

УДК 621.315.591

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КОММУТАЦИОННЫХ КОНТАКТАХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ

Т. Д. Алиева, Н. М. Ахундова, Д. Ш. Абдинов

Институт фотоэлектроники АН Азербайджана, Баку, Азербайджанская Республика

Проанализированы основные физико-химические явления, происходящие на границе раздела кристаллов твердых растворов систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ и $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ с металлическими сплавами (контактными материалами) на основе $Bi, Sb, Sn, Pb, Cd, Ag, Ni$. Показано, что решающую роль в формировании электрических и адгезионных свойств переходных контактов играют степень нарушения поверхностного слоя кристалла, диффузия атомов компонентов контактного материала в приконтактную область кристалла, приводящая к изменению концентрации основных свободных носителей заряда и работы выхода электронов, а также образование слоев промежуточных фаз на границе раздела. Показана возможность создания достаточно низкоомных и стабильных по электрическим параметрам переходных контактов с удовлетворительной адгезионной прочностью. Проведенная систематизация и анализ физико-химических явлений на границе раздела кристаллов с различными металлическими сплавами позволяют решить ряд вопросов, возникающих при коммутации термоэлементов в технологии изготовления термоэлектрических преобразователей.

В настоящей работе рассматриваются физико-химические явления, происходящие на границе раздела кристаллов твердых растворов систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$

p -типа проводимости и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ n -типа проводимости с контактными сплавами при коммутации, и возможности изготовления низкоомных и надежных переходных контактов для термоэлементов на их основе [1, 2].

Рассмотрено влияние следующих основных факторов на сопротивление переходных контактов: степени нарушенности и состояния поверхностного слоя торцов ветвей (кристаллов), диффузии компонентов сплава в приконтактный слой кристаллов (ветвей), образования промежуточных фаз на границе раздела из-за химического взаимодействия компонентов кристаллов и сплавов, смачиваемости и адгезии на границе раздела.

Нами проведены комплексные исследования структуры и глубины нарушенного слоя на поверхности кристаллов этих твердых растворов и влияния нарушенного слоя на сопротивление переходного контакта кристаллов с различными сплавами. Структуру и глубину нарушенного слоя определяли поэтапным травлением и рентгеновским исследованием поверхности. Рентгенографический анализ поверхности проводили съемкой неподвижного образца в камере РКСО на отражение в излучении трубки с медным антикатодом; глубина поглощающего слоя ~ 15 мкм.

Выяснено, что деформация в процессе резки образцов твердых растворов, полученных направленной кристаллизацией, приводит к фрагментации кристаллитов (возможно за счет образования базисных трещин), изгибу атомных плоскостей и образованию поликристаллических участков на поверхности среза. Толщины наиболее нарушенного поликристаллического слоя образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ отличаются и составляют $\sim 20\text{—}30$ и $10\text{—}20$ мкм соответственно. В образцах, полученных методом экструзии, толщины этих слоев для обеих составов близки друг к другу и составляют $3\text{—}5$ зерен, т. е. $\sim 10\text{—}15$ мкм.

Исследованы влияния различных способов обработки торцевых поверхностей кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ на g . Торцевые поверхности кристаллов перед нанесением контактов обрабатывали одним из следующих способов или их комбинацией: механической шлифовкой, электрохимическим или химическим травлением поверхности.

На торцы кристаллов после такой обработки наносили (залуживанием) контактные материалы из сплавов (мас. %): $57\text{Bi} + 43\text{Sn}$ с температурой плавления $T_{\text{пл}} \approx 412$ К (сплав 1); $42\text{Bi} + 4\text{Sb} + 54\text{Sn}$ с $T_{\text{пл}} \approx 418$ К (сплав 2); $50\text{Bi} + 25\text{Pb} + 25\text{Sn}$ с $T_{\text{пл}} \approx 370$ К (сплав 3); $50\text{Bi} + 25\text{Pb} + 12,5\text{Sn} + 12,5\text{Cd}$ с $T_{\text{пл}} \approx 343$ К (сплав 4) — одноступенчатым способом и двухступенчатым способом, когда поверхности кристаллов залуживали сначала сплавом (мас. %): $99,3\text{Bi} + 0,7\text{Sn}$ с $T_{\text{пл}} \approx 538$ К (сплав 5) и толщиной слоя $0,1$ мм, а затем одним из легкоплавких сплавов 1 или 4.

Результаты измерений g на примере некоторых контактных сплавов и способа обработки торцов кристаллов представлены в таблице.

Из этих данных следует, что снятие нарушенного слоя с поверхности кристаллов существенно влияет на сопротивление переходных контактов и электрические характеристики переходных контактов кристаллов с контактными сплавами сильно зависят как от способов предварительной обработки контактной поверхности кристаллов, так и от способов нанесения контактного материала.

Выявлено, что электрохимическое травление поверхности кристаллов приводит к изменению работы выхода электронов ϕ : для кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ она увеличивается на $0,27 - 0,30$ эВ, а для кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ — на $\sim 0,46$ эВ. Эти величины удовлетворительно коррелируют с данными по влиянию состояния поверхности кристаллов на g переходного контакта.

Зависимость контактного сопротивления на границе раздела кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ (ρ -тип), $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ (n -тип) с контактными сплавами от способов обработки и залуживания торцов кристаллов и состава материала

Способ предварительной обработки торцов кристаллов		$r_x \cdot 10^5, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$																						
		Одноступенчатый способ залуживания									Двухступенчатый способ залуживания													
		Сплав 1			Сплав 2			Сплав 3			Сплав 4			Предварительно сплав 5, затем сплав 4			Предварительно сплав 5, затем сплав 1							
n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ							
I	77 К 0,4	300 К 1,3	77 К 0,1	300 К 0,7	77 К 0,47	300 К 1,6	77 К 0,5	300 К 2,4	77 К 0,8	300 К 4,6	77 К 1,7	300 К 2,8	77 К 34,4	300 К 11,3	77 К 12,2	300 К 6,2	77 К 1,4	300 К 3,5	77 К 2,3	300 К 4,0	77 К 0,6	300 К 3,0	77 К 0,7	300 К 2,4
II	77 К 0,1	300 К 0,6	77 К 1,9	300 К 4,4	77 К 1,1	300 К 2,4	77 К 0,4	300 К 2,6	77 К 0,5	300 К 4,4	77 К 2,1	300 К 2,4	77 К 38,0	300 К 14,5	77 К 29,0	300 К 15,0	77 К 3,3	300 К 6,9	77 К 6,4	300 К 6,0	77 К 0,6	300 К 3,2	77 К 1,1	300 К 3,2
III	77 К 0,7	300 К 1,8	77 К 0,5	300 К 3,0	77 К 0,9	300 К 3,7	77 К 4,2	300 К 5,7	77 К 1,5	300 К 5,6	77 К 3,3	300 К 4,2	77 К 41,0	300 К 20,0	77 К 46,0	300 К 29,0	77 К 4,5	300 К 5,5	77 К 6,4	300 К 7,9	77 К 1,7	300 К 3,6	77 К 1,4	300 К 3,5
IV	77 К 1,3	300 К 3,0	77 К 0,2	300 К 0,8	77 К 1,4	300 К 3,1	77 К 0,6	300 К 3,2	77 К 0,6	300 К 4,5	77 К 7,0	300 К 12,0	77 К 45,0	300 К 34,0	77 К 112,2	300 К 67,0	77 К 2,6	300 К 5,5	77 К 4,7	300 К 3,6	77 К 1,0	300 К 3,4	77 К 1,2	300 К 3,8

Примечание. I — электрохимическое травление; II — химическое травление; III — электрохимическое травление с предварительной шлифовкой; IV — химическое травление с предварительной шлифовкой.

При залуживании торцов кристаллов контактными сплавами на основе Bi и Sn приконтактный слой в первую очередь обогащается атомами Bi. Вследствие этого в кристаллах системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ в приконтактном слое возникают новые антиструктурные дефекты, приводящие к росту концентрации дырок. В кристаллах же $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ в обогащенном атомами Bi слое растет концентрация электронов. Это приводит к росту концентрации основных носителей заряда в материалах как *n*-, так и *p*-типа, что обуславливает достаточно низкое сопротивление переходного контакта в термоэлементе. Аналогично атомам Bi будут вести себя и атомы сурьмы, диффундирующие в приконтактную область кристаллов.

Атомы олова, содержащиеся в сплавах 1 и 2 (см. таблицу), хорошо растворяются в сплавах системы Bi—Sb—Se—Te. Кроме того, разности электроотрицательностей Sn, Bi и Sb малы (Sn—1,96; Bi—2,02; Sb—2,05), а ковалентные радиусы этих атомов близки (Si—1,40; Bi—1,46; Sb—1,41 Å). Поэтому атомы олова (как и атомы Pb) могут замещать Bi и Sb в твердых растворах, образуя акцепторные уровни. При этом электрическая активность олова в случае замещения будет близка к единице. Замещенные атомы Bi, переходя в сплавах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ в междоузлия, дают три электрона на атом. Таким образом, в кристаллах системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, как и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ диффузия атомов олова в приконтактную область сопровождается ростом концентрации основных носителей зарядов.

Как будет показано ниже, решающую роль в формировании электрических свойств переходных контактов кристаллов твердых растворов на основе теллуридов висмута и сурьмы с металлическими сплавами играет химическое взаимодействие компонентов контактного сплава с атомами теллура и селена, содержащихся в кристаллах. Поэтому электрические параметры переходных контактов определяются суммарным действием этих факторов. В случае Bi, Sn и Sb под влиянием этих двух факторов создаются условия, приводящие к уменьшению сопротивления переходного контакта. Таким образом, r переходного контакта кристаллов твердых растворов систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ с контактными материалами на основе сплавов Bi + Sn, Bi + Sn + Sb, должны иметь минимальное значение по сравнению с другими контактными материалами, а термоэлементы, коммутируемые с помощью этих сплавов, должны показывать наилучшие термоэлектрические параметры. Экспериментальные результаты это подтверждают.

Возникновение прослоек различных промежуточных фаз подтверждалось также результатами локального микроанализа (микроанализатор Cameca-MS-46) и микроскопических (METAM PLM) исследований структуры и фазового состава границы раздела кристаллов с контактными материалами.

Данные по распределению элементов, полученные в характеристических рентгеновских лучах, свидетельствуют о практически односторонней диффузии атомов теллура в глубь слоя контактного сплава и образовании прослоек промежуточной фазы. Анализ элементного состава промежуточной фазы показал, что в случае контактов кристаллов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ сплавами Bi + Sn по всей толщине слоя состав промежуточной фазы отвечает соединению SnTe. Для контакта кристаллов систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ со сплавами Bi + Sn наряду с соединением SnTe обнаруживается и SnSe. Однако во всех случаях из-за большого содержания теллура в кристаллах на границе раздела преобладают слои теллуридов.

При контакте расплава многокомпонентного контактного материала с кристаллом на границе раздела образуются преимущественно теллуриды или селениды наиболее химически активного компонента контактного материала. Так, в случае материалов, содержащих атомы Cd, образуются преимущественно CdTe и CdSe, атомы сурьмы — Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 , атомы свинца — PbTe, PbSe, Ag_2Te_3 , Ag_2Se_3 и т. д.

Таким образом, сопротивление переходных контактов твердых растворов систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ с различными многокомпонентными металлическими сплавами наряду с диффузионными процессами, приводящими к легированию приконтактного слоя кристалла, будет существенно зависеть от электрических свойств образовавшихся теллуридов и селенидов на границе раздела. При малых концентрациях элементов в контактном материале, вероятно, решающую роль играет диффузионное легирование приконтактного слоя. При больших же концентрациях главную роль будет играть образование слоев промежуточных фаз на границе раздела.

Образовавшиеся на границе раздела слои промежуточных фаз препятствуют дальнейшей взаимодиффузии компонентов кристалла и контактных материалов. Поэтому, создавая на границе раздела достаточно низкоомный слой промежуточной фазы, можно добиться получения низкоомного и стабильного (не деградирующего со временем) переходного контактного сопротивления.

Одним из основных требований к контактным материалам является то, что они в расплавленном состоянии должны хорошо смачивать полупроводниковый кристалл и иметь с ним достаточно высокую адгезионную прочность.

В случае контактного материала с 0,5 мас. % Pg или Cd значения молекулярной адгезии

$$A_m = A_a (M / d)^{2/3} N^{1/3},$$

где M — молекулярная масса подложки (кристалла);

d — плотность кристалла;

N — число Авогадро.

Они составляют 45,84 и 43,91 кДж/моль, соответственно.

Эти значения наряду с наблюдаемой температурой зависимостью θ и A_a показывают, что смачивание и растекание в рассматриваемых случаях обеспечиваются преимущественно химическим взаимодействием между расплавом контактного материала и кристаллом. При этом образуются интерметаллические соединения, которые как уменьшают механическую прочность переходного контакта, так и ухудшают смачиваемость поверхности, а также приводят к росту сопротивления переходного контакта.

В случае добавки олова величины A_m , имеющей максимальное значение при 3 мас. % Sn, для кристаллов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ и $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ соответственно составляют 41,57; 42,15 кДж/моль и 98,06; 39,27 кДж/моль. Эти значения A_m свидетельствуют в пользу того, что хорошее смачивание обеспечивается за счет достаточно сильного физико-химического взаимодействия расплава контактного материала с кристаллами.

Перечисленные данные позволяют разработать технологию коммутации термоэлементов на основе систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ с высокими и надежными термоэлектрическими параметрами.

Л и т е р а т у р а

1. Джамалов Н. А., Бархалов Б. Ш., Салаев Э. Ю., Абдинов Д. Ш. Зависимость контактного сопротивления термоэлементов на основе монокристаллов твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ от состава контактного материала при 77—300 К// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 29. № 4. С. 593—595.

2. Дик М. Г., Абдинов Д. Ш. Сопротивление переходного контакта и адгезионные свойства границы раздела твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ с эвтектикой Bi—Sn// Так же. 1988. Т. 24. № 9. С. 1558—1559.

**ELECTRONIC AND PHYSICOCHEMICAL PHENOMENA IN
COMMUTATIONAL CONTACTS THERMOELEMENTS OF
THERMOELECTRICAL COOLERS**

T. D. Alieva, H. M. Akhundova, D. Sh. Abdinov

Institute of Photoelectronics of the Azerbaijan Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

The main physicochemical phenomena occurring at the interface of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ crystals with Bi-, Sb-, Sn-, Pb-, Cd-, Ag- and Ni-based metallic alloys (contact materials) are analyzed. It is shown that crystal surface damage, diffusion of the contact material into the near-contact region accompanied by changes in carrier concentration and work function, and the formation of intermediate-phase layers at the interface play a decisive role in the formation of electrical and adhesive properties of the contacts. It is demonstrated that low-resistance transition contacts with stable electrical parameters and sufficient adhesion strength can be fabricated.