

УДК 537



Горский П. В.

Горский П. В.^{1,2}, докт. физ.-мат. наук

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatyuch@gmail.com;

²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы,
58012, Украина,

**ОЦЕНКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И ТЕПЛООВОГО
КОНТАКТНЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ И ТЕРМОЭДС
ПЕРЕХОДНОГО КОНТАКТНОГО СЛОЯ
«ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ-МЕТАЛЛ»
НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ КОМПОЗИТОВ**

Теоретически исследованы электрический и тепловой контактные сопротивления, термоЭДС, фактор мощности и термоэлектрическая добротность переходного контактного слоя «термоэлектрический материал-металл», обусловленного диффузией частиц металла в полупроводник без образования новых фаз. Исследование выполнено на основе теории композитов на примере пары «теллурид висмута – никель». Установлено, что термоэлектрические характеристики переходного контактного слоя зависят как от его толщины, так и от режима создания, в качестве основной характеристики которого взята интенсивность диффузии металла в полупроводник. При этом как от толщины, так и от режима создания существенно зависят электрический и тепловой контактные сопротивления, фактор мощности и добротность переходного слоя, в то время, как термоЭДС не зависит от толщины слоя и мало зависит от режима создания. В интервале толщин переходного слоя от 20 до 150 мкм при рассмотренных режимах создания электрическое контактное сопротивление изменяется в интервале от $1.16 \cdot 10^{-5}$ до $4.41 \cdot 10^{-7}$ Ом·см², тепловое контактное сопротивление изменяется в интервале от 0.674 до 0.032 (К·см²)/Вт, термоЭДС – в интервале от 199.5 до 198.5 мкВ/К, фактор мощности – в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1.8 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²), термоэлектрическая добротность – в интервале от $2.35 \cdot 10^{-3}$ до $2.9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Библ. 10, рис. 5.

Ключевые слова: электрическое контактное сопротивление, тепловое контактное сопротивление, термоЭДС, переходный слой, композит, диффузия, интенсивность диффузии.

Введение

Известно, что создание контактов «термоэлектрический материал (ТЭМ) – металл» в процессе изготовления термоэлектрических преобразователей энергии может происходить в основном двумя путями: прямого припаивания контактного металла к полупроводнику и с созданием антидиффузионного слоя из металла, предварительно гальванически осажденного на поверхность ТЭМ. В первом случае припой, который соединяется с ТЭМ, образует новые фазы,

удельное сопротивление, теплопроводность, термоЭДС и толщина слоя которых в основном и определяют термоэлектрические параметры и характеристики переходного слоя [1]. Во втором случае металл антидиффузионного слоя, диффундируя в ТЭМ, в зависимости от технологии и режимов создания, может как образовывать новые фазы с ТЭМ, так и не образовывать их [2 – 5]. Обычно при создании антидиффузионного слоя путем гальванического осаждения с последующим припайванием контактного металла, металл антидиффузионного слоя частично диффундирует в ТЭМ, а припой может проникать в него лишь в результате образования трещин в ТЭМ. При этом металл антидиффузионного слоя не образует новых фаз с ТЭМ [5]. Поэтому для оценки термоэлектрических параметров переходного слоя в этом случае пригодна теория композитов [6]. Такая оценка и является целью данной статьи

Расчет электрического и теплового контактных сопротивлений и термоЭДС переходного контактного слоя «ТЭМ-металл», обусловленных диффузией металла в ТЭМ, и обсуждение полученных результатов

Данный расчет начнем с построения модели распределения частиц металла в ТЭМ. Для этого запишем уравнение одномерной стационарной диффузии при наличии источника:

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} = -Q, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии металла в ТЭМ; n – концентрация атомов металла на глубине x ; Q – интенсивность источника, которым служит слой металла, и которая определяет количество атомов металла, поступающего в единицу времени в единицу объема переходного слоя. При комнатной температуре правомерно считать, что Q равняется нулю или является малой положительной величиной. Но в процессе пайки, как и в результате повышения температуры, Q существенно увеличивается. Если толщина слоя равняется d_0 , то уравнение (1) должно быть решено при краевых условиях $n(0) = n_0$, $n(d_0) = 0$, где n_0 – концентрация атомов в металле. При переходе к безразмерной переменной решение уравнения (1) при указанных предельных условиях будет иметь вид:

$$n(y) = n_0 [1 - (1 - A)y - Ay^2], \quad (2)$$

где безразмерный параметр $A = Qd_0^2 / 2Dn_0$ характеризует режим и условия создания контакта.

Перейдем теперь к расчетам электрического и теплового контактных сопротивлений, термоЭДС, фактора мощности и термоэлектрической добротности переходного контактного слоя. Для этого сначала, используя соотношение (2), определим объемные доли фаз (компонентов), то есть металла v_m и полупроводника v_s в переходном контактном слое:

$$v_m = \int_0^1 \frac{(A_m / \rho_m) [1 - (1 - A)y - Ay^2]}{(A_m / \rho_m) [1 - (1 - A)y - Ay^2] + (A_s / \rho_s) [(1 - A)y + Ay^2]} dy. \quad (3)$$

$$v_s = 1 - v_m$$

В этих соотношениях атомные (молекулярные) массы и плотности металла и ТЭМ соответственно.

Последующие расчеты выполняем с использованием теории композитов в следующем порядке. Электропроводность и теплопроводность переходного слоя находим по формулам:

$$\sigma = 0.25 \left\{ \sigma_s (2 - 3v_m) + \sigma_m (3v_m - 1) + \sqrt{[\sigma_s (2 - 3v_m) + \sigma_m (3v_m - 1)]^2 + 8\sigma_m \sigma_s} \right\}, \quad (4)$$

$$\kappa = 0.25 \left\{ \kappa_s (2 - 3v_m) + \kappa_m (3v_m - 1) + \sqrt{[\kappa_s (2 - 3v_m) + \kappa_m (3v_m - 1)]^2 + 8\kappa_m \kappa_s} \right\}. \quad (5)$$

Электрическое r_c и тепловое r_{ct} контактные сопротивления находим по формулам:

$$r_c = d_0 / \sigma, \quad (6)$$

$$r_{ct} = d_0 / \kappa. \quad (7)$$

ТермоЭДС переходного слоя определим по формуле:

$$\alpha = \frac{\alpha_m \kappa_s v_m + \alpha_s \kappa_m (1 - v_m)}{\kappa_s v_m + \kappa_m (1 - v_m)}. \quad (8)$$

После этого определяем фактор мощности и термоэлектрическую добротность. Результаты расчетов перечисленных характеристик переходного контактного слоя при температуре 300 К в зависимости от A приведены на рис. 1 – 5.

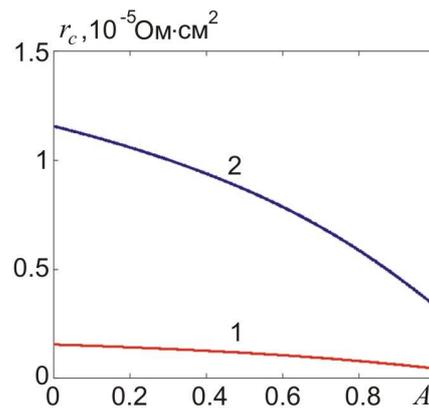


Рис. 1. Зависимость электрического контактного сопротивления при 300 К от параметра A при толщине переходного слоя: 1) 20 мкм; 2) 150 мкм.

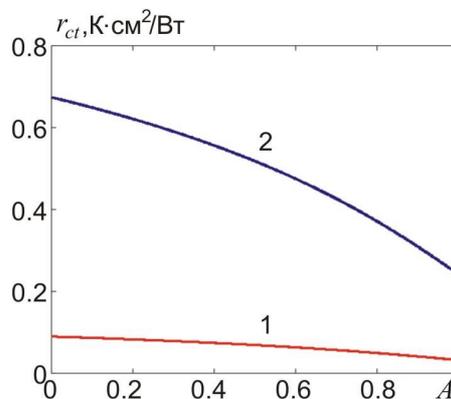
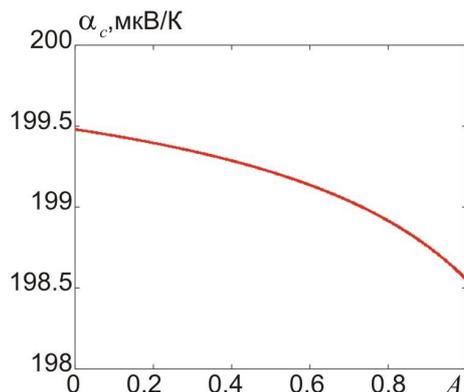
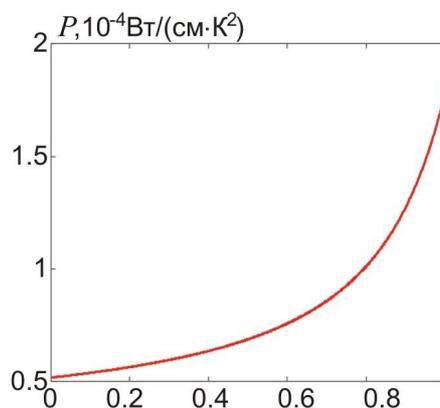
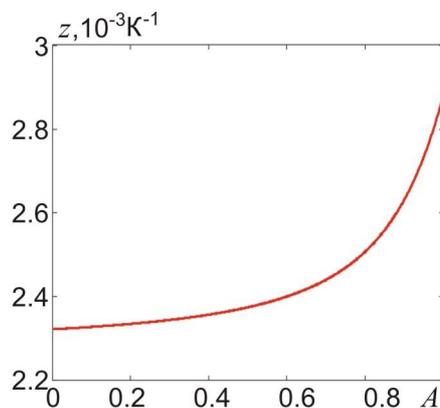


Рис. 2. Зависимость теплового контактного сопротивления при 300 К от параметра A при толщине переходного слоя: 1) 20 мкм; 2) 150 мкм.

Рис. 3. Зависимость термоЭДС переходного слоя при 300 К от параметра A .Рис. 4. Зависимость фактора мощности переходного слоя при 300 К от параметра A .Рис. 5. Зависимость термоэлектрической добротности переходного слоя при 300 К от параметра A .

Поскольку в качестве примера рассматривалась контактная пара «теллурид висмута – никель», то в процессе расчетов использовались такие параметры материалов: $\sigma_s = 800$ См/см, $\sigma_m = 1.667 \cdot 10^5$ См/см, $\kappa_s = 1.4 \cdot 10^{-2}$ Вт/(см·К), $\kappa_m = 9.2$ Вт/(см·К), $A_s = 801$, $A_m = 58$, $\rho_s = 7700$ кг/м³, $\rho_m = 8900$ кг/м³.

Из рис. 1 видно, что при толщине переходного слоя, равной 150 мкм, электрическое контактное сопротивление при возрастании параметра A от 0 до 1 уменьшается от $1.16 \cdot 10^{-5}$ до $3.31 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², а при толщине переходного слоя 20 мкм – от $1.55 \cdot 10^{-6}$ до $4.41 \cdot 10^{-7}$ Ом·см². Такое уменьшение электрического контактного сопротивления происходит потому, что при

возрастании скорости поступления частиц металла в полупроводник электропроводность композита должна возрастать. Также из рис. 2 видно, что при толщине переходного слоя, равной 150 мкм тепловое контактное сопротивление при возрастании параметра A от 0 до 1 уменьшается от 0.674 до 0.24 (К·см²)/Вт, а при толщине переходного слоя 20 мкм – от 0.090 до 0.032 (К·см²)/Вт. Такое уменьшение теплового контактного сопротивления происходит потому, что при возрастании скорости поступления частиц металла в полупроводник теплопроводность композита также должна расти. Из рис. 3 видно, что термоЭДС переходного контактного слоя при возрастании параметра A от 0 до 1 уменьшается от 199.5 до 198.5 мкВ/К. Это происходит потому, что при возрастании скорости поступления частиц металла в полупроводник термоЭДС композита должна уменьшаться. Из рис. 4 видно, что фактор мощности переходного контактного слоя при возрастании параметра A от 0 до 1 возрастает от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1.8 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²), а из рис. 5 видно, что термоэлектрическая добротность переходного контактного слоя при возрастании параметра A от 0 до 1 возрастает от $2.35 \cdot 10^{-3}$ до $2.9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Возрастание фактора мощности происходит благодаря возрастанию электропроводности, а рост термоэлектрической добротности – благодаря тому, что в данном интервале параметра A электропроводность возрастает быстрее теплопроводности. Из характера полученных зависимостей и того факта, что при большой концентрации частиц металла термоЭДС должна существенно уменьшаться, вытекает, что, по крайней мере формально, существует такое значение безразмерного параметра A , при котором фактор мощности и термоэлектрическая добротность переходного слоя достигают максимума. С этой точки зрения такие переходные слои можно было бы считать оптимизированными, но вопрос о достижимости этого значения параметра A в реальном технологическом процессе нуждается в отдельном исследовании. Однако смысл этого параметра можно детализировать. Для этого будем считать, что толщина d_0 переходного контактного слоя определяется диффузией, и, следовательно, в соответствии с результатами решения нестационарного уравнения диффузии для полуограниченной среды [7] $d_0 = 6\sqrt{D\tau}$, где τ – время, в течение которого происходит наиболее интенсивная диффузия металла в полупроводник. Следовательно $A = 18Q\tau/n_0$. Следовательно, если время τ фиксировано, то параметр A тем больше, чем больше скорость поступления частиц металла в полупроводник в процессе стационарной диффузии, и она должна быть достаточно большой, поскольку n_0 – достаточно значительная величина. Для никеля она равняется $9.14 \cdot 10^{22}$ см⁻³ [8].

Касаясь сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными, отметим, что с одной стороны величина электрического контактного сопротивления при 300 К для термоэлектрических модулей высотой около 0.25 мм, отмеченная в работе [9], полученная в улучшенном технологическом процессе, равняется $1.12 \cdot 10^{-6}$ Ом·см². А это лишь в 2.5 раза больше нижнего предела контактного сопротивления, отмеченного в данной статье. С другой стороны при толщине переходного слоя 20 мкм в худшем случае, то есть при $A = 0$, расчетное значение электрического контактного сопротивления составляет $1.55 \cdot 10^{-6}$ Ом·см². А это лишь в 1.38 раза больше значения электрического контактного сопротивления при 300 К, полученного в улучшенном технологическом процессе создания контактов.

В то же время в работах [3], [5], и [10] приводятся и такие значения электрических контактных сопротивлений для термоэлектрических ветвей с антидиффузионным слоем никеля, которые достаточно существенно превышают верхний предел электрического контактного сопротивления, отмеченный в данной статье, то есть $1.16 \cdot 10^{-5}$ Ом·см². Таким образом, мы видим, что существуют достаточно значительные технологические резервы снижения величин электрического и теплового контактных сопротивлений.

Выводы

1. Путем решения одномерного уравнения диффузии найдено стационарное распределение концентрации частиц никеля в теллуриде висмута по глубине переходного слоя.
2. С использованием теории композитов рассчитаны электрическое и тепловое контактные сопротивления, термоЭДС, фактор мощности и добротность переходного контактного слоя в зависимости от интенсивности поступления частиц никеля при стационарной диффузии.
3. Установлено, что при росте интенсивности поступления частиц никеля электрическое и тепловое контактные сопротивления и термоЭДС переходного контактного слоя уменьшаются, а фактор мощности и термоэлектрическая добротность – увеличиваются.
4. В рассмотренном интервале интенсивностей поступления частиц никеля при стационарной диффузии при толщинах переходного слоя 20 – 150 мкм электрическое контактное сопротивление может изменяться в интервале от $1.16 \cdot 10^{-5}$ до $4.41 \cdot 10^{-7}$ Ом·см², тепловое контактное сопротивление – в интервале от 0.674 до 0.032 (К·см²)/Вт, термоЭДС – в интервале от 199.5 до 198.5 мкВ/К, фактор мощности – в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1.8 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²), а термоэлектрическая добротность – в интервале от $2.35 \cdot 10^{-3}$ до $2.9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Интервалы изменения электрического и теплового контактных сопротивлений могут измениться и расшириться с одной стороны из-за наличия потенциальных барьеров между ТЭМ и металлом, которые преодолеваются путем туннелирования или эмиссии, с другой – за счет наличия тонкой пленки окисла на поверхности ТЭМ, но эти факторы в данной статье не рассматриваются.

Литература

1. Алиева Т.Д. Структура и электрические свойства границ раздела кристаллов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ и $Bi_2Te_{2.7}Se_3$ с некоторыми сплавами / Т.Д. Алиева, Б.Ш. Бархалов, Д.Ш. Абдинов // Неорганические материалы. – 1995. – Т.31. – №2. – С. 194 – 198.
2. Chuang C.-H., Lin Y.-C., Lin C.-W. Intermetallic reactions during the solid-liquid interdiffusion bonding of $Bi_2Te_{2.55}Se_{0.45}$ thermoelectric materials with Cu electrodes using a Sn interlayer / C.-H. Chuang, Y.-C. Lin, C.-W. Lin//Metals. – 2016. – Vol.6. – Is.92. – P. 1 – 10. (doi: 103390/met.6040092).
3. Сабо Е.П. Технология халькогенных термоэлементов. Физические основы. Раздел 3. Технология коммутации ветвей термоэлемента. Продолжение. 3.5. Электрохимическая металлизация / Сабо Е.П. // Термоэлектричество. – 2011. – №1. – С.26-35.
4. Kuznetsov G.D. The metallization of the thermoelement branches by ionic sputtering of the nickel and cobalt / G.D. Kuznetsov, Y.G. Polystanskiy, V.A. Evseev // XIV international conference on thermoelectrics. Proceedings. June 27-30, 1995. – St. Petersburg -1995. – P.166 – 167.
5. Бублик В.Т. Изменение структуры приконтактной области термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута при повышенных температурах/ В.Т. Бублик, А.И. Воронин, В.Ф. Пономарев, Н.Ю. Табачкова // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2012. – №2. – С.17-20.
6. Снарский А.А. О законе Видемана-Франца в термоэлектрических композитах / А.А. Снарский, М.И. Женировский, И.В. Безсуднов // Термоэлектричество. – 2006. – №3. – С.59-65.
7. Тихонов А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М.: Наука, 1972. – 736 с.

8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792с.
9. Gupta R.P. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi₂Te₃-based thermoelectric devices / Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. // J. of electron. mat. – 2013. – P. 1-5 (doi: 10.10007/s11664-013-2806-6).
10. Драбкин И.А. Контактные сопротивления в составных термоэлектрических ветвях/ И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин и др.// ФТП. – 2017. – Т.51. – Вып.8. – С. 1038 - 1040.

Поступила в редакцию 12.04.2018

P. V. Gorskiy,^{1,2} Doctor Phys.-math. Science

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, e-mail: anatyach@gmail.com;

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: anatyach@gmail.com

**ESTIMATION OF THE ELECTRICAL AND THERMAL CONTACT
RESISTANCES AND THERMOEMF OF TRANSIENT CONTACT LAYER
“THERMOELECTRIC MATERIAL-METAL” BASED ON THE
THEORY OF COMPOSITES**

The electrical and thermal contact resistances, the thermoEMF, the power factor and the thermoelectric figure of merit of transient contact layer “thermoelectric material-metal” caused by diffusion of metal particles in semiconductor without formation of new phases were theoretically investigated. The research was performed on the basis of the theory of composites by the example of “bismuth telluride-nickel” pair. It was established that the thermoelectric characteristics of transient contact layer depend both on its thickness and on creation mode, the main feature of which is the intensity of metal diffusion in the semiconductor. In so doing, both the thickness and creation mode govern essentially the electrical and thermal contact resistances, the power factor and the quality of transient layer, while the thermoEMF does not depend on the layer thickness and little depends on creation mode. In the thickness range of transient layer from 20 to 150 μm in the considered creation modes the electrical contact resistance varies in the range from $1.16 \cdot 10^{-5}$ to $4.41 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{sm}^2$, the thermal contact resistance varies in the range from 0.674 to 0.032 (K·sm²)/W, the thermoEMF – in the range from 199.5 to 198.5 μV/K, the power factor – in the range from $5 \cdot 10^{-5}$ to $1.8 \cdot 10^{-4} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$, the thermoelectric figure of merit – in the range from $2.35 \cdot 10^{-3}$ to $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Bibl. 10, Fig. 5.

Key words: electrical contact resistance, thermal contact resistance, thermoEMF, transient layer, composite, diffusion, diffusion intensity.

References

1. Alieva T.D., Barkhalov B.Sh., Abdinov D.Sh. (1995). Struktura i elektricheskie svoistva granits razdela kristallov Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ i Bi₂Te_{2,7}Se₃ s nekotorymi splavami [Structure and electrical properties of interfaces of Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ and Bi₂Te_{2,7}Se₃ crystals with some alloys]. Neorgan-

- cheskie materialy – Inorganic Materials, 31(2), 194-198 [in Russian].
2. Chuang C.-H., Lin Y.-C., Lin C.-W. (2016). Intermetallic reactions during the solid-liquid interdiffusion bonding of Bi₂Te_{2.55}Se_{0.45} thermoelectric materials with Cu electrodes using a Sn interlayer. *Metals*, 6(92), 1-10. (doi: 103390/met.6040092).
 3. Sabo E.P. (2011). Technology of chalcogen thermoelements. Physical foundations. Section 3. Technology of connection of thermoelement legs. Continuation. 3.5. Electrochemical metallization. *J. Thermoelectricity*, 1, 26-35.
 4. Kuznetsov G.D., Polystanskiy Y.G., Evseev V.A. (1995). The metallization of the thermoelement branches by ionic sputtering of the nickel and cobalt. Proc. of XIV International Conference on Thermoelectrics (Russia, St.Petersburg, June 27-30, 1995) (pp.166-167).
 5. Bublik V.T., Voronin A.I., Ponomarev V.F., Tabachkova N.Yu. (2012). Izmeneniie struktury prikontaktnoi oblasti termoelektricheskikh materialov na osnove telluride vismута pri povyshennykh temperaturakh [Change in the structure of near-contact area of thermoelectric materials based on bismuth telluride at elevated temperatures] *Izvestiia vysshykh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki - News of Higher Educational Institutions. Electronic Technique Materials*, 2, 17-20 [in Russian].
 6. Snarskiy A.O., Zhenirovskiy M.I., Bezudnov I.V. (2006). On the law of Wiedemann-Franz in thermoelectric composites. *J. Thermoelectricity*, 3, 59-65.
 7. Tikhonov A.N., Samarskii A.A. (1972). *Uravneniia matematicheskoi fiziki* [Equations of Mathematical Physics]. Moscow: Nauka [in Russian].
 8. Kittel Charles. *Vvedeniie v fiziku tverdogo tela* [Introduction to Solid State Physics]. Moscow: Nauka, 1978 [Russian transl].
 9. Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. (2013). Practical contact resistance measurement method for bulk Bi₂Te₃-based thermoelectric devices. *J. of Electron. Mat.*, 1-5 (doi: 10.10007/s11664-013-2806-6).
 10. Drabkin I.A., Osvenskiy V.B., Sorokin A.I. et al. (2017). Kontaknyie soprotivleniia v sostavnykh termoelektricheskikh vetviakh [Contact resistances in composite thermoelectric legs]. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov – Semiconductors*, 51 (8), 1038-1040.

Submitted 12.04.2018