коэффициенте диффузии.

С этим распределением объемные кинетические коэффициенты переходного слоя, а именно электропроводность σ , теплопроводность κ и термоЭДС α в рамках теории протекания [3, 4] могут быть определены как:

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

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

где:

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

В формулах (4) – (6) $\sigma_M, \sigma_{TE}, \kappa_M, \kappa_{TE}, \alpha_M, \alpha_{TE}$ – электропроводности, теплопроводности и термоЭДС металла и термоэлектрического материала соответственно, $n_\sigma = \sigma_{TE}/\sigma_M$, $n_\kappa = \kappa_{TE}/\kappa_M$.

Анализ показывает, что для заданных параметров ТЭМ и металла существует такое значение δ_0 «параметра формы» диффузионного профиля, при котором достигается максимум фактора мощности $P = \alpha^2 \sigma$. Максимум термоэлектрической добротности при этом может и не достигаться, т.к. отношение электропроводности к теплопроводности слабо зависит от δ , а величина термоЭДС с возрастанием δ убывает, поскольку замещение полупроводника металлом должно ее снижать. Поэтому удельное сопротивление «оптимизированного по фактору мощности» контактного слоя равно:

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

где:

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

Следовательно, при идеальном собирании контактное сопротивление равно $\rho_{b0}d$.

Корректировка контактного сопротивления с учетом коэффициента собирания

Согласно сложившимся теоретическим представлениям [5,6] коэффициент собирания определяется по формуле:

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

В этой формуле L_D – Дебаевская длина экранирования электрического потенциала, N_D – плотность проводящих дислокаций, перпендикулярных границе раздела. Эта формула для коэффициента собирания имеет простой физический смысл. А именно, коэффициент собирания является ничем иным, как усредненным по площади электрода количеством проводящих дислокаций, перпендикулярных границе раздела и при этом попадающих в Дебаевскую сферу экранирования электрического потенциала, что вполне соответствует проанализированной выше физической модели. Из решения уравнения Пуассона для системы основных носителей заряда в ТЭМ в линейном по искомому потенциалу приближении с учетом степени вырождения следует такое выражение для L_D :

$$L_D^2 = \frac{\epsilon \epsilon_0 h^3}{8\pi \sqrt{2kT} e^2 m^{*3/2}} \left[\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} \exp(x-\eta)}{\exp(x-\eta)+1} dx \right]^{-1}. \quad (10)$$

Параметр η , характеризующий химический потенциал системы свободных носителей заряда, определяется из уравнения:

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

В формулах (10) – (11) ϵ – диэлектрическая проницаемость ТЭМ, T – абсолютная температура, n_0 – объемная концентрация носителей заряда в ТЭМ, m^* – эффективная масса плотности состояний, прочие обозначения общеприняты.

Расчет значения контактного сопротивления

Применим полученные общие результаты к оценочному расчету электрического сопротивления контакта ТЭМ-металл, созданного методом пайки. Примем во внимание то обстоятельство, что в настоящее время пайка для создания контактов при производстве термоэлектрических модулей осуществляется такими припоями, как эвтектические сплавы висмута с оловом (температура плавления 135 °С) либо свинца с оловом (181 °С), а также чистым оловом (230 °С), либо оловом с небольшими добавками серебра (217 °С) или сурьмы (240 °С). Определим ожидаемые электрические сопротивления контактов, полученных при пайке этими припоями. При этом не будем учитывать влияния антидиффузионного подслоя. Необходимые для расчетов параметры припоев, а именно электропроводность, теплопроводность и термоЭДС также будем определять в рамках теории протекания, исходя из их состава и известных параметров входящих в них элементов. Это мы вынуждены делать, поскольку достоверные значения всех кинетических коэффициентов припоев неизвестны.

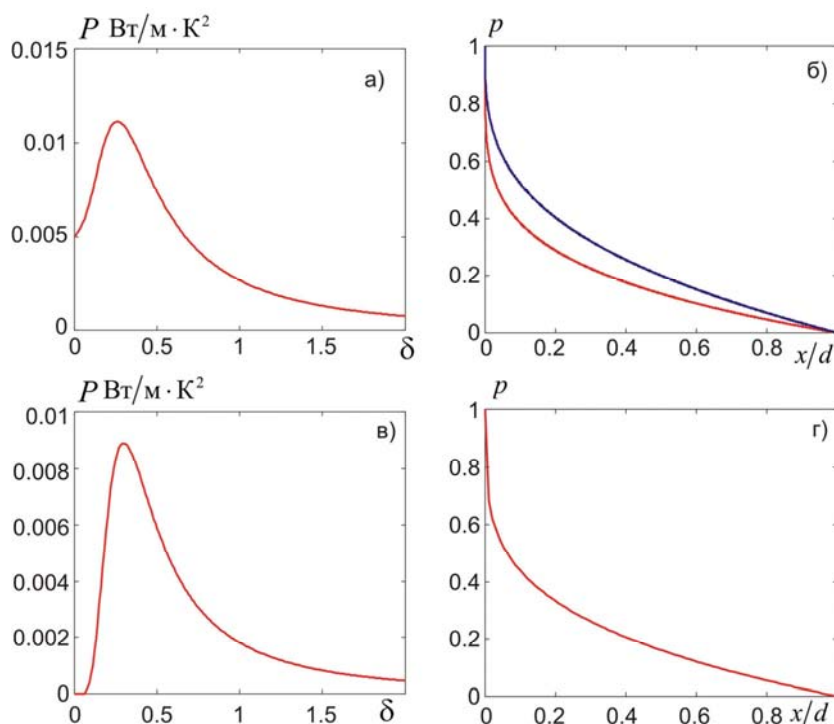


Рис. 2. Зависимость фактора мощности от параметра формы (а) и оптимальный диффузионный профиль (б) для контактной пары $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-Sn$; в, г – те же зависимости для контактной пары $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-Sn$. Две кривые на рис. 2, б и последующих подобных рисунках означают, что оптимум достигается не при одном значении δ , а в некотором интервале, в котором фактор мощности изменяется медленно.

Графики зависимостей фактора мощности от параметра формы диффузионного профиля и оптимальные диффузионные профили переходных слоев для различных пар ТЭМ-припой с учетом параметров ТЭМ [7] и рассчитанных параметров припоев изображены на рис. 2-6.

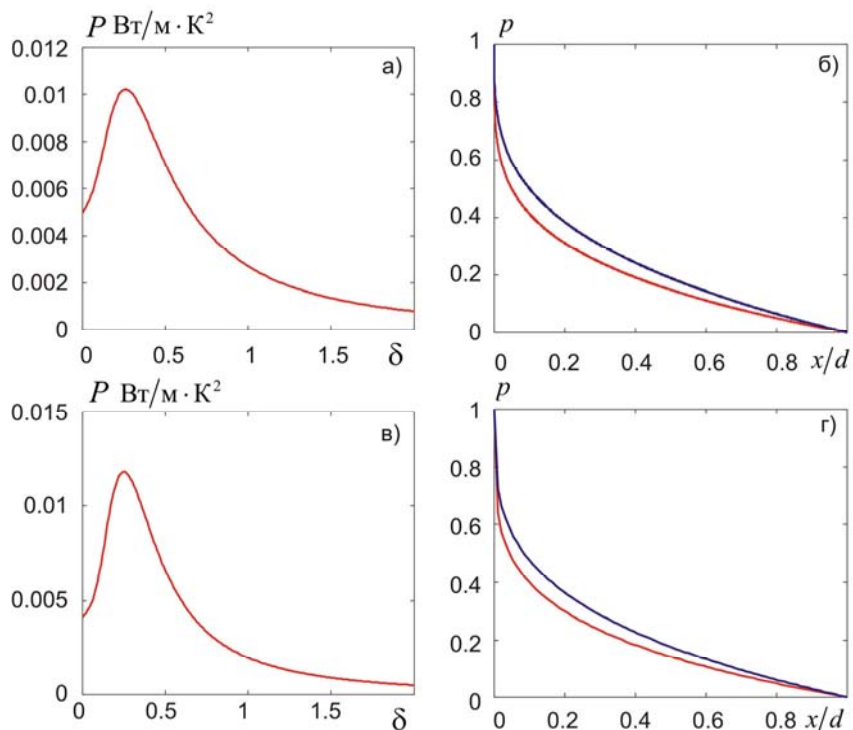


Рис. 3. Те же зависимости, что и на рис. 2, но для контактных пар $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-Sn-Pb$ (а, б) и $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-Sn-Pb$ (в, г).

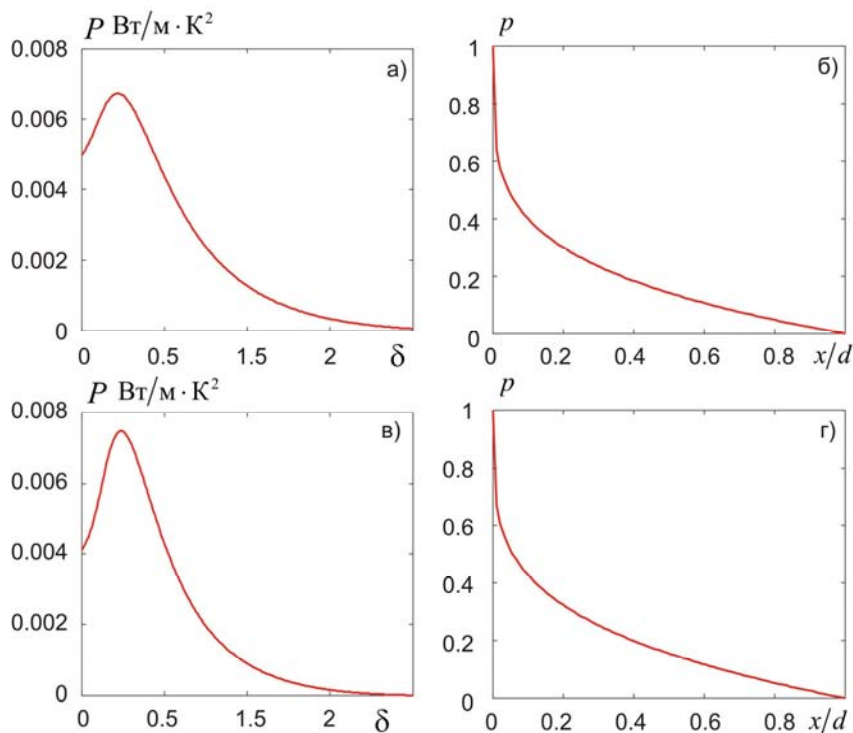


Рис. 4. Те же зависимости, что и на рис. 2, но для контактных пар $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-Bi-Sn$ (а, б) и $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-Bi-Sn$ (в, г).

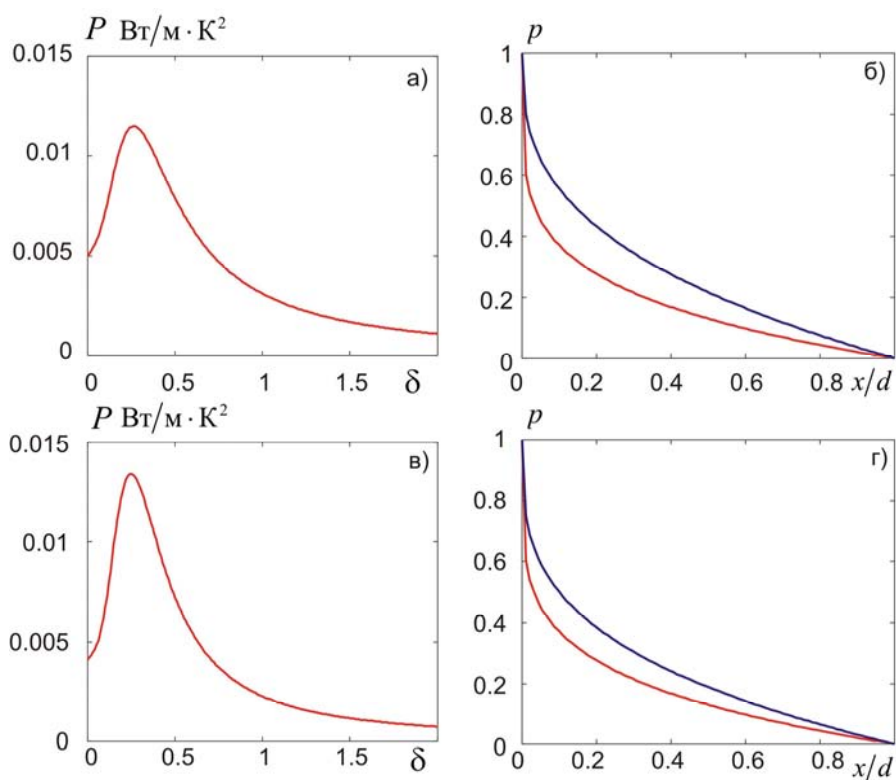


Рис. 5. Те же зависимости, что и на рис. 2, но для контактных пар $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Ag)$ (а, б) и $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Ag)$ (в, г).

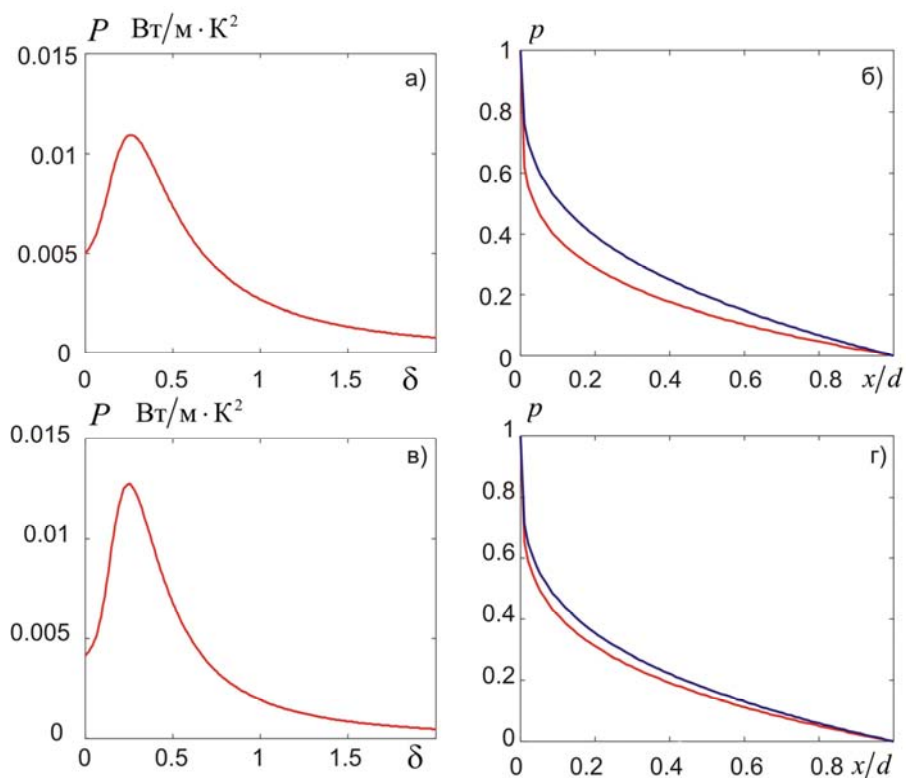


Рис. 6. Те же зависимости, что и на рис. 2, но для контактных пар $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Sb)$ (а, б) и $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Sb)$ (в, г).

Ожидаемые значения контактных сопротивлений для указанных контактных пар при толщинах «оптимизированных слоев», равных 25мкм, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Ожидаемые значения контактных сопротивлений

Контактная пара	Контактное сопротивление в Ом·см ²	
	При идеальном собирании	При коэффициенте собирания меньше 1
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-Sn$	$(2.70 - 4.63) \cdot 10^{-7}$	$8.45 \cdot 10^{-5} - 1.45 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-Sn$	$3.64 \cdot 10^{-7}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-Sn-Pb$	$(3.26 - 4.48) \cdot 10^{-7}$	$(1.02 - 1.40) \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-Sn-Pb$	$(4.58 - 6.67) \cdot 10^{-7}$	$(5.96 - 8.69) \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-Bi-Sn$	$6.53 \cdot 10^{-7}$	$2.04 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-Bi-Sn$	$9.04 \cdot 10^{-7}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Ag)$	$(2.35 - 4.81) \cdot 10^{-7}$	$7.33 \cdot 10^{-5} - 1.50 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Ag)$	$(3.53 - 6.90) \cdot 10^{-7}$	$(4.60 - 8.99) \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Sb)$	$(2.89 - 4.70) \cdot 10^{-7}$	$9.02 \cdot 10^{-5} - 1.47 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Sb)$	$(4.43 - 5.75) \cdot 10^{-7}$	$(5.78 - 7.49) \cdot 10^{-5}$

Примечания: 1) Для контактных пар, для которых оптимум достигается в некотором интервале значений δ , указаны значения контактных сопротивлений, соответствующие концам этого интервала. 2) При расчете коэффициентов собирания плотность проводящих дислокаций, перпендикулярных границе раздела, принималась равной 10^{11} см^{-2} .

Мы видим, что полученные оценки контактного сопротивления при идеальном собирании более чем на порядок выше предложенных, например, в работах [1, 2]. Поэтому представляется целесообразным сравнение их с некоторыми экспериментальными данными. Например, в работе [8] показано, что путем легирования приконтактного слоя в материалах

системы $(Bi, Sb)_2(Se, Te)_3$ донорными примесями йода либо акцепторными примесями серебра можно получить для материалов p и n -типа электрические контактные сопротивления порядка $2.7 \cdot 10^{-7}$ и $4.5 \cdot 10^{-7}$ Ом·см² соответственно. Таким образом, в этом случае переходной слой близок к оптимальному, а коэффициент собирания – к единице. С другой стороны значения контактного сопротивления, полученные с учетом отличия коэффициента собирания от единицы находятся приблизительно в пределах, приведенных, например, в работе [1], где отмечается, что контакты, создаваемые пайкой, имеют сопротивления порядка или менее 10^{-4} Ом·см².

Сопротивлением собственно «металлической» части контактов, т.е. пар припой-медь в этом случае можно пренебречь. Касаясь сравнения полученных результатов с некоторыми другими экспериментальными данными, отметим, что в справочнике [9] для паяных контактов подобных термоэлектрических материалов с медью указано электрическое контактное сопротивление порядка или менее 10^{-5} Ом·см². С другой стороны, измерения контактного сопротивления «методом пачки» в режиме термоэлектрического охлаждения [10] показывают, что при помощи усовершенствованных процессов создания паяных контактов можно снизить это сопротивление при 300 К до уровня $1.3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² для Bi_2Te_3 p -типа и $1.12 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² для Bi_2Te_3 n -типа, что близко к рассчитанному нами «идеальному» контактному сопротивлению пары $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}$ - $Bi-Sn$, соответствующему $K_c = 1$.

Выводы

1. Основной причиной резкого расхождения теоретических и наблюдаемых значений электрического сопротивления контактов ТЭМ-металл, создаваемых посредством пайки, является игнорирование факта малости коэффициента собирания носителей заряда металлическим электродом.
2. Если бы коэффициент собирания носителей заряда был равен 1, то электрическое сопротивление контакта ТЭМ-металл, созданного методом пайки при применении наиболее распространенных припоев составляло бы $(2.35 - 9.04) \cdot 10^{-7}$ Ом·см².
3. С учетом малости коэффициента собирания верхнее оценочное значение указанного контактного сопротивления паяного контакта составляет $2.04 \cdot 10^{-4}$ Ом·см².

Авторы признательны акад. Анатычуку Л.И. за постановку задачи и полезное конструктивное обсуждение результатов работы, способствовавшее улучшению ее качества.

Литература

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, No 1. – P. 70-77.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. – М. – Мир. – 1982. – 592 с.
4. Снарский А.А., Женировский М.И., Безсуднов И.В. О законе Видемана-Франца в термоэлектрических композитах // Термоэлектричество. – 2006, №3. – С. 59-65.
5. Саченко А.В., Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Иванов В.Н., Конакова Р.В., Кудрик Я.Я., Матвеева Л.А., Миленин В.В., Новицкий С.В., Шеремет В.Н. Влияние микроволнового облучения на сопротивление омических контактов $Au-TiB_x-Ge-Au-n-n+-n++-GaAs(InP)$ //

- ФТП. – 2012, т. 46, вып. 4. – С. 558-561.
6. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А., Попов Е.А. Протекание тока по металлическим шунтам в омических контактах к широкозонным полупроводникам $A^{III}B^V$. //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. – P. 1-4.
 9. Анатычук 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.

Поступила в редакцию 27.04.2015.