

## КОНТАКТНЫЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ В ВЕТВЯХ ИЗ ХАЛЬКОГЕНИДОВ Bi-Sb

Драбкин И.А.<sup>1</sup>, Ершова Л.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химических проблем микроэлектроники, Москва

<sup>2</sup>ЗАО РМТ, Москва

E-mail: Igor@Ng2449.spb.edu

Хорошо известно, что контактные сопротивления приводят к снижению эффективности модуля по сравнению с термоэлектрическим материалом и к зависимости максимально достижимой на модуле разности температур от высоты ветви. По своей природе сопротивление на контакте может быть связано с наличием как переходного слоя, так и с отличием фактической площади контакта от геометрической [1].

В работе [2,3] показано, что при резке термоэлектрических материалов на основе халькогенидов сурьмы-висмута, независимо от способа резки и типа проводимости, в направлении перпендикулярном плоскостям спайности (001) образуется нарушенный слой, в котором плоскости спайности расположены под различными углами к плоскости реза, в том числе и параллельно этой плоскости. Толщина нарушенного слоя зависит от режима и способа резки и составляет для образцов р-типа при электроэрозионной резке 5-10 мкм. Наибольшая толщина нарушенного слоя до 150 мкм образуется при резке алмазным диском.

Рассмотрим, как влияет появление такого слоя на термоэлектрические свойства термоэлектрического материала. Пусть в ветви термоэлектрического материала длиной  $L$  на обоих концах образуется нарушенный слой толщиной  $\delta$  (рис. 1). Пусть далее термоэлектрический материал имеет термоэдс  $\alpha$ , электропроводность  $\sigma$ , теплопроводность  $\kappa$ , нарушенный слой имеет соответствующие параметры  $\alpha_{\perp}, \sigma_{\perp}, \kappa_{\perp}$ .

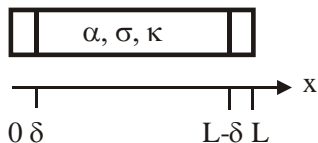


Рис. 1. Схема термоэлектрической ветви с нарушенным слоем.

Если термоэлектрические параметры не зависят от температуры, то эффективность  $Z$  термоэлектрической ветви с нарушенным слоем при идеальном электрическом и тепловом контакте между основным материалом и нарушенным слоем можно приближенно записать как

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \left( 1 + \frac{2\delta}{L-2\delta} \left( \frac{\kappa}{\kappa_{\perp}} - \frac{\sigma}{\sigma_{\perp}} \right) \right), \quad (1)$$

где предполагается что анизотропия термоэдс отсутствует, т.е.  $\alpha_{\perp} = \alpha$ . Из (1) следует, что если коэффициент анизотропии электропроводности и электропроводности совпадают, то несмотря на то, что общее сопротивление ветви растёт, ее эффективность остается прежней, независимо от толщины  $\delta$  нарушенного слоя, хотя сопротивление ветви возрастет в  $1 + \frac{2\delta\sigma}{(L-2\delta)\sigma_{\perp}}$  раз. Если же коэффициенты анизотропии  $\sigma$  и  $\kappa$  отличаются, то для небольших толщин нарушенного слоя  $\delta \leq 0,01 - 0,02$  уменьшение величины  $Z$  будет находиться в пределах точности определения  $Z$ . Модельные расчеты с учетом температурных зависимостей термоэлектрических параметров проводились путем решения уравнения теплопроводности:

$$\nabla(\kappa \nabla T) + \left( \overset{p}{j}, \overset{p}{j} \right) \rho - T \left( \overset{p}{j}, \nabla \alpha \right) = 0 \quad (2)$$

в одномерном приближении, где  $j$  - плотность тока, а  $T$  - температура. Граничные условия были следующие:  $T(0) = 300K$ , а плотность падающего теплового потока  $\overset{p}{Q} = -\kappa \nabla T + \overset{p}{j} \alpha T$  удовлетворяла условию  $\overset{p}{Q}(L) = 0$ , кроме того, температуры и тепловые потоки на границах с нарушенного слоя и основного материала должны быть непрерывны, т.е.  $T(\delta - 0) = T(\delta + 0)$ ,  $T(L - \delta - 0) = T(L - \delta + 0)$ ,  $\overset{p}{Q}(\delta - 0) = \overset{p}{Q}(\delta + 0)$ ,  $\overset{p}{Q}(L - \delta - 0) = \overset{p}{Q}(L - \delta + 0)$ . Электрический и тепловой контакт между нарушенным и слоем и основой предполагался идеальным, а соотношении коэффициентов анизотропии брали в соответствии с данными работ [4,5,6]. Для р-типа считали, что анизотропия термоэдс отсутствует, а  $\frac{\kappa}{\kappa_{\perp}} = \frac{\sigma}{\sigma_{\perp}} = 2$ . В то время как для п-типа считали, что  $\alpha_{\perp} = 0,95\alpha$ ,  $\frac{\kappa}{\kappa_{\perp}} = 2$ , а  $\frac{\sigma}{\sigma_{\perp}} = 4$ . При  $L = 1\text{мм}$  и  $\delta = 0,01\text{мм}$  распределение температур вдоль р-ветви дано на рис. 2.

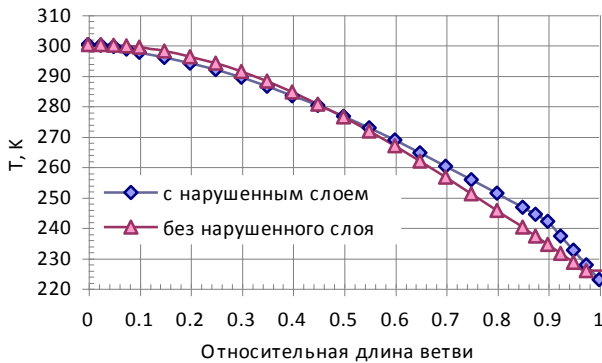


Рис.2. Распределение температур вдоль ветви р-типа с нарушенным слоем и без него

Для сравнения там же приведено распределение температур для случая  $\delta = 0$ . Основные различия в распределении температур наблюдаются вблизи концов ветви.

Зависимости минимально достижимой температуры холодного конца  $T_{cold}$  от длины ветви при характерной для электроэрозионной резке толщине нарушенного слоя (10 мкм) приведены на рис.3.

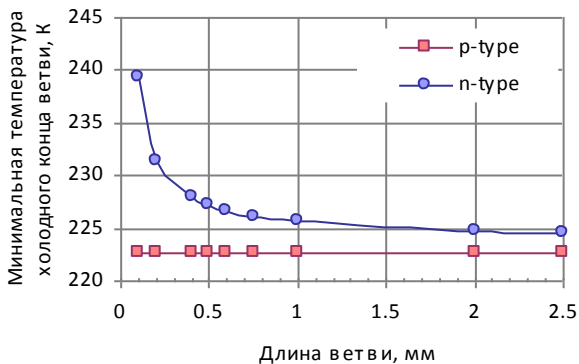


Рис. 3. Зависимости минимальной температуры холодного конца ветви  $T_{cold}$  от длины ветви для ветвей n- и p- типов проводимости.

Видно, что для р-типа в широких пределах  $T_{cold}$  не зависит от длины ветви, в то время как для п-типа наблюдается сильная зависимость, приводящая к резкому возрастанию  $T_{cold}$  по мере уменьшения длины ветви. Эта зависимость связана с относительным ростом вклада сопротивления нарушенного слоя. Таким образом, если контактное сопротивление приписывать наличию нарушенного слоя при идеальном электрическом и тепловом контакте нарушенного слоя с основой, то в р-типе его наличие будет приводить к увеличению сопротивления ветви, но зависимость  $T_{cold}$  от длины ветви будет отсутствовать, а в п-типе будет гораздо более резко выражена зависимость  $T_{cold}$  от длины ветви и расти сопротивление ветви, и эффект зависимости максимальной разности температур на термозементе от длины ветви должна быть в первую очередь связан с влиянием контактного сопротивления за счет нарушенного слоя в ветви п-типа. Если электрический контакт к п-типу выполнен таким образом, что контактное сопротивление отсутствует, то и не должна наблюдаться зависимость максимальной разности температур от длины ветви.

В то же время экспериментальные данные не согласуются с расчетным для вышеприведенной идеализированной модели с идеальным электрическим и тепловым контактом. Так в работе [7] приведены результаты измерения контактных сопротивлений, определенных из зависимости электрического потенциала от расстояния до контакта при пропускании через образец переменного тока. Чувствительность установки составляла  $10^{-7}$  Омсм<sup>2</sup>. Электрические контакты к тройным низкотемпературным материалам (р-  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и п-  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ) осуществлялись нанесением эвтектического припоя Sn-Bi двумя способами: либо на предварительно нанесенный припой  $\text{Bi}_{0,96}\text{Sb}_{0,04}$ , либо на нанесенные последовательно катодным распылением слои Mo и Ni. Подготовка поверхности в первом случае осуществлялась электрохимическим травлением, во втором – ионным. Образцы вырезались из зонноплавленных поликристаллических слитков электроэрозионной резкой и имели сечение от 0,8 мм<sup>2</sup> до 3 мм<sup>2</sup>. Оказалось, что на образцах п-типа контактное сопротивление всегда меньше чувствительности установки. На образцах р-типа с контактами первого вида контактное сопротивление составляло  $3 \cdot 10^{-7}$  Омсм<sup>2</sup>, на образцах с контактами второго вида при хорошей ионной очистке контактное сопротивление было (2-3)  $10^{-7}$  Омсм<sup>2</sup>. При плохой ионной очистке (1-1,5)  $10^{-6}$  Омсм<sup>2</sup>. Из приводимых данных также следует, что область повышенного сопротивления в р-типе намного превышает размеры нарушенного слоя при электроэрозионной

резке и доходит до 100-150 мкм. Связать такие размеры этой области с диффузионными процессами также весьма затруднительно ввиду кратковременного воздействия повышенных температур при пайке.

Однако, если считать контакт между материалом ветви и материалом контакта не идеальным (независимо от наличия или отсутствия нарушенного слоя), то стягивание линий тока к контактным точкам может приводить к появлению области повышенного сопротивления. Такого рода контактные сопротивления обычно и проявляются в электрических контактах [1]. Величина контактного сопротивления  $R_c$  в этом случае может быть представлена в форме

$$R_c \approx \rho d \pi \frac{s_g}{s_c}, \quad (3)$$

где  $\rho = 1/\sigma$ ,  $d$  - диаметр контактных точек,  $s_g$  - геометрическая площадь контакта,  $s_c$  - фактическая площадь контакта (Площадь всех контактных точек). Из (3) видно, что диаметр контактных точек играет основную роль в определении величины контактного сопротивления. Для того, чтобы получить контактные сопротивления на уровне  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Омсм<sup>2</sup> диаметр контактных пятен должен быть  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  см. Небольшой диаметр контактных пятен приводит к тому, что протяженность области стягивания линий тока к контактным пятнам занимает довольно значительные по протяженности размеры и не связана никак с дефектами в этой области. Из-за того, что область контактного сопротивления не локализована на поверхности контакта, а может иметь значительную протяженность, импульсные методы измерения контактного сопротивления [8], основанные на предположении, что области выделения теплоты Пельтье и контактной теплоты Джоуля совпадают не имеют необходимой точности в определении контактного сопротивления.

После химического травления поверхности контакта (или после других методов подготовки к нанесению контакта) остатки нарушенного слоя, имеющего плохую адгезию к материалу основы, могут выступать в роли фактора, не позволяющего получить контакт по всей геометрической поверхности контакта. Это указывает на связь контактного сопротивления с адгезией антидиффузионного покрытия. Так как прочность нарушенного слоя в направлении его отрыва от термоэлектрического материала определяется слабыми связями между плоскостями спайности, то неполное удаление нарушенного слоя значительно ослабляет адгезию [2] и параллельно с этим должно увеличиваться контактное сопротивление. Из данных [2] следует, что адгезия в р-типе обычно оказывается хуже, чем в

n-типе. Это коррелирует с тем, что контактные сопротивления в р-типе оказываются больше, чем в n-типе [7]. Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяют ответить на вопрос, почему в p-типе контактные пятна оказываются больших размеров, чем в n-типе, что приводит к большей величине контактного сопротивления в p-типе. Следует подчеркнуть также, что сильно анизотропная кристаллическая структура даже при полном отсутствии переходного слоя может приводить к отсутствию сплошного контакта на контактной поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Holm. Electric Contacts Handbook, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1958. Русск. перевод: К. Хольм, Электрические контакты, ИЛ, Москва, 1961.
2. М.В. Астахов и др. Влияние процесса никелирования на структуру и адгезионные свойства поверхностных слоев термоэлектрического материала (ТЭМ) на основе халькогенидов Bi и Sb. Термоэлектрики и их применение, (Доклады IX Межгосударственного семинара), С.-Петербург, 2004, стр. 243-248.
3. В.Б. Освенский и др. Изучение механизмов нарушения адгезии антидиффузионного покрытия Ni-P на термоэлектрических материалах Bi-Te-Se и Bi-Te-Sb. Термоэлектрики и их применение, (Доклады VII Межгосударственного семинара), С.-Петербург, 2000, стр. 48-53.
4. Л.Д. Иванова и др. Анизотропия электрофизических свойств монокристаллов твердых растворов  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_3$ , Неорг. Материалы, т.35,1, стр 44-52, (1999).
5. В.Ф. Кутасов и др., Анизотропия свойств монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $x\text{Se}_x$ . ФТТ, т. 29, №10, стр. 3008-3011, (1987).
6. Л.Д. Иванова и др., Легирование Se монокристаллов системы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Неорг. Материалы, т. 33, №6, стр. 669-673, (1997).
7. С.М. Городецкий, И.А. Драбкин, И.В. Нельсон. Установка для измерения контактного сопротивления термоэлектрических материалов, Заводская лаборатория, №12, 1984 г., стр.49-51.