

УДК 537.32

Горський П.В. док. фіз.-мат. наук^{1,2}



Горський П.В.

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна; e-mail: anatych@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна

ПРО ВПЛИВ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ НА ЕЛЕКТРИЧНИЙ ТА ТЕПЛОВИЙ КОНТАКТНІ ОПОРИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ – МЕТАЛ

Показано, що електричний та тепловий контактні опори термоелектричний матеріал (ТЕМ) метал у структурах з антидифузійними шарами істотно зростають, якщо перехідний контактний шар складається з підшару інтерметаліду та підшару композиту ТЕМ – інтерметалід. У парі телурид вісмуту – нікель таким домінуючим інтерметалідам є $NiTe_2$. За загальної товщини перехідного шару телурид вісмуту-дітелурид нікелю рівної 40 мкм електричний контактний опір змінюється в інтервалі від $1.28 \cdot 10^{-6}$ до $3.46 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², а тепловий – в інтервалі від 0.131 до 0.195 К·см²/Вт. З часом цей шар може рости, і, наприклад, за загальної товщини 200 мкм його електричний контактний опір змінюється у тому самому температурному інтервалі від $6.40 \cdot 10^{-6}$ до $1.73 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², а тепловий – в інтервалі від 0.655 до 0.975 К·см²/Вт. Це зростання істотно впливає не лише на споживчі характеристики, а й на надійність, довговічність та ресурсну стійкість термоелектричних перетворювачів енергії. Поряд з цим показано, що композит дітелурид нікелю – телурид вісмуту не є високоефективним термоелектричним матеріалом, але безрозмірна термоелектрична ефективність композиту телурид вісмуту – висоелектропровідні металеві кластери може стати істотно більшою. Знайдено граничну безрозмірну термоелектричну ефективність такого композиту.

Ключові слова: контактний опір, нестационарна дифузія, інтерметалід, термоелектричний матеріал, легування, металізований композит, поріг перколяції, нанокластери, оптимальний склад композиту, гранична безрозмірна термоелектрична ефективність, високотемпературна надпровідність.

Вступ

Відомо, що електричний та тепловий контактні опори ТЕМ – метал справляють істотний вплив на споживчі характеристики термоелектричних перетворювачів енергії, особливо в умовах мініатюризації. Але якщо контактні структури, і, отже, перехідні контактні шари, створюються шляхом паяння, можливість зниження зазначених опорів істотно обмежена утворенням інтерметалідів, які мають істотно менші електропровідність та теплопровідність, ніж «чисті» метали. Слід зазначити, що власне нікель дифундує у телурид вісмуту та сплави на його основі відносно повільно [1]. Натомість у процесі виготовлення і старіння контактних структур у нікель інтенсивно дифундує телур, утворюючи за рахунок термічно активованих реакцій на межі поділу шари телуридів нікелю, серед яких домінує дітелурид нікелю $NiTe_2$ [2]. Термоелектричні

властивості дітелуриду нікелю, утвореного саме таким шляхом, не вивчалися. Однак вивчалися термоелектричні властивості спеціально отриманих сплавів системи $Ni-Te$ різного складу [3, 4]. Тому у [3], зокрема, зазначається, що $NiTe_2$ за 300 К має електропровідність 7500 См/см та термоЕРС близько 10 мкВ/К. Таким чином, до певної міри його властивості схожі на властивості металу.

Саме утворення цього інтерметаліду в першу чергу зумовлює істотне зростання електричного та теплового контактних опорів перехідних контактних шарів. Більше того, шари інтерметалідів під впливом температури, а, отже, і електричного струму, здатні рости. Це веде до зростання електричного та теплового контактних опорів. Окрім того, інтерметаліди, утворені в результаті міжфазних реакцій на межах поділу, мають істотно меншу механічну міцність, ніж сплави такого ж складу. Таким чином, утворення інтерметалідів справляє негативний вплив не лише на споживчі характеристики, а й на надійність, стабільність та ресурсну стійкість термоелектричних перетворювачів енергії. Однак метою даної статті є головним чином дослідження температурних залежностей електричного та теплового контактних опорів перехідних шарів, утворених інтерметалідами.

Розрахунок структури контактного шару

Розподіл молекулярних кластерів інтерметаліду у ТЕМ будемо визначати з рівняння нестационарної дифузії, яке у випадку нульової інтенсивності джерела має вигляд:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0, \quad (1)$$

де n – концентрація кластерів інтерметаліду на глибині x від межі поділу ТЕМ – метал, t – час, D – коефіцієнт дифузії, який ми вважаємо незалежним від координати, часу та концентрації кластерів інтерметаліду. Для однозначного розв'язання рівняння (1) зробимо такі модельні припущення: 1) на початку процесу створюється тонкий шар атомів кластерів товщини δ з концентрацією n_0 ; 2) поблизу межі поділу весь час підтримується концентрація n_0 . За припущення 1 рівняння (1) має такий розв'язок:

$$n(x,t) = n_0 \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-\delta}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (2)$$

де $\operatorname{erf}(\dots)$ – так званий інтеграл похибок.

Але для того, щоб задовольнялось припущення 2, необхідно, щоб товщина шару δ змінювалась з часом за законом $\delta = 6\sqrt{Dt}$. Саме така зміна у багатьох випадках і відбувається насправді. Причому цей шар у даному випадку є шаром інтерметаліду. З формули (2) випливає, що власне контактна структура складається з двох частин: шару інтерметаліду товщиною $6\sqrt{Dt}$ і шару ТЕМ товщиною $6\sqrt{Dt}$ з вкрапленими у нього кластерами інтерметаліду, концентрація яких спадає до нуля. Такий розподіл за координатою у структурі загальною товщиною $12\sqrt{Dt}$ схематично зображено на рис.1.

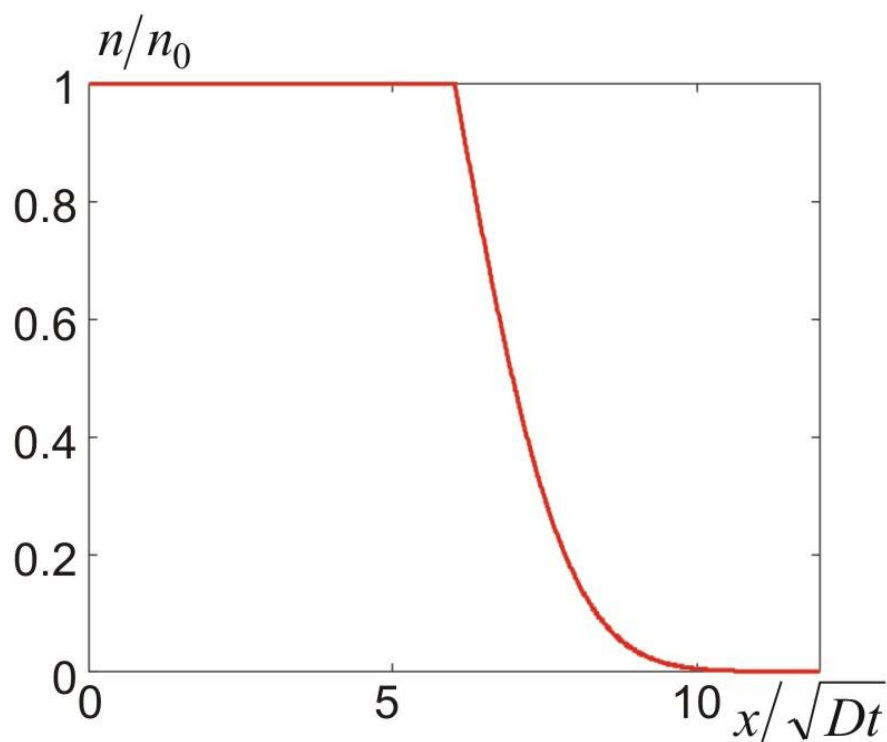


Рис. 1. Розподіл кластерів інтерметаліду у перехідному шарі

Цьому розподілові відповідає такий нормований на товщину перехідного шару розподіл об'ємної частки інтерметаліду у перехідному шарі:

$$v_i(y) = \frac{(A_i/\gamma_i)[1 - \operatorname{erf}(3y)]}{(A_i/\gamma_i)[1 - \operatorname{erf}(3y)] + (A_s/\gamma_s)\operatorname{erf}(3y)}, \quad (3)$$

де A_i , A_s , γ_i , γ_s – молекулярні маси та густини інтерметаліду та ТЕМ відповідно, $\operatorname{erf}(z)$ – так званий інтеграл похибок. Умовно вважаючи кластер інтерметаліду сферичним, визначимо його мінімальний діаметр. Він дорівнює:

$$d_{\min} = \sqrt[3]{\frac{6A_i N_{\min}}{\pi\gamma_i N_A}}, \quad (4)$$

де N_A – число Авогадро, N_{\min} – мінімальна кількість атомів у кластері, необхідна для приписування йому макроскопічних властивостей інтерметаліду в цілому. Якщо кластер містить, наприклад, 10^6 атомів, то такі макроскопічні властивості можна приписати йому з точністю до 0.1%. Приймаючи $A_i = 312$, $\gamma_i = 7750 \text{ кг/м}^3$, отримаємо $d_{\min} = 50.3 \text{ нм}$. В подальшому будемо вважати, що кластери мають діаметр 100 нм.

Розрахунок електричного та теплового контактних опорів та обговорення отриманих результатів.

Враховуючи, що у рамках вищевикладеного підходу перехідний шар розглядається як композит, у якому має місце явище перколяції, його електропровідність σ_c та теплопровідність κ_c визначатимемо так [5,6]:

$$\sigma_c = 0.25 \left\{ \sigma_s (2 - 3v_i) + \sigma_i (3v_m - 1) + \sqrt{[\sigma_s (2 - 3v_i) + \sigma_i (3v_i - 1)]^2 + 8\sigma_i \sigma_s} \right\}, \quad (5)$$

$$\kappa_c = 0.25 \left\{ \kappa_i (2 - 3v_i) + \kappa_s (3v_i - 1) + \sqrt{[\kappa_s (2 - 3v_i) + \kappa_i (3v_i - 1)]^2 + 8\kappa_i \kappa_s} \right\}. \quad (6)$$

ТермоЕРС перехідного контактного шару визначатимемо так:

$$\alpha_c = \frac{\int_0^1 \{ (\alpha_i / \kappa_i) v_i(y) + (\alpha_s / \kappa_s) [1 - v_i(y)] \} dy}{\int_0^1 \{ \kappa_i^{-1} v_i(y) + \kappa_s^{-1} [1 - v_i(y)] \} dy}. \quad (7)$$

Електричний та тепловий контактні опори визначатимемо за формулами:

$$r_{ce} = d \int_0^1 \frac{dy}{\sigma_c}, \quad (8)$$

$$r_{te} = d \int_0^1 \frac{dy}{\kappa_c}. \quad (9)$$

Окрім того, до цих величин додаємо електричний та тепловий контактні опори власне шарів інтерметаліду.

Апроксимацію необхідних температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів ТЕМ та інтерметаліду на підставі відомих загальних співвідношень [7, 8] за модельних припущень, викладених у працях [6, 9] здійснюватимемо у наступному порядку.

За відомим значенням термоЕРС α_{s0} ТЕМ за певної температури T_0 з рівняння:

$$\alpha_{s0} = \frac{k}{e} \left[\frac{2F_1(\eta_0)}{F_0(\eta_0)} - \eta_0 \right] \quad (10)$$

визначимо значення η_0 зведеного хімічного потенціалу газу носіїв заряду за цієї температури.

Використовуючи умову сталості концентрації носіїв заряду, з рівняння

$$\frac{T^{1.5} F_{0.5}(\eta)}{T_0^{1.5} F_{0.5}(\eta_0)} = 1 \quad (11)$$

визначимо температурну залежність зведеного хімічного потенціалу η у заданому інтервалі температур.

Зі співвідношення

$$L_s(\eta) = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right] \quad (12)$$

визначимо температурну залежність числа Лоренца ТЕМ.

Температурна залежність електропровідності ТЕМ визначається так:

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1.5} \frac{F_0(\eta)F_{0.5}(\eta_0)}{F_{0.5}(\eta)F_0(\eta_0)}. \quad (13)$$

Температурна залежність теплопровідності визначається так:

$$\kappa_s = \sigma_s L_s(\eta) T + [\kappa_{s0} - \sigma_{s0} L_s(\eta_0) T_0] \frac{T_0}{T}. \quad (14)$$

У формулах (8) – (11) через $F_m(\eta)$ позначено інтеграли Фермі, які визначаються наступним співвідношенням:

$$F_m(\eta) = \int_0^{\infty} x^m [\exp(x - \eta) + 1]^{-1} dx. \quad (15)$$

Інтерметалід $NiTe_2$, у відповідності з даними [3], розглядатимемо як метал і вважатимемо його електропровідність обернено пропорційною до температури:

$$\sigma_i = \sigma_{i0} (T_0/T), \quad (16)$$

а його теплопровідність, у відповідності з законом Відемана – Франца, вважатимемо в основному зумовленою вільними носіями заряду, незалежною від температури і рівною:

$$\kappa_i = (\pi^2 k^2 / 3e^2) \sigma_{i0} T_0. \quad (17)$$

Окрім того, враховуючи розсіювання носіїв заряду у інтерметаліді на межах кластерів, значення електропровідності та теплопровідності «масивного зразка» інтерметаліду будемо множити на такий коректувальний коефіцієнт:

$$K_c = 1.5 \int_0^1 \int_0^1 \frac{(d_c T / l_0 T_0) \sqrt{1+x^2-2xy}}{0-1(d_c T / l_0 T_0) \sqrt{1+x^2-2xy} + 2} x^2 dy dx. \quad (18)$$

У цій формулі d_c – діаметр кластера, l_0 – довжина вільного пробігу електрона у інтерметаліді за температури T_0 .

Зауважимо, що цей коректувальний коефіцієнт ми використовуємо виключно для перехідного шару з кластерами. Шар же власне інтерметаліду ми вважаємо суцільним, і, отже, для нього покладаємо коректувальний коефіцієнт рівним 1.

Результати розрахунків температурних залежностей електричного та теплового контактних опорів телурид вісмуту – нікель за наявності інтерметалідів у перехідному шарі наведено на рис.2 і 3.

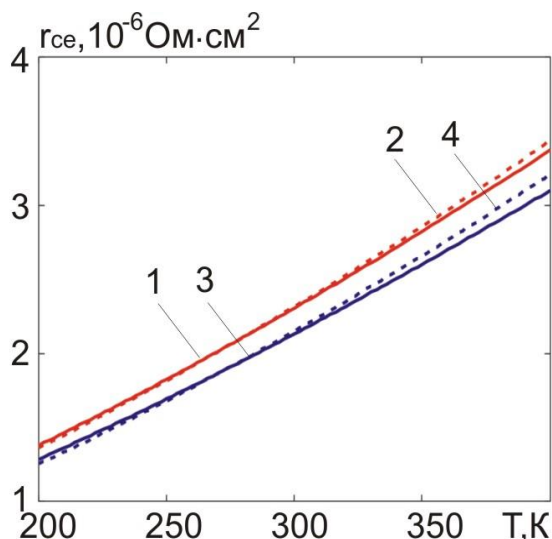


Рис. 2. Температурні залежності електричного контактного опору перехідного контактного шару товщиною 40 мкм: 1,2 – до вирівнювання концентрації кластерів інтерметаліду без урахування і з урахуванням розсіювання носіїв заряду на межах кластерів, 3,4 – після вирівнювання концентрації кластерів інтерметаліду без урахування і з урахуванням розсіювання носіїв заряду на межах кластерів

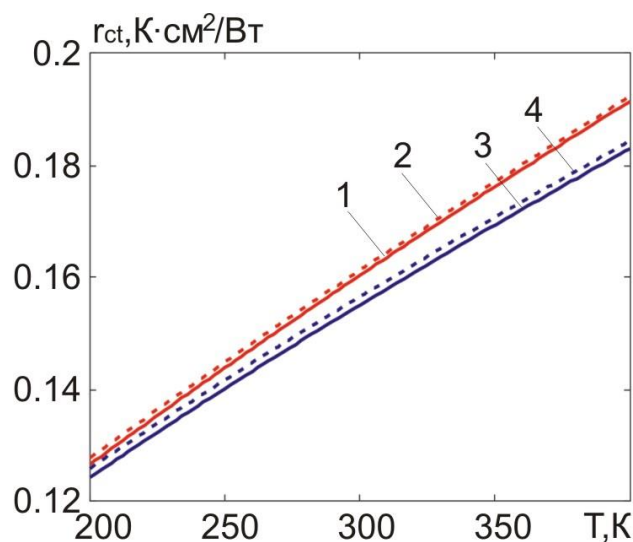


Рис. 3. Температурні залежності електричного контактного опору перехідного контактного шару товщиною 40 мкм: 1,2 – до вирівнювання концентрації кластерів інтерметаліду без урахування і з урахуванням розсіювання носіїв заряду на межах кластерів, 3,4 – після вирівнювання концентрації кластерів інтерметаліду без урахування і з урахуванням розсіювання носіїв заряду на межах кластерів

При побудові графіків прийнято, що $T_0 = 300$ К, $\alpha_{s0} = 200$ мкВ/К, $\sigma_{s0} = 800$ См/см, $\kappa_{s0} = 1.4$ Вт/(м·К), $\sigma_{i0} = 7500$ См/см, $l_0 = 5$ нм.

З графіків видно, що за загальної товщини перехідного шару телурид вісмуту – дітелурид нікелю рівної 40 мкм електричний контактний опір змінюється в інтервалі від $1.28 \cdot 10^{-6}$ до $3.46 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², а тепловий – в інтервалі від 0.131 до 0.195 К·см²/Вт. З часом цей шар може рости, і, наприклад, за загальної товщини 200 мкм його електричний контактний опір змінюватиметься у тому самому температурному інтервалі від $6.40 \cdot 10^{-6}$ до $1.73 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², а тепловий – в інтервалі від 0.655 до 0.975 К·см²/Вт. Це зростання істотно впливає не лише на споживчі характеристики, а й на надійність, довговічність та ресурсну стійкість термоелектричних перетворювачів енергії. Зазначимо також, що після вирівнювання концентрації кластерів у перехідному шарі електричний та тепловий контактні опори дещо зменшуються у порівнянні з нерівномірним розподілом, який диктується процесами нестационарної дифузії, отже це вирівнювання можна вважати позитивним фактором. Розсіювання носіїв заряду на межах кластерів в цілому дещо підвищує електричний та тепловий контактні опори, хоча й незначно.

Під час розрахунків ми були змушені вважати, що інтерметалід у контактному шарі володіє тими ж самими властивостями, що й сплав відповідного складу. Але це є досить істотне наближення, оскільки умови утворення цього інтерметаліду за рахунок міжфазних реакцій у контактному шарі докорінно відрізняються від умов, які мають місце під час прямого сплавлення нікелю з телуром. Ця відмінність може призвести лише до зростання електричного та теплового контактних опорів порівняно з їх розрахунковими значеннями.

Чи можуть композити дітелурид нікелю – телурид вісмуту слугувати в якості термоелектричних матеріалів?

Для відповіді на це питання було розраховано залежність безрозмірної термоелектричної ефективності згаданих композитів за температури 400 К від об'ємного вмісту дітелуриду нікелю в них, яку наведено на рис.4.

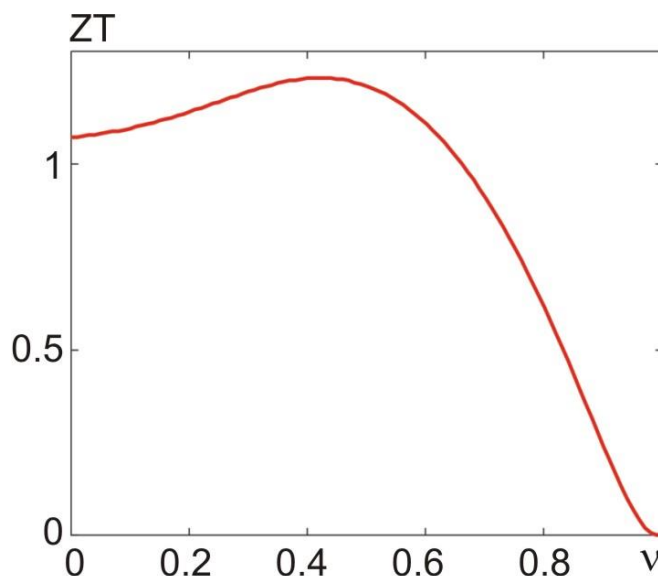


Рис. 4. Залежність безрозмірної термоелектричної ефективності композитів дітелурид нікелю – телурид вісмуту за температури 400 К від об'ємного вмісту дітелуриду нікелю в них

При побудові графіку вважалось, що термоЕРС дітелуриду нікелю дорівнює 10 мкВ/К і не залежить від температури. З графіка видно, що при вмісті дітелуриду нікелю у кількості, яка приблизно дорівнює 50 об.%, термоелектрична ефективність зростає приблизно на 20% порівняно з чистим телуридом вісмуту. Далі вона стрімко спадає до малого значення, притаманного чистому дітелуридові нікелю. Але це вірно лише тоді, коли наш гіпотетичний матеріал справді є композитом і при цьому дітелурид нікелю у ньому має властивості сплаву відповідного складу. Лише в цьому випадку можна розглядати питання про доцільність виготовлення і використання такого матеріалу, враховуючи і інші зазначені вище аспекти.

Про граничні можливості «металізованих» термоелектричних композитів

Зауважимо, що навіть на перший погляд незначне зростання термоелектричної ефективності описаного вище гіпотетичного композиту у порівнянні з чистим ТЕМ, відображене на рис.4, можливе головним чином тому, що додання високоелектропровідної, а, отже і високотеплопровідної, домішки до вихідного ТЕМ на доволі значному інтервалі об'ємного вмісту домішки порівняно мало впливає на термоЕРС композиту в цілому. Тому, вважаючи термоЕРС домішки малою, або навіть рівною нулеві за абсолютною величиною, має певний зміст дослідити вплив цієї домішки на термоелектричну ефективність композиту при зростанні її електропровідності. Результати цього дослідження наведено на рис. 5.

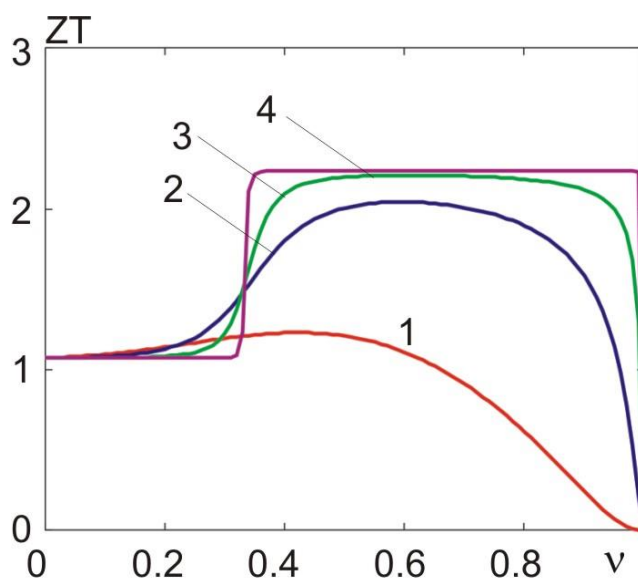


Рис.5. Залежність термоелектричної ефективності композиту металевих домішок – телурид вісмуту від об'ємної частки домішки за температури 400 К та значень електропровідності домішки за 300 К у См/см: 1 – 7500, 2 – 75000, 3 – $5 \cdot 10^5$, 4 – $5 \cdot 10^7$.

З графіків ми бачимо, що при зростанні електропровідності металевих домішок по перше стає різко вираженим поріг перколяції, по друге максимальна термоелектрична ефективність «металізованого» композиту досить стрімко прямує до максимально досяжного значення. Вочевидь, граничне значення термоелектричної ефективності «металізованого» термоелектричного композиту за деякої температури T дорівнює:

$$ZT_{\max} = \frac{\alpha_s^2(T)\sigma_m T}{(\pi^2/3)(k/e)^2\sigma_m T} = \frac{3e^2\alpha_s^2(T)}{(\pi k)^2}. \quad (19)$$

Важливим є те, що у цій формулі фігурує термоЕРС *напівпровідникового* ТЕМ за даної температури, але електропровідність, теплопровідність, і, отже, число Лоренца *металу*. Зрозуміло, що такий підхід коректно відображає фізичну ситуацію в тому і лише в тому випадку, коли напівпровідник і метал при входженні до складу композиту за будь якого його складу зберігають притаманні їм макроскопічні значення кінетичних коефіцієнтів включно з їх температурними залежностями. Тоді, підставивши, наприклад, $\alpha_s(400) = 235$ мкВ/К, отримаємо $ZT_{\max} = 2.236$, що більш ніж у два рази перевищує термоелектричну ефективність, характерну для традиційних сплавів на основі системи *Bi(Sb) – Te(Se)*. Ще більш разючий результат можна отримати, якщо взяти у якості ТЕМ, наприклад, антимонід цинку, для якого термоЕРС можна вважати рівною, припустимо, 700 мкВ/К. Тоді максимальне значення термоелектричної ефективності «металізованого» термоелектричного композиту на його основі дорівнюватиме 19.8, в той час, як зазвичай сплави системи *Zn-Cd-Sb* мають більш ніж на 1 – 2 порядки нижчу термоелектричну ефективність. Таким чином постають питання про технологічну можливість виготовлення саме таких *металізованих композитів*, а не просто *легованих металевими домішками матеріалів*, які, на відміну від композитів, вочевидь, не матимуть таких переваг, їх стабільність, ресурсну стійкість та можливість використання при створенні конкретних конструкцій термоелектричних перетворювачів енергії з урахуванням специфіки їх функціонування.

Слід зазначити, що реакції між металом і компонентами ТЕМ з утворенням інтерметалідів з відносно високим питомим електричним опором є істотною перешкодою для суттєвого підвищення термоелектричної добротності та ефективності ТЕМ як шляхом легування їх металевими домішками, так і шляхом створення «металізованих» термоелектричних композитів. Виходячи з результатів дослідження можна сформулювати такий перелік вимог до матеріалів, придатних для отримання високоефективних «металізованих» двофазних термоелектричних композитів:

1)напівпровідниковий ТЕМ повинен мати якомога вищу за абсолютною величиною термоЕРС у робочому інтервалі температур;

2)метал повинен мати якомога менший питомий електричний опір і або не реагувати з компонентами ТЕМ, або утворювати з ними інтерметаліди, електропровідність та теплопровідність яких би якомога істотніше відрізнялись від електропровідності та теплопровідності ТЕМ у бік збільшення;

3)термоЕРС металу або інтерметаліду за цих умов принципової ролі не відіграє і може бути малою за абсолютною величиною.

Однак навіть якщо ці вимоги сумісні між собою і технологічно здійсненні, композит ще повинен мати такі теплові та механічні властивості і таку сумісність з іншими матеріалами, які б дозволяли використовувати його для створення конкретних пристроїв.

У зв'язку з усім сказаним читач, можливо, задасть питання про те, що буде, якщо замість металевих домішок використати спеціально виготовлені гранули на основі високотемпературної надпровідної кераміки. На даному етапі автор статті не готовий давати аргументовану відповідь на таке питання. Для цього є дві причини. Перша полягає в тому, що надпровідності, наприклад, за кімнатної температури поки що не досягнуто. Друга полягає в тому, що самі по собі традиційні поняття термоелектричної добротності та ефективності ТЕМ, яким би «добрим» чи «поганим» він

не був, мають певний зміст не в останню чергу тому, що перенос заряду у ньому описується законом Ома. А у надпровідному стані закон Ома застосовний лише до «нормальної», себто не надпровідної частини матеріалу. Електродинаміка надпровідної частини є принципово іншою. Та й, як це видно з рис. 5, геть немає нагальної необхідності у безмежній електропровідності «металевої» частини композиту. З іншого боку надпровідна кераміка, як компонент ТЕМ, можливо, стала б у пригоді при створенні високоякісних *охолоджувальних* матеріалів і пристроїв, особливо мініатюрних, для криогенних температур, але це питання потребує спеціальних ґрунтовних досліджень, які не є предметом даної статті.

Висновки

1. Показано, що утворення інтерметалідів у перехідному контактному шарі ТЕМ – метал істотно підвищує відповідні тепловий та електричний контактні опори.
2. Встановлено умови високої добротності двофазних «металізованих» термоелектричних композитів і сформульовано вимоги до матеріалів, з яких їх доцільно виготовляти.
3. У загальному вигляді знайдено граничне значення термоелектричної добротності «металізованих» термоелектричних композитів.

Література

1. Lan Y.C. Diffusion of nickel and tin in p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric materials / Y.C. Lan, D.Z. Wang, G. Chen, Z.F. Ren // *Appl. Phys. Let.* – 2008. – Vol.92. – 101910. – P. 1-3.
2. Chen L. Nickel barrier in Bi_2Te_3 based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties./ Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y. // *J. of Alloys and Compounds.* – 2019. – Vol.796. – P.314-320. (<http://www.elsevier.com/locate/jalcom>).
3. Жузе В.П. / В.П. Жузе, А.Р. Регель. Электрические свойства сплавов системы NiTe-NiTe_2 /ЖТФ. – 1955. – Т.25. – Вып.6. – С.978.
4. Чижигов В.М., Счастливы В.П. Теллур и теллуриды. – М.: Наука, 1966, 280с.
5. Снарский А.А.Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, В.Н. Лагарьков // ФТП. – 2012. – Т.46. – С. 677-683.
6. Горський П.В. Про температурні залежності термоелектричних характеристик перехідного шару термоелектричний матеріал-метал з урахуванням явища перколяції / Горський П.В., Мицканюк Н.В.// *Термоелектрика.* – 2019,№3 – С.5-22.
7. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, И.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука – 1972. – 322с.
8. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика. / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. // М.: Наука – 1979. – 528 с.
9. Горський П.В. Про температурні залежності термоелектричних характеристик перехідного шару термоелектричний матеріал-метал без урахування явища перколяції / Горський П.В., Мицканюк Н.В.// *Термоелектрика.* – 2019,№2 – С.5-23.

Надійшла до редакції 17.10.2019

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

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

²Черновицкий национальный университет
имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинського 2
Черновцы, 58012, Украина

О ВЛИЯНИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ И ТЕПЛОВОЕ КОНТАКТНЫЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ - МЕТАЛЛ

Показано, что электрическое и тепловое контактные сопротивления термоэлектрический материал (ТЭМ) – металл в структурах с антидиффузионными слоями существенно возрастают, если переходный контактный слой состоит из подслоя интерметаллида и подслоя композита ТЭМ - интерметаллид. В паре теллурид висмута - никель таким доминантным интерметаллидом является $NiTe_2$. При общей толщине переходного слоя теллурид висмута-дителлурид никеля равной 40 мкм в температурном интервале 200 – 400 К его электрическое контактное сопротивление изменяется в интервале от $1.28 \cdot 10^{-6}$ до $3.46 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², а тепловое - в интервале от 0.131 до 0.195 К·см²/Вт. Со временем этот слой может расти, и, например, при общей толщине 200 мкм его электрическое контактное сопротивление изменяется в том же температурном интервале от $6.40 \cdot 10^{-6}$ до $1.73 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², а тепловой - в интервале от 0.655 до 0.975 К·см²/Вт. Этот рост существенно влияет не только на потребительские характеристики, но и на надежность термоэлектрических преобразователей энергии. Наряду с этим показано, что композит дителлурид никеля - теллурид висмута не является высокоэффективным термоэлектрическим материалом, но безразмерная термоэлектрическая эффективность композита теллурид висмута - высокоэлектропроводные металлические кластеры может стать существенно больше. Найдена предельная безразмерная термоэлектрическая эффективность такого композита. Библ. 9, рис. 5.

Ключевые слова: контактное сопротивление, нестационарная диффузия, интерметаллиды, термоэлектрический материал, легирование, металлизированный композит, порог перколяции, нанокластеры, оптимальный состав композита, предельная безразмерная термоэлектрическая эффективность, высокотемпературная сверхпроводимость.

Gorskyi P.V. *dok. phys.-mat. sciences*^{1,2}¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

ON THE EFFECT OF INTERMETALLICS ON THE ELECTRICAL AND THERMAL CONTACT RESISTANCES THERMOELECTRIC MATERIAL - METAL

It is shown that the electrical and thermal contact resistances thermoelectric material (TEM) - metal in structures with anti-diffusion layers increase significantly, if transient contact layer consists of a sublayer of intermetallic and a sublayer of TEM-intermetallic composite. In a couple of bismuth telluride-nickel, $NiTe_2$ is a dominant intermetallic. With a total thickness of transient layer of bismuth telluride-nickel ditelluride of $40 \mu m$ its electrical resistance will vary in the range from $1.28 \cdot 10^{-6}$ to $3.46 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, and thermal – in the range from 0.131 to 0.195 $\text{K} \cdot \text{cm}^2 / \text{W}$. Over time, this layer can grow and, for instance, with a total thickness of $200 \mu m$ its electrical contact resistance will vary in the same temperature range from $6.40 \cdot 10^{-6}$ to $1.73 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, and thermal – in the range from 0.655 to 0.975 $\text{K} \cdot \text{cm}^2 / \text{W}$. This growth significantly affects not only the consumer characteristics, but also the reliability, life and durability of thermoelectric energy converters. In addition, it is shown that nickel ditelluride - bismuth telluride composite is not a highly efficient thermoelectric material, but the dimensionless thermoelectric figure of merit of the bismuth telluride - high-conductivity metal clusters can become significantly higher. The boundary thermoelectric figure of merit of such a composite was found. Bibl. 9, Fig. 5.

Key words: contact resistance, nonstationary diffusion, intermetallic, thermoelectric material, doping, metallized composite, percolation threshold, nanoclusters, optimal composition of composite, boundary dimensionless thermoelectric figure of merit, high-temperature superconductivity.

References

1. Lan Y.C., Wang D.Z., Chen G., Ren Z.F. (2008). Diffusion of nickel and tin in p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett*, 92, 101910, 1-3.
2. Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y. (2019). Nickel barrier in Bi_2Te_3 based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties. *J. of Alloys and Compounds*, 796, 314-320. (<http://www.elsevier.com/locate/jalcom>).
3. Zhuze V.P., Regel A.R. (1955). Elektricheskiye svoystva sistemy NiTe-NiTe_2 [Electrical properties of system NiTe-NiTe_2 alloys]. *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki – Technical Physics*, 25(6), 978 [in Russian].
4. Chizikov V.M., Schastlivyi V.P. (1966). Tellur i telluridy [Tellurium and tellurides]. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Snarskii A.A., Sarychev A.K., Bezudnov I.V., Lagar'kov V.N. (2012). Termoelektricheskaya dobrotnost' obiomnykh nanostrukturirovannykh kompozitov s raspredelionnymi parametrami [Thermoelectric figure of merit of bulk nanostructured composites with distributed parameters]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 46, 677-683 [in Russian].

6. Gorskyi P.V., Mytskaniuk N.V. (2019). On the temperature dependences of thermoelectric characteristics of thermoelectric material-metal transient layer with regard to percolation effect. *J. Thermoelectricity*, 3, 5-22.
7. Goltsman B.M., Kudinov I.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi_2Te_3* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]. Moscow: Nauka [in Russian].
8. Lifshits E.M., Pitaevskii L.P. (1979). *Fizicheskaya kinetika* [Physical Kinetics]. Moscow: Nauka [in Russian].
9. Gorskyi P.V., Mytskaniuk N.V. (2019). On the temperature dependences of thermoelectric characteristics of thermoelectric material-metal transient layer without regard to percolation effect. *J. Thermoelectricity*, 2, 5-23.

Submitted 17.10.2019