

Анатичук Л.І., акад. НАН України<sup>1,2</sup>  
Вихор Л.М., докт. фіз.-мат. наук<sup>1</sup>, Мицканюк Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;  
e-mail: anatyck@gmail.com

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58000, Україна

## КОНТАКТНИЙ ОПІР ЗУМОВЛЕНИЙ ПОТЕНЦІАЛЬНИМ БАР'ЄРОМ НА ГРАНИЦІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ З МЕТАЛОМ

*Розглянуто теоретичні аспекти оцінювання величини електричного опору, який зумовлений переходом носіїв заряду через потенціальний бар'єр на границі між термоелектричним матеріалом і металом. Розраховані температурні залежності питомого опору границі для термоелектричних віток з матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  з нанесеними антидифузійними шарами нікелю. Встановлено, що величина опору границі в таких вітках змінюється з температурою від  $0.5 \cdot 10^{-7}$  до  $2.5 \cdot 10^{-7}$  Ом·см<sup>2</sup>. Показано, що зменшити опір границі можна шляхом підвищення концентрації носіїв заряду в ультратонкому приконтактному з нікелем шарі термоелектричного матеріалу за рахунок легування. Встановлено, що підвищення концентрації легуючих домішок в приконтактній зоні на один порядок відносно її оптимального значення призводить до зменшення електричного опору границі на два порядки. За цих умов величина опору наближається до мінімально можливого значення, і становить  $10^{-9}$  Ом·см<sup>2</sup>. Бібл. 35, рис. 6, табл. 1.*

**Ключові слова:** контакт термоелектричний матеріал - метал, потенціальний бар'єр, електричний опір границі.

### Вступ

Ефективність термоелектричних модулів в основному визначається добротністю напівпровідникових матеріалів, з яких виготовляються вітки термоелементів. Але ефективність реального термоелемента істотно залежить від величини електричного опору контакту напівпровідникового матеріалу з металевими комутаційними шарами [1–3], які з'єднують термоелектричні вітки модуля. Тепло Джоуля, яке виділяється в зоні контакту, зменшує енергетичну ефективність термоелектричних перетворювачів і призводить до її залежності від висоти віток термоелементів [4]. Негативний вплив контактного опору на характеристики термоелектричних пристроїв особливо відчувається в умовах мініатюризації віток термоелементів, коли товщина перехідного контактного шару між термоелектричним матеріалом (ТЕМ) і металом стає співмірною з висотою вітки термоелементу, а контактний опір – співмірним з опором самої вітки [5, 6].

Мініатюризація термоелектричних перетворювачів енергії є сучасним напрямком їх вдосконалення, спрямованим в першу чергу на скорочення витрат термоелектричних матеріалів і

здешевлення за рахунок цього термоелектричних модулів [6-12]. Тому зменшення величини контактної опору для підвищення енергетичної ефективності термоелектричних перетворювачів в умовах мініатюризації є актуальним завданням.

У роботі [13] була розглянута модель структури контакту ТЕМ-метал. Було показано, що контактний опір формують дві основні його складові. Це, по-перше, електричний опір перехідного шару на межі між напівпровідниковим матеріалом і металом. Цей опір залежить від таких факторів, як взаємна дифузія атомів або молекул контактуючих матеріалів, їх хімічна взаємодія, в результаті якої утворюються нові фазові [14,15] та навіть багаточастотні [16, 17] мікроструктури. Також впливають неідеальність межі поділу ТЕМ-метал, яка зумовлюється шорсткістю, хімічною забрудненістю поверхні вітки перед нанесенням на неї металу, та інші фактори [18 – 20]. Сучасні технології виготовлення контактів ТЕМ-метал, зокрема у мікромодулях, шляхом напилення, хімічного осаду антидифузійних металічних шарів на очищені, шліфовані і спеціально оброблені торці термоелектричних віток дозволяють зменшити до мінімуму висоту перехідного шару, а отже і його електричний опір, та отримати фактично "ідеальну" (без перехідного шару) границю ТЕМ-метал. Але різка відмінність енергетичних зонних структур напівпровідника і металу призводить до утворення потенціального бар'єру на границі ТЕМ-метал [21]. Потенціальний бар'єр перешкоджає руху носіїв струму через границю і є причиною другої складової контактної опору, яку прийнято називати електричним опором границі [22, 23].

Мета цієї роботи – розглянути теоретичні методи оцінювання опору границі ТЕМ-метал та чинники, які впливають на цей опір, розрахувати опір, пов'язаний з потенціальним бар'єром, для термоелементів з традиційних матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  та визначити способи зменшити опір границі до мінімально можливої величини.

## Методи розрахунку електричного опору границі ТЕМ-метал

Методи розрахунку електричного опору, пов'язаного з переходом носіями струму границі поділу напівпровідник-метал описані в роботах [21 – 27]. Розглянемо основні результати, цих робіт і застосуємо їх для розрахунку питомого, тобто віднесеного до одиниці площі, опору границі ТЕМ-метал.

Для прикладу розглянемо контакт металу з напівпровідником  $n$ -типу провідності для випадку такої полярності струму, коли електрони рухаються з металу в напівпровідник. Коли метал стикається з напівпровідником, то внаслідок відмінності між їх рівнями Фермі виникає контактна різниця потенціалів, яка викривлює енергетичні зони напівпровідника [26]. Якщо відмінність між рівнями Фермі така, що частина електронів з металу переходить в напівпровідник, то в напівпровіднику біля границі створюється так званий антизапірний шар і зони викривлюються вниз (рис.1а). Очевидно, що такий контакт не перешкоджатиме руху електронів. Якщо ж відмінність між рівнями Фермі така, що біля границі частина електронів перейде з напівпровідника в метал, то утворюється запірний шар, зони вигибаються вверх (рис.1б) і створюється потенціальний бар'єр [27] для електронів, які рухаються з металу в напівпровідник. Як зазначалося цей бар'єр і є причиною електричного опору границі.

Діаграма енергетичних зон контакту ТЕМ-метал за наявності потенціального бар'єра показана на рис. 2. На цьому рисунку  $E_b = \phi_m - \chi_n - \Delta\phi_b$  – висота потенціального бар'єру,  $\phi_m$  – робота виходу електронів в металі,  $\chi_n$  – спорідненість електронів напівпровідника,  $\Delta\phi_b$  – енергія зниження бар'єру внаслідок неідеальності контакту метал-напівпровідник.

Електричний опір границі залежить від механізму проходження носіями заряду через потенціальний бар'єр. Носії заряду можуть долати потенціальний бар'єр шляхом термоіонної емісії над бар'єром (thermionic emission TIE), або тунелювання крізь бар'єр. Розрізняють два типи тунелювання: тунельне проходження носіїв з енергіями, близькими до енергії Фермі в напівпровіднику, так звана польова емісія (field emission FE) і тунелювання носіїв з більш високими енергіями, так звана термпольова емісія (thermionic-field emission TFE) (рис. 2) [27].

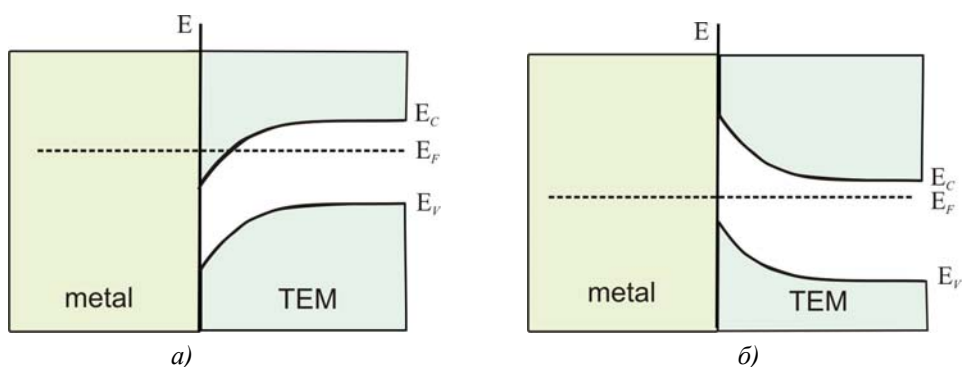


Рис. 1. Викривлення енергетичних зон напівпровідника в зоні контакту з металом.  
а) антизапірний шар, б) запірний шар.

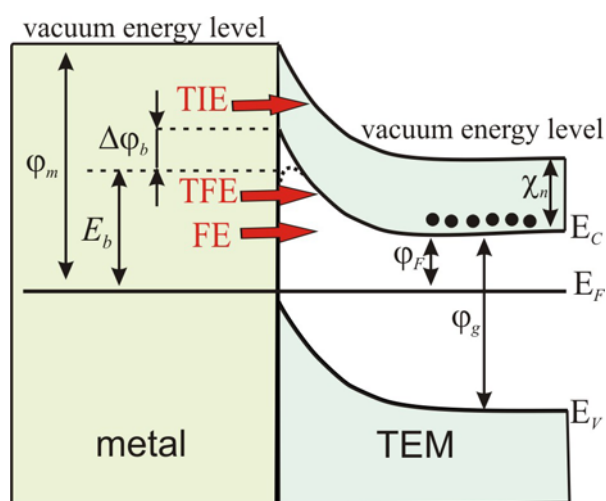


Рис.2. Діаграма енергетичних зон контакту металу з термоелектричним матеріалом n-типу провідності. Механізми проходження електронів через потенціальний бар'єр: FE - польова емісія, TFE - термпольова емісія, TIE – термоіонна емісія.

Критерієм механізму проходження носіїв вважається відношення теплової енергії  $kT$  до параметра  $E_{00}$ , який був запропонований Падовані та Стреттоном [28] і визначається як

$$E_{00} = \frac{e\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_d}{m^* \epsilon_s \epsilon_0}}, \quad (1)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $N_d$  – концентрація домішок в напівпровіднику,  $m^*$  – ефективна маса носіїв заряду,  $\epsilon_0$  – діелектрична константа,  $\epsilon_s$  – відносна діелектрична проникливість напівпровідника. За умов високих температур у слабо легованих напівпровідниках, коли  $kT/E_{00} \approx 1$ , переважає

механізм термоемісії, без тунелювання. Для сильно легovanого (виродженого) напівпровідника за низьких температур  $kT/E_{00} \approx 1$ , переважає польова емісія FE. Коли  $kT/E_{00} \approx 1$ , діє механізм термопольової емісії TFE.

У випадку термоемісії співвідношення для оцінки величини питомого опору границі  $r_b$  отримується на основі стандартних рівнянь термоіонної емісії і має вигляд [21, 25, 27]

$$r_b = \frac{k}{eAT} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right), \quad (2)$$

де  $A = \frac{em^*k^2}{2\pi^2\hbar^3}$  – ефективна постійна Річардсона.

У випадках тунельного проходження носіїв для обчислення  $r_b$  можна скористатися наближеними аналітичними виразами [27-29]:

$$r_b = \frac{k \sin(\pi c_1 kT)}{e\pi AT} \exp\left(\frac{E_b}{E_{00}}\right), \quad \text{коли } kT/E_{00} \approx 1, \quad (3)$$

$$r_b = \frac{k^2 \cosh(E_{00}/kT) \sqrt{\coth(E_{00}/kT)}}{eA \sqrt{\pi(E_b - \varphi_F) E_{00}}} \exp\left(\frac{E_b - \varphi_F}{E_{00} \coth(E_{00}/kT)} + \frac{\varphi_F}{kT}\right), \quad \text{коли } kT/E_{00} \approx 1, \quad (4)$$

де  $c_1 = \frac{1}{2E_{00}} \ln\left(\frac{4E_b}{-\varphi_F}\right)$ ,  $\varphi_F$  – енергії рівня Фермі напівпровідника ( $\varphi_F$  відраховується від дна зони провідності і для вироджених напівпровідників є від'ємною величиною).

Отже, з аналітичних виразів (2) – (4) зрозуміло, що величина питомого опору  $r_b$  границі ТЕМ-метал залежить від температури, висоти потенціального бар'єру  $E_b$  і від концентрації домішок в ТЕМ  $N_d$ . У режимі термоемісії величина  $r_b$  фактично не залежить від концентрації домішок і визначається лише висотою потенціального бар'єру:

$r_b \sim \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right)$ . У режимі тунелювання до експоненціальної залежності  $r_b$  від висоти бар'єру додається залежність від концентрації домішок. Для механізму FE

$r_b \sim \exp\left(E_b/\sqrt{N_d}\right)$ , а для TFE  $r_b \sim \exp\left(E_b/\left(\sqrt{N_d} \coth\frac{E_{00}}{kT}\right)\right)$  [29]. За умов високої

концентрації домішок  $N_d$ , коли діє механізм FE,  $r_b$  приймає малі значення. Із зменшенням концентрації домішок механізм тунелювання FE змінюється на TFE і переходить в режим термоемісії TE, опір  $r_b$  при цьому зростає.

Також з (2) – (4) випливає, що значення  $r_b$  будуть малими за умов низьких потенціальних бар'єрів. У роботі [30] досліджено, яких граничних значень може досягати опір  $r_b$ . Отримано вираз для оцінки мінімального опору границі  $r_{b \min}$ , який має вигляд [30]

$$r_{b \min} = \frac{k}{eAT} \frac{1}{\ln\left[1 + \exp(-\varphi_F/kT)\right]}. \quad (5)$$

Для невідроджених напівпровідників  $\varphi_F \gg kT$ , співвідношення (5) трансформується в класичну формулу для обчислення питомого опору антизапірного контакту [25, 30]:

$$r_{b\min} = \frac{k}{eAT} \exp(\varphi_F/kT) = \frac{k}{eAT} \frac{N_c}{N_d} = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{e^2 N_d}, \quad (6)$$

де  $N_c = 2 \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^2}$  – ефективна густина енергетичних станів в зоні провідності.

Для випадку вроджених напівпровідників з  $\varphi_F < -kT$  [30] вираз для  $r_{b\min}$  має вигляд

$$r_{b\min} = \frac{k}{eAT} \frac{kT}{[1 + 2\alpha(-\varphi_F)](-\varphi_F)}, \quad (7)$$

де  $\alpha$  – параметр непараболічності зони провідності напівпровідника.

Значення енергії Фермі  $\varphi_F$ , необхідне для оцінювання  $r_b$  за формулами (3), (4) та  $r_{b\min}$  (5), є розв'язком рівняння електронейтральності, яке для домішкового напівпровідника з концентрацією домішок  $N_d$  у припущенні, що всі атоми домішки однократно іонізовані, має вигляд [30, 31]

$$N_c F_{1/2} \left( -\frac{\varphi_F}{kT} \right) = N_d, \quad (8)$$

де  $F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{1 + \exp(x - \eta)} dx$  – інтеграл Фермі.

Отже, щоб отримати низький електричний опір границі ТЕМ-метал необхідно, щоб концентрація домішок у приконтактній області була високою, а висота потенціального бар'єру – низькою. Це класичні вимоги до покращення омичності контакту між напівпровідником і металом. Слід мати на увазі, що висота бар'єру  $E_b$  залежить від ширини забороненої зони напівпровідника  $\varphi_g$  (рис. 2). Для широкозонних напівпровідників важко добитися хороших омичних контактів. Також у більшості металів, загалом, високе значення роботи виходу  $\varphi_m$ , що теж не сприяє утворенню низьких потенціальних бар'єрів ТЕМ-метал і, відповідно, хороших омичних контактів. Тому для отримання низького опору границі ТЕМ-метал можна рекомендувати традиційні технології покращення омичності контактів [27]. Один із способів – це зробити вузький приконтактний з металом шар термоелектричного матеріалу високолегованим.

Розглянемо результати розрахунку питомого електричного опору границі ТЕМ-метал для класичних термоелементів на основі  $Bi_2Te_3$  і проаналізуємо вплив підвищеного легування приконтактного шару на величину цього опору.

## Результати розрахунку питомого електричного опору границі ТЕМ-метал

Оцінка величини питомого електричного опору границі виконувалася для термоелектричних віток з традиційних матеріалів  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$   $n$ -типу провідності та  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$

*p*-типу, які контактують з нікелевими антидифузійними шарами. Необхідні для розрахунків параметри цих ТЕМ наведені в таблиці.

Таблиця

Параметри ТЕМ

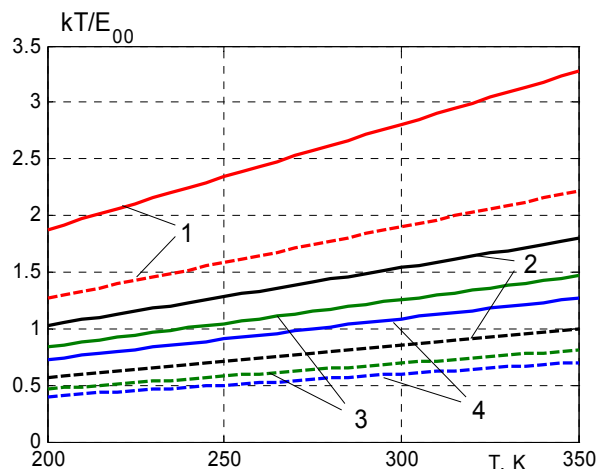
Параметр	ТЕМ		Посилання
	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ <i>n</i> -тип	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ <i>p</i> -тип	
Оптимальна концентрація домішок в ТЕМ $N_{d\ opt}$ , $m^{-3}$	$3 \cdot 10^{25}$	$2 \cdot 10^{25}$	[32]
Маса носіїв заряду $m^*$ ( $m_0$ – маса електрона)	$1.25m_0$	$0.6m_0$	[32]
Відносна діелектрична проникливість $\epsilon$	98	62	[23]

Щоб оцінити вплив підвищеного легування приконтактного шару ТЕМ, розрахунки проводилися для різних значень концентрації домішок в цьому шарі, яку збільшували на порядок відповідно до її оптимального значення.

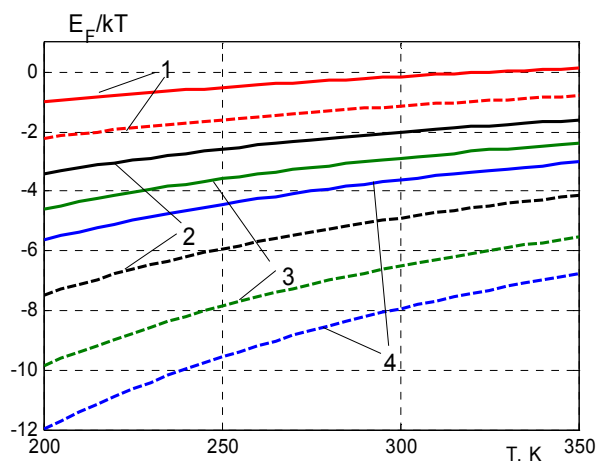
Для розрахунку електричного опору границі  $r_b$  ТЕМ-метал перш за все необхідно визначитися з механізмом проходження носіїв заряду через потенціальний бар'єр. Для цього розраховувався параметр Падовані–Стреттона  $E_{00}$  (1), причому температурна залежність ефективної маси  $m^*$  і діелектричної проникливості не враховувалася. Температурні залежності безрозмірного критерію  $kT/E_{00}$  механізму проходження бар'єру для різних значень концентрації домішок  $N_d$  в приконтактному шарі ТЕМ *n*- і *p*-типу провідності показані на рис.3а. З даних рисунку випливає, що в діапазоні температур 200 – 350 К за умови оптимальної концентрації домішок  $N_{d\ opt}$  для термоелектричної вітки *n*-типу  $kT/E_{00} > 1$ , а для вітки *p*-типу –  $kT/E_{00} \sim 1$ . Якщо приконтактна концентрація домішок, а отже і носіїв заряду, буде величиною порядку  $10^{26} m^{-3}$ , то для *n*- вітки  $kT/E_{00} \sim 1$ , а для *p*- вітки  $kT/E_{00} < 1$ . Отже для розрахунку електричного опору границі вітки *n*-типу з оптимальною концентрацією домішок доцільно скористатися співвідношенням (2), справедливим для ТЕ механізму проходження бар'єру, а для вітки з концентрацією домішок в приконтактному шарі порядку  $10^{26} m^{-3}$  – формулою (4) для TFE механізму. У випадку вітки *p*-типу з оптимальною концентрацією застосовувалася формула (4), а для підвищених концентрацій – формула (3) для FE механізму подолання бар'єру.

Також для розрахунків необхідно попередньо визначити величину енергії Фермі  $\phi_F$  в ТЕМ і висоту потенціального бар'єру  $E_b$ . Розраховані на основі рівняння (8) температурні залежності

безрозмірної енергії Фермі  $\phi_F/kT$  для ТЕМ на основі  $Bi_2Te_3$  з різною концентрацією домішок показані на рис.3б і були використані для розрахунку опору границі  $r_b$  для контактів цих ТЕМ з нікелем.



а)



б)

Рис.3. Температурні залежності безрозмірного критерію  $kT/E_{00}$  механізму проходження бар'єру (а) та безрозмірної енергії Фермі  $\phi_F/kT$  (б) для ТЕМ  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$   $n$ -типу провідності (суцільні лінії) та  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$   $p$ -типу (пунктирні лінії).

Концентрація домішок  $N_d$  в приконтактному шарі ТЕМ:

1 – оптимальна концентрація в ТЕМ, 2 –  $N_d=10^{26} \text{ м}^{-3}$ ,

3 –  $N_d=1.5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ , 4 –  $N_d=2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ .

Оцінити висоту потенціального бар'єру можна за простими співвідношеннями, а саме для границі метал-напівпровідник  $n$ -типу  $E_b = \phi_m - \chi_n$ , для границі метал-напівпровідник  $p$ -типу  $E_b = \phi_g - (\phi_m - \chi_p)$  [27]. Але ці співвідношення ніколи практично не задовольняються [27]. Це зумовлено такими основними причинами, як наявність контактного зазору між металом і напівпровідником, існування приконтактних енергетичних станів, пониження висоти бар'єру внаслідок сил зображень та ін. Тому висота бар'єру ТЕМ-метал повинна визначатися експериментально. У роботі [33] наведені потенціальні бар'єри між окремими металами і напівпровідниками. Показано, що висота бар'єрів  $E_b \leq 0.1$  еВ, включаючи і бар'єр границі між двома ТЕМ  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  ( $E_b=0.035$  еВ). У [22] для бар'єрів  $Bi_2Te_3$  і  $Sb_2Te_3$  з металом було прийнято  $E_b = 0.1$  еВ. У [34] для контактів між  $Ni$  і твердими розчинами  $(Bi,Sb)_2(Se,Te)_3$  запропоновано

значення висоти бар'єру  $E_b = 0.13$  еВ, яким ми скористалися для обчислення електричного опору границі між нікелем і ТЕМ на основі  $Bi_2Te_3$ .

Температурні залежності електричного опору границі  $r_b(T)$ , розраховані для різних концентрацій легуючих домішок в приконтактному шарі, показані на рис. 4. Із пониженням температури від 350К до 200 К за умов оптимальної концентрації домішок в ТЕМ величина  $r_b$  зростає від  $0.5 \cdot 10^{-7}$  до  $2.5 \cdot 10^{-7}$  Ом·см<sup>2</sup>. Із підвищенням концентрації домішок питомий опір границі різко зменшується і фактично не залежить від температури.

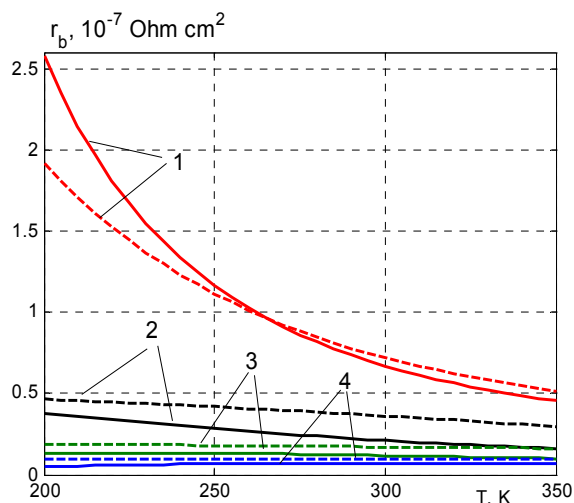


Рис. 4. Температурні залежності питомого опору границі  $r_b$  для контактів нікелю з ТЕМ  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$   $n$ -типу провідності (суцільні лінії) та  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$   $p$ -типу (пунктирні лінії), розраховані для різних концентрацій легуючих домішок  $N_d$  в приконтактному шарі ТЕМ: 1 – оптимальна концентрація в ТЕМ, 2 –  $N_d = 10^{26} \text{ м}^{-3}$ , 3 –  $N_d = 1.5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ , 4 –  $N_d = 2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ .

На рис. 5 наведені температурні залежності мінімального питомого опору  $r_{b \min}(T)$  бар'єру ТЕМ- $Ni$ , розраховані за співвідношенням (5) для різних значень  $N_d$ .  $r_{b \min}$  слабо залежить від температури, а порядок величини цього опору становить  $10^{-9} - 10^{-10}$  Ом·см<sup>2</sup>.  $r_{b \min}$  є граничним значенням, до якого прямує величина опору границі ТЕМ- $Ni$  за умови пониження висоти потенціального бар'єру.

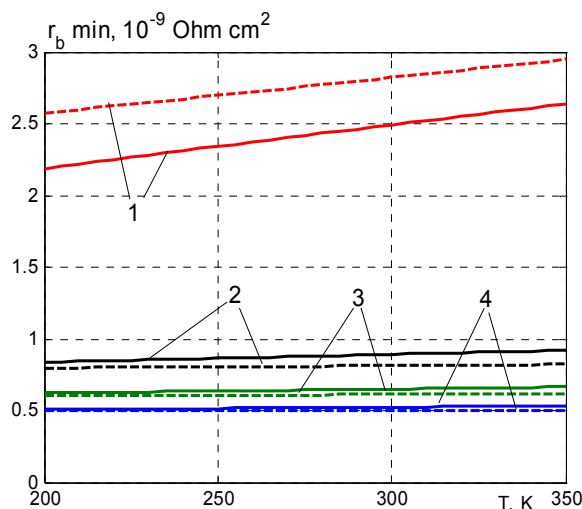


Рис.5. Температурні залежності мінімального питомого опору границі  $r_{b \min}$  для контактів нікелю з ТЕМ  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$   $n$ -типу провідності (суцільні лінії) та  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$   $p$ -типу (пунктирні лінії), розраховані для



різних концентрацій легуючих домішок  $N_d$  в приконтактному шарі TEM: 1 – оптимальна концентрація в TEM, 2 –  $N_d=10^{26} \text{ м}^{-3}$ , 3 –  $N_d=1.5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ , 4 –  $N_d=2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ .

На рис.6 показані залежності питомого опору границі від концентрації домішок  $N_d$  за умов підвищеного легування приконтактного шару. На цьому ж рисунку наведена аналогічна залежність мінімального опору границі. Якщо підвищити концентрацію легуючих домішок в приконтактній зоні TEM на один порядок відносно її оптимального значення, то електричний опір границі зменшується фактично на два порядки. За цих умов його величина  $r_b$  наближається до мінімального значення  $r_{b \min}$ , і її порядок становитиме  $10^{-9} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ .

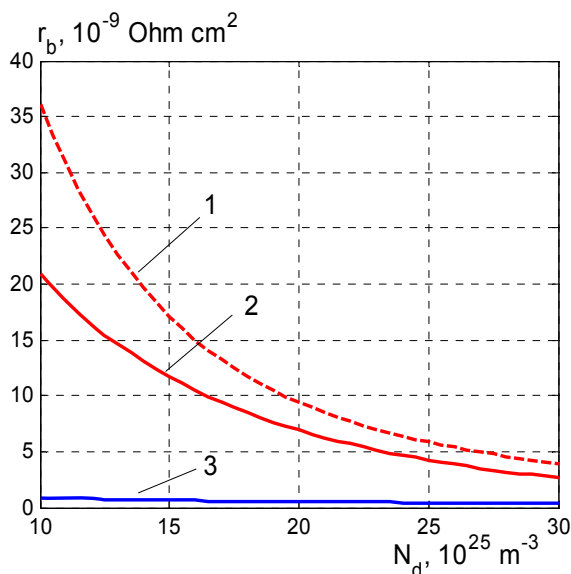


Рис.6. Залежності питомого опору границі  $r_b$  від концентрації домішок  $N_d$  в приконтактному з нікелем шарі TEM  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типу (1) та  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  n-типу провідності (2) за умови  $T=300 \text{ К}$ . 3 – залежності мінімального питомого опору  $r_{b \min}(N_d)$  практично співпадають для TEM p- і n-типу провідності.

Отже створення на границі між матеріалом на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і нікелем тонкого приконтактного шару з високою концентрацією носіїв заряду нівелює вплив потенціального бар'єру і зменшує електричний опір границі та контактний опір в цілому. Це підтверджується, зокрема, експериментальними результатами, які описані в роботі [34]. Для отримання таких високолегованих приконтактних шарів застосовують спеціальні технології, наприклад, технологію іонної імплантації домішок [34].

У роботі [35] проаналізовані результати теоретичних і експериментальних досліджень контактного опору у термоелектричних вітках на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  з анти дифузійними шарами нікелю. Було показано, що величина контактного опору не перевищує значення  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Створення "ідеальних" контактів дозволяє зменшити цю величину до  $10^{-9} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Користуючись термоелектричним пакетом програм середовища Comsol MultyPhysic, ми оцінили вплив контактного опору на ККД термоелектричного перетворювача на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  з мініатюрними вітками висотою 0.5 мм. Як висновок, було отримано, що покращення технології контактів, яке б дозволило зменшити величину контактного опору з  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  до мінімально можливої  $10^{-9} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , сприяє підвищенню ККД перетворювача на 20 %.

## Висновки

1. Запропоновано методи розрахунку електричного опору границі ТЕМ-метал, який виникає внаслідок утворення потенціального бар'єру в зоні контакту термоелектричного матеріалу з металом. Проведено розрахунок температурних залежностей опору границі для термоелектричних віток з матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  з нанесеними антидифузійними шарами нікелю.
2. Встановлено, що опір границі в таких структурах за умов оптимальної концентрації домішок в ТЕМ досягає величини від  $0.5 \cdot 10^{-7}$  до  $2.5 \cdot 10^{-7}$  Ом·см<sup>2</sup> і залежить від температури.
3. Показано, що вплив потенціального бар'єру на границі ТЕМ-метал може бути ефективно знівелюваний шляхом створення тонкого приконтактного шару з високою концентрацією носіїв заряду за рахунок легування. Для цього потрібні спеціальні технології, наприклад, технологія іонної імплантації домішок.
4. Встановлено, що підвищення концентрації легуючих домішок в приконтактній з нікелем зоні ТЕМ на один порядок відносно її оптимального значення призводить до зменшення електричного опору границі фактично на два порядки. За цих умов його величина наближається до мінімально можливого значення, і її порядок становить  $10^{-9}$  Ом·см<sup>2</sup>, що сприяє підвищенню ККД термоелектричного перетворення енергії на 20 %.

## Література

1. D.K. Aswal, R. Basu, A. Singh. Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Convers. Manag.* 2016, 114, p. 50-67.
2. Анатичук Л.І., Кузь Р.В. Энергетические и экономические показатели термоэлектрических генераторных модулей на основе *Bi-Te* для рекуперации отходов тепла. *Термоэлектричество*, 2012, №4, с. 75-82.
3. И.А. Дробкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, О.Е. Нарожная. Контактное сопротивление в составных термоэлектрических ветвях. *ФТП*, 2017, 51, вып.8, с. 1038-1040.
4. Анатичук Л.І. Термоэлектричество. Том 2. Термоэлектрические преобразователи энергии. Киев, Черновцы, Институт термоэлектричества, 2003.
5. Semenyuk V.A. Thermoelectric Cooling of Electro-Optic Components. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Edited by D.M. Rowe, London, New York, CRC Taylor&Francis, 2006, p. 58-1 – 58-20.
6. V. Semenyuk. Effect of Electrical Contact Resistance on the Performance of Cascade Thermoelectric Coolers. *J. Electron. Mater.* 2019, 48(4), p. 1870-1876.
7. H. Bottner, J. Nurnus, A. Schubert. Miniaturized Thermoelectric Converters, in: *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*., Edited by D.M. Rowe, London, New York, CRC Taylor&Francis, 2006, p.46-1 – 46-18.
8. N.B. Crane, P. Mishra, J. L. Murray, G.S. Nolas. Self-Assembly for Integration of Microscale Thermoelectric Coolers. *J. of Electron. Mater.* 2009, 38, No.7, p. 1252-1256.
9. I-Yu Huang, Jr-Ching Linb, Kun-Dian She et al. Development of low-cost micro-thermoelectric coolers utilizing MEMS technology. *Sensors and Actuators*, 2008, A 148, p. 176-185.
10. C. Navone, M. Soulier, M. Plissonnier, A.L. Seiler. Development of  $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ -Based Thermoelectric Modules by a Screen-Printing Process. *J. of Electron. Mater.* 2010, 39, No. 9, p. 1755-1759.

11. L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, J. H. Correia. Thermoelectric micro converters for cooling and energy-scavenging systems. *J. Micromech. Microeng.* 2008, 18, p. 064008-1 - 064008-5.
12. Y. Y. Zhou, J. L. Yu. Design optimization of thermoelectric cooling systems for applications in electronic devices. *Int. J. Refrig.* 2012, 35, p. 1139-1144.
13. L.M. Vikhor, L.I. Anatyshuk, P.V. Gorskyi. Electrical resistance of metal contact to Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> based thermoelectric legs. *J. of Appl. Phys.* 2019, 126, p.164503-1 – 164503-8.
14. H. Jing, Y. Li, L. Xu, and et al. Interfacial Reaction and Shear Strength of SnAgCu/Ni/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based TE Materials During Aging. *Mater. Eng. and Perform.* 2015, 24(12), p. 4844-4852.
15. L. Chen, D. Mei, Y. Wang, Y. Li. Ni barrier in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties. *J. Alloys and Comp.* 2019, 796, p. 314-320.
16. C.-H. Chuang [mailto:please\\_login](mailto:please_login), Y.-C. Lin, and C.-W Lin. Intermetallic Reactions during the Solid-Liquid Interdiffusion Bonding of Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.55</sub>Se<sub>0.45</sub> Thermoelectric Material with Cu Electrodes Using a Sn Interlayer. *Metals*, 2016, 6(4), p. 92-97.
17. O. D. Iyore, T. H. Lee, R. P. Gupta, and et al. Interface characterization of nickel contacts to bulk bismuth tellurium selenide. *Surf. Interface Anal.* 2009, 41, p. 440-444.
18. R.P. Gupta, R. McCarty, J. Sharp. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> based thermoelectric devices. *J. of Electron. Mater.* 2014, 43(6), p. 1608-1612.
19. G. Joshi, D. Mitchell, J. Ruedin, and et al. Pulsed-light surface annealing for low contact resistance interfaces between metal electrodes and bismuth telluride thermoelectric materials. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, p. 479-484.
20. R. P. Gupta, K. Xiong, J. B. White, K. Cho, H.N. Alshareef, B.E. Gnade. Low Resistance Ohmic Contacts to Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Using Ni and Co Metallization. *J. of Electrochem. Soc.* 157 (6), p. H666-H670.
21. Bartkowiak M., Mahan G.D. Heat and electricity transport through interfaces, in: *Recent Trends in Thermoelectric Materials, vol. II, Semiconductors and Semimetals*, vol. 70, Academic Press, New York, 2001, p 245-271.
22. Da Silva, L. W., Kaviany, M. Microthermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47, N 10-11, p. 2417-2435.
23. L.M.Vikhor, P.V.Gorskyi. Heat and charge transport at thermoelectric material-metal boundary. *J. of Thermoelectricity*, 2015, N6, p.5-15.
24. Bartkowiak M., Mahan G.D. Boundary Effects in Thin-Film Thermoelectrics. *Proc. of Mat. Res. Soc. Symp.*, 1999, 545, p. 265-272.
25. E.H. Rhoderick. *Metal-semiconductor contacts*. Claredon Press, Oxford, 1978.
26. Гольдберг Ю.А. Омический контакт метал-полупроводник АПБВ: методы создания и свойства. 1994, ФТП, 28, вып.10, с. 1681-1698.
27. S.M. Sze, Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
28. F.A.Padovani, R. Stratton. Field and thermionic-field emission in Schottky barriers. *Sol. St. Electron.* 1966, 9, p. 695-707.
29. A. Y. C. Yu. Electron tunneling and contact resistance metal-silicon contact barriers. *Sol. St. Electron.* 1970, 13, p. 239-247.
30. R.K. Kupka, W.A. Anderson. Minimal ohmic contact resistance limits to n-type semiconductors. *J. Appl. Phys.* 1991, 69 (6), p.3623-3632.
31. Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках*. Наука, Ленинград, 1970.

32. А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы.* Под ред. А.Р. Регеля. Москва, Атомиздат, 1971.
33. Mahan G.D., Woods L.M., Multilayer Thermionic Refrigeration, *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80 (18), p. 4016-4019.
34. P.J. Taylor, J.R. Maddux, G. Meissner, R. Venkatasubramanian et al. Controlled improvement in specific contact resistivity for thermoelectric materials by ion implantation. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103, p. 043902-1 - 043902-4.
35. L.M. Vikhor, L.I. Anatyshuk, and P.V. Gorskyi. Electrical resistance of metal contact to  $Bi_2Te_3$  based thermoelectric legs. *J. Appl. Phys.* 2019, 126, p. 64503-1 – 164503-8.

Надійшла до редакції 19.09.2019

**Анатичук Л.І.,** *акад. НАН України*<sup>1,2</sup>  
**Вихор Л.М.,** *док. физ.-мат. наук*<sup>1</sup>, **Мицканюк Н.В.**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектричества НАН и МОН України,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Україна,  
*e-mail: anatyshuk@gmail.com;*

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет  
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,  
Черновцы, 58012, Україна

## КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМ БАРЬЕРОМ НА ГРАНИЦЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ – МЕТАЛЛ

*Рассмотрены теоретические аспекты оценки величины сопротивления, обусловленного переходом носителей заряда через потенциальный барьер на границе между термоэлектрическим материалом и металлом. Рассчитаны температурные зависимости удельного сопротивления границы для термоэлектрических ветвей из материалов на основе  $Bi_2Te_3$  с нанесенными антидиффузионных слоями никеля. Установлено, что величина сопротивления границы в таких ветвях изменяется с температурой от  $0.5 \cdot 10^{-7}$  до  $2.5 \cdot 10^{-7}$  Ом·см<sup>2</sup>. Показано, что уменьшить сопротивление границы можно путем повышения концентрации носителей заряда в ультратонком приконтактном слое термоэлектрического материала за счет легирования последнего. Установлено, что повышение концентрации легирующих примесей в приконтактной зоне на один порядок относительно ее оптимального значения в материале в целом приводит к уменьшению электрического сопротивления границы на два порядка. Библ. 35, рис. 6, табл. 1.*

**Ключевые слова:** контакт термоэлектрический материал – металл, потенциальный барьер, электрическое сопротивление границы.

**Anatyshuk L.I.,** *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*<sup>1,2</sup>

Vikhor L.M., *doc. phys. - math. sciences*<sup>1</sup>, Mitskaniuk N.V.

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,  
*e-mail: anatykh@gmail.com;*

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine

## CONTACT RESISTANCE DUE TO POTENTIAL BARRIER AT THERMOELECTRIC MATERIAL-METAL BOUNDARY

*The theoretical aspects of estimating the resistance due to carriers passing through a potential barrier at the boundary between thermoelectric material and metal are considered. The temperature dependences of boundary resistivity were calculated for thermoelectric legs of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> based materials with the deposited anti-diffusion nickel layers. It was established that the value of boundary resistance in such legs varies with temperature from  $0.5 \cdot 10^{-7}$  to  $2.5 \cdot 10^{-7}$  Ohm-cm<sup>2</sup>. It was shown that boundary resistance can be reduced by increasing carrier concentration in the ultra-thin nickel contact layer of thermoelectric material due to doping. It was established that increasing the concentration of doping impurities in the near-contact zone by one order of magnitude with respect to its optimal value results in decreasing electrical boundary resistance by two orders. Under these conditions, the resistance value approaches minimum possible value and is  $10^{-9}$  Ohm-cm<sup>2</sup>. Bibl. 35, Fig. 6, table 1.*

**Key words:** thermoelectric material-metal contact, potential barrier, electrical boundary resistance.

### References

1. Aswal D.K., Basu R., Singh A. (2016). Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Convers. Manag.*, 114, 50-67.
2. Anatykhuk L.I., Kuz R.V. (2012). The energy and economic parameters of Bi-Te based thermoelectric generator modules for waste heat recovery. *J. Thermoelectricity*, 4, 75-82.
3. Drabkin I.A., Osvensky V.B., Sorokin A.I., Panchenko V.P., Narozhnaia O.E. (2017). Kontaktnoie soprotivleniie v sostavnykh termoelektricheskikh vetviakh [Contact resistance in composite thermoelectric legs]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 51 (8), 1038-1040.
4. Anatykhuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. Tom 2. Termoelektricheskiie preobrazovateli energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
5. Semenyuk V.A. (2006). Thermoelectric cooling of electro-optic components. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. D.M. Rowe (Ed.). London, New York: CRC Taylor&Francis.
6. Semenyuk V. (2019). Effect of electrical contact resistance on the performance of cascade thermoelectric coolers. *J. Electron. Mater.*, 48(4), 1870-1876.
7. H. Bottner, J. Nurnus, A. Schubert. (2006). Miniaturized thermoelectric converters, in: *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*. D.M. Rowe (Ed.). London, New York: CRC Taylor&Francis.
8. Crane N.B., Mishra P., Murray J. L., Nolas G.S. (2009). Self-assembly for integration of microscale thermoelectric coolers. *J. of Electron. Mater.*, 38(7), 1252-1256.

9. Huang I-Yu, Linb Jr-Ching, She Kun-Dian, et al. (2008). Development of low-cost micro-thermoelectric coolers utilizing MEMS technology. *Sensors and Actuators*, A 148, 176-185.
10. Navone C., Soulier M., Plissonnier M., Seiler A.L. (2010). Development of  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ -based thermoelectric modules by a screen-printing process. *J. of Electron. Mater.*, 39(9), 1755-1759.
11. Goncalves L.M., Couto C., Alpuim P., Correia J.H. (2008). Thermoelectric micro converters for cooling and energy-scavenging systems. *J. Micromech. Microeng.*, 18, 064008-1 - 064008-5.
12. Y. Y. Zhou, J. L. Yu. (2012). Design optimization of thermoelectric cooling systems for applications in electronic devices. *Int. J. Refrig.*, 35, 1139-1144.
13. Vikhor L.M., Anatyhuk L.I., Gorskyi P.V. (2019). Electrical resistance of metal contact to  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based thermoelectric legs. *J. of Appl. Phys.*, 126, 164503-1 – 164503-8.
14. Jing H., Li Y., Xu L., et al. (2015). Interfacial reaction and shear strength of  $\text{SnAgCu/Ni/Bi}_2\text{Te}_3$ -based TE materials during aging. *Mater. Eng. and Perform.*, 24(12), 4844-4852.
15. Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y. (2019). Ni barrier in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties. *J. Alloys and Comp.*, 796, 314-320.
16. Chuang [C.-H.mailto:please\\_login](mailto:please_login), Lin [Y.-C.](#), Lin [C.-W.](#) (2016). Intermetallic reactions during the solid-liquid interdiffusion bonding of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$  thermoelectric material with Cu electrodes using a Sn interlayer. *Metals*, 6(4), 92-97.
17. Iyore O. D., Lee T. H., Gupta R. P., et al. (2009). Interface characterization of nickel contacts to bulk bismuth tellurium selenide. *Surf. Interface Anal.*, 41, 440-444.
18. Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. (2014). Practical contact resistance measurement method for bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based thermoelectric devices. *J. of Electron. Mater.*, 43(6), 1608-1612.
19. Joshi G., Mitchell D., Ruedin J., et al. (2019). Pulsed-light surface annealing for low contact resistance interfaces between metal electrodes and bismuth telluride thermoelectric materials. *J. Mater. Chem. C*, 7, 479-484.
20. Gupta R. P., Xiong K., White J. B., Cho K., Alshareef H.N., Gnade B.E. (2010). Low resistance ohmic contacts to  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  using Ni and Co metallization. *J. of Electrochem. Soc.*, 157(6), H666-H670.
21. Bartkowiak M., Mahan G.D. (2001). Heat and electricity transport through interfaces, in: *Recent Trends in Thermoelectric Materials, vol. II, Semiconductors and Semimetals*, vol. 70. New York: Academic Press.
22. Da Silva L. W., Kaviany M. (2004). Microthermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 47(10-11), 2417-2435.
23. Vikhor L.M., Gorskyi P.V. (2015). Heat and charge transport at thermoelectric material-metal boundary. *J. Thermoelectricity*, 6, 5-15.
24. Bartkowiak M., Mahan G.D. (1999). Boundary effects in thin-film thermoelectrics. *Proc. of Mat. Res. Soc. Symp.*, 545, 265-272.
25. Rhoderick E.H. (1978). *Metal-semiconductor contacts*. Oxford: Clarendon Press.
26. Goldberg Yu.A. (1994). Omicheskii kontakt metall-poluprovodnik AIIIbV: metody sozdaniia i svoistva [Ohmic contact metal- AIIIbV semiconductor: methods of creation and properties]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov - Semiconductors*, 28(10), 1681-1698.
27. Sze S.M., Ng, Kwok K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. (3rd Ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

28. Padovani F.A., Stratton R. (1966). Field and thermionic-field emission in Schottky barriers. *Sol. St. Electron*, 9, 695-707.
29. Yu. A. Y. C. (1970). Electron tunneling and contact resistance metal-silicon contact barriers. *Sol. St. Electron*.13, 239-247.
30. Kupka R.K., Anderson W.A. (1991). Minimal ohmic contact resistance limits to n-type semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 69 (6), 3623-3632.
31. Askerov B.M. (1970). *Kineticheskiie efekty v poluprovodnikakh [Kinetic effects in semiconductors]*. Leningrad: Nauka.
32. Okhotin A.S., Yefremov A.A., Okhotin V.S., Pushkarskiy A.S. (1971). *Termoelektricheskiie genetary [Thermoelectric generators]*. A.R.Regel (Ed.) Moscow: Atomizdat, 1971.
33. Mahan G.D., Woods L.M. (1998). Multilayer thermionic refrigeration. *Phys. Rev. Lett*, 80(18), 4016-4019.
34. Taylor P.J., Maddux G.R., Meissner G., Venkatasubramanian R., et al. (2013). Controlled improvement in specific contact resistivity for thermoelectric materials by ion implantation. *Appl. Phys. Lett*, 103, 043902-1 - 043902-4.
35. Vikhor L.M., Anatychuk L.I., Gorskyi P.V. (2019). Electrical resistance of metal contact to  $Bi_2Te_3$  based thermoelectric legs. *J. Appl. Phys*, 126, 64503-1 – 164503-8.

Submitted 19.09.2019