



Горський П.В.

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

Мицканюк Н.В.^{1,2}

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

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



Мицканюк Н.В.

ПРО ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕХІДНОГО ШАРУ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ-МЕТАЛ БЕЗ УРАХУВАННЯ ЯВИЩА ПЕРКОЛЯЦІЇ

У Розрахунковим шляхом отримано основні співвідношення, які визначають температурні залежності термоелектричних характеристик перехідних контактних шарів термоелектричний матеріал-метал без урахування теорії протікання. Конкретні кількісні результати та графіки температурних залежностей електричного та теплового контактних опорів, термоЕРС, фактору потужності та безрозмірної термоелектричної ефективності наведено для контактної пари телурид вісмуту – нікель. Встановлено, що разі нерівномірного розподілу атомів металу в інтервалі температур 200 – 400 K, інтенсивності надходження атомів металу у перехідний шар, яка відповідає зміні розподілу атомів металу за товщиною перехідного шару від лінійного до квадратичного та інтервалі товщин перехідного шару від 20 до 150 мкм електричний контактний опір змінюється від $1.8 \cdot 10^{-7}$ до $4.8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², тепловий контактний опір – від 0.022 до 0.35 К·см²/Вт, термоЕРС – від 155 до 235 мкВ/К, фактор потужності – від $1.6 \cdot 10^{-4}$ до $2.9 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність – від 0.55 до 1.7. Бібл. 34, рис. 21.

Ключові слова: контакт термоелектричний матеріал – метал, приконтактний перехідний шар, електричний контактний опір, тепловий контактний опір, термоЕРС, фактор потужності, безрозмірна термоелектрична ефективність, температурні залежності.

Вступ

Ефективність термоелектричних модулів, яка в основному визначається добротністю термоелектричних матеріалів віток термоелементів, суттєво залежить від електричного опору контакту на границях між напівпровідниковими матеріалами віток з металевими комутаційними шарами. Контактний опір є однією з основних причин того факту, що в термоелектричних охолоджувачах і генераторах властивості матеріалів не реалізуються в повній мірі [1–3]. Загальновідомо, що тепло Джоуля, яке виділяється на контактних опорах, зменшує енергетичну ефективність термоелектричних перетворювачів і призводить до залежності їх характеристик від висоти віток термоелементів [4]. Вплив контактного опору на характеристики термоелектричних пристроїв стає більш суттєвим в умовах мініатюризації віток термоелементів, коли товщина перехідних контактних шарів термоелектричний матеріал (ТЕМ)-метал вздовж напрямків електричного струму стає співмірною з висотою термоелектричних віток [5, 6] Мініатюризація

термоелектричних перетворювачів енергії є сучасним напрямком їх вдосконалення [7 – 12], спрямованим в першу чергу на скорочення витрат термоелектричних матеріалів і здешевлення за рахунок цього термоелектричних модулів. Тому актуальними є дослідження електричних властивостей перехідних шарів ТЕМ-метал, спрямовані на зменшення величини контактного опору і збереження тим самим високих значень характеристик термоелектричних перетворювачів в умовах мініатюризації.

Для проектування термоелектричних модулів і розрахунку їх характеристик використовують значення контактної опору, встановлені експериментально. Для вимірювання цих значень застосовуються, як правило, достатньо складні методи і установки [13 – 17]. Контактний опір залежить від технології отримання термоелектричних матеріалів, способів формування їх контактів з металевими шарами, від попередньої обробки поверхонь напівпровідникових кристалів [16, 18 – 20] та інших факторів. Тому експериментальні величини контактної опору для конкретних пар ТЕМ-метал можуть суттєво відрізнятися, що ускладнює аналіз і оптимізацію структури перехідних контактних шарів. Теоретичні методи моделювання контактів ТЕМ-метал практично відсутні.

Тому *мета цієї роботи* – розробити модель структури перехідних контактних шарів ТЕМ-метал та методи оцінки величини електричного контактної опору такої структури, розрахувати температурні залежності контактної опору для термоелементів з традиційних матеріалів на основі ВіТе з ціллю подальшого їх застосування для проектування термоелектричних перетворювачів енергії, зокрема і з мікромініатюрними гілками.

Фізична модель перехідного шару ТЕМ-метал

У термоелектричних модулях, виготовлених за традиційною технологією, з'єднання віток n - і p -типів провідності в термоелементах здійснюється комутаційними пластинами, виготовленими з високопровідного металу, зокрема міді. Контакт напівпровідникового матеріалу з металевою комутацією, як правило, забезпечується паянням або з'єднанням за допомогою спеціальної електропровідної пасти. Для обмеження дифузії елементів комутації та припою або пасти в об'єм напівпровідникової вітки на її поверхню наноситься тонкий антидифузійний шар з металу, зазвичай нікелю [21 – 26], який окрім низької дифузії елементів забезпечує високу адгезію і надійний електричний контакт. Після нанесення металу на поверхню термоелектричного матеріалу біля границі розділу виникає перехідний контактний шар ТЕМ-метал. Фізичні процеси в перехідному шарі і є основною причиною контактної опору, який виникає при проходженні електричного струму через термоелемент.

Для ефективної роботи термоелектричних модулів контакти повинні бути омичними [21, 27]. В омичних контактах носії струму переходять із напівпровідника в метал, долаючи потенціальний бар'єр на границі ТЕМ-метал, який утворюється внаслідок відмінності енергетичної зонної структури напівпровідника і металу [28, 29]. Основною характеристикою омичного контакту є його опір, зведений до одиниці площі [30]. Цей опір містить дві основні складові. Перша – це опір r_l перехідного приконтактного шару, друга – опір r_b , пов'язаний з переходом носіїв заряду через потенціальний бар'єр на границі між напівпровідником і металом. Цю другу складову прийнято називати електричним опором границі [31]. Однак, метою даної статті є розрахунок температурних залежностей термоелектричних характеристик перехідного шару без врахування наявності потенціального бар'єру.

Загальні формули для термоелектричних характеристик перехідного шару

На електричний опір перехідного шару впливають його склад і структура, які залежать від технології виготовлення контакту ТЕМ-метал. Найбільш поширеними методами нанесення металу на

поверхню напівпровідника є технології сплавлення, напилення, гальванічного покриття, епітаксії. Структуру перехідного шару зумовлюють два основні фізичні процеси. Це взаємна дифузія атомів (молекул) контактуючих матеріалів та їх хімічна взаємодія [32]. Традиційно нанесення антидифузійних шарів нікелю на поверхню термоелектричного матеріалу здійснюється шляхом гальванічного покриття. Як зазначено в [22, 23, 32], за умов такої технології структура перехідного шару характеризується відсутністю будь-яких хімічних сполук атомів металу з атомами (молекулами) напівпровідника. У цьому випадку основним фактором, яким визначаються електричні властивості перехідного шару, вважається ефект легування металом напівпровідника внаслідок взаємної дифузії [32], яка відбувається в умовах робочих режимів термоелементів. При цьому, слід зазначити, що перехідний шар відрізняється від об'ємного термоелектричного матеріалу неоднорідним просторовим розподілом домішкових атомів металу, що призводить до залежності електропровідності $\sigma_l(x)$ перехідного шару від безрозмірної координати $x = \tilde{x}/h$ де h – товщина перехідного шару, $x \in [0,1]$. Припустимо, що електропровідність змінюється неперервно від її значення σ_m в металі до значення σ_s в термоелектричному матеріалі, тобто функція $\sigma_l(x)$ задовольняє вимогам

$$\sigma_m = \sigma_l(0), \quad \sigma_s = \sigma_l(1). \quad (1)$$

Для встановлення вигляду залежності $\sigma_l(x)$ скористаємося поняттям розподілу об'ємної частки домішки металу в матеріалі приконтактного перехідного шару, яка визначається відношенням об'ємів атомів домішки до всіх атомів (молекул) перехідного шару, що знаходяться в елементарному об'ємі товщиною dx на віддалі x від поверхні металу $x=0$ і обчислюється за співвідношенням

$$v(x) = \frac{(A_m/\gamma_m)n(x)}{(A_m/\gamma_m)n(x) + (A_s/\gamma_s)(n_0 - n(x))}, \quad (2)$$

де A_s, A_m – атомна або молекулярна маса, γ_s, γ_m – густина напівпровідникового термоелектричного матеріалу та металу відповідно, $n(x)$ – розподіл концентрації атомів металу в перехідному шарі, який встановлюється в стаціонарних робочих режимах термоелемента в результаті дифузії, n_0 – концентрація атомів металу, які можуть дифундувати. Формула (2) є коректною за умови логічного припущення, що частина елементарного об'єму перехідного шару, незайнята атомами металу, вважається зайнятою атомами (молекулами) термоелектричного матеріалу.

Функція $n(x)$ є розв'язком одновимірної крайової задачі стаціонарної дифузії за наявності постійного джерела атомів металу з крайовими умовами $n(0)=n_0, n(1)=0$, який за умови сталості коефіцієнту дифузії D та інтенсивності Q джерела з концентрацією n_0 , має вигляд:

$$n(x) = n_0 [1 - (1 - A)x - Ax^2]. \quad (3)$$

де n_0 – концентрація атомів у металі, безрозмірний параметр $A = Qd_0^2/2Dn_0$ характеризує режим і умови створення контакту.

За цих припущень безрозмірна функція (2) розподілу об'ємної частки домішки $v(y)$ набуває вигляду

$$v(y) = \frac{(A_m/\gamma_m)[1 - (1 - A)y - Ay^2]}{(A_m/\gamma_m)[1 - (1 - A)y - Ay^2] + (A_s/\gamma_s)[(1 - A)y + Ay^2]}, \quad (4)$$

причому для неї виконуються умови

$$v(0) = 1, \quad v(1) = 0. \quad (5)$$

Вважатимемо, що електропровідність пропорційна концентрації носіїв заряду у випадку легуючої домішки пропорційна концентрації атомів домішки. Внаслідок цього вигляд координатної залежності електропровідності перехідного шару $\sigma_l(y)$ буде визначатися координатною залежністю (4) об'ємної частки $v(y)$ домішки металу. Тоді $\sigma_l(y)$ без урахування явища перколяції, коли атоми металу не утворюють кластерів, визначатиметься через $v(y)$ функцією

$$\sigma_l(y) = \sigma_s + (\sigma_m - \sigma_s)v(y), \quad (6)$$

для якої, враховуючи (5), будуть виконуватися вимоги (1). Формула (6) співпадає з класичною формулою для узагальненої провідності композиту.

За такої апроксимації величину електричного опору приконтального перехідного шару можна оцінити за формулою

$$r_{ce} = h \int_0^1 \frac{dy}{\sigma_l(y)}. \quad (7)$$

Співвідношення, аналогічне до співвідношення (6) справедливе і для теплопровідності перехідного шару:

$$\kappa_l(y) = \kappa_s + (\kappa_m - \kappa_s)v(y), \quad (8)$$

де κ_s та κ_m – теплопровідності ТЕМ та металу відповідно, тому для електричного контактного опору справедливе співвідношення:

$$r_{ct} = h \int_0^1 \frac{dy}{\kappa_l(y)}. \quad (9)$$

Для термоЕРС справедливе співвідношення:

$$\alpha = \frac{\int_0^1 \{(\alpha_m/\kappa_m)v(y) + (\alpha_s/\kappa_s)[1-v(y)]\} dy}{\int_0^1 \{\kappa_m^{-1}v(y) + \kappa_s^{-1}[1-v(y)]\} dy}. \quad (10)$$

Апроксимація температурних залежностей характеристик термоелектричного матеріалу та металу

Для розрахунку температурних залежностей контактного опору нам знадобляться температурні залежності термоелектричних характеристик ТЕМ та металу. Цю апроксимацію можна здійснити двома шляхами, а саме, шляхом побудови регресійних моделей на підставі експериментальних даних, або ж суто розрахунковим шляхом на основі певних модельних уявлень про мікроскопічні механізми перенесення заряду і тепла у матеріалі. У даній статті ми використаємо другий шлях.

Почнемо з термоелектричних характеристик ТЕМ. Нехай за деякої температури T_0 нам відомі його термоелектричні параметри, а саме термоЕРС α_{s0} , електропровідність σ_{s0} та теплопровідність κ_{s0} . Для побудови їх температурних залежностей за цими даними зробимо наступні модельні припущення:

- 1) зонний спектр носіїв заряду у ТЕМ є параболічним та ізотропним з незалежною від температури ефективною масою;
- 2) квазіпружне розсіювання носіїв заряду в актуальній температурній області відбувається на деформаційному потенціалі акустичних фононів з незалежним від енергії перерізом і довжиною вільного пробігу, обернено пропорційною до температури;
- 3) ґраткова частина теплопровідності напівпровідника визначається розсіюванням фононів одного на одному з перекиданням і є обернено пропорційною до температури.

За умови справедливості цих припущень показник розсіювання носіїв заряду $r = -0.5$. З врахуванням його значення побудова необхідних температурних залежностей на основі відомих загальних співвідношень [33] здійснюється у наступному порядку.

Зі співвідношення для термоЕРС

$$\alpha_{s0} = \frac{k}{e} \left[\frac{2F_1(\eta_0)}{F_0(\eta_0)} - \eta_0 \right] \quad (11)$$

знаходимо зведений хімічний потенціал η_0 газу носіїв заряду за температури T_0 .

Використовуючи умову сталості концентрації носіїв заряду, з рівняння

$$\frac{T^{1.5} F_{0.5}(\eta)}{T_0^{1.5} F_{0.5}(\eta_0)} = 1 \quad (12)$$

визначаємо температурну залежність зведеного хімічного потенціалу η газу носіїв заряду від температури T у заданому інтервалі температур.

Зі співвідношення

$$\alpha_s = \frac{k}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right] \quad (13)$$

визначаємо температурну залежність термоЕРС ТЕМ.

Зі співвідношення

$$L_s(\eta) = \left(\frac{k}{e} \right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right] \quad (14)$$

визначаємо температурну залежність числа Лоренца ТЕМ.

Температурна залежність електропровідності ТЕМ за зазначених вище модельних припущень визначається так:

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1.5} \frac{F_0(\eta) F_{0.5}(\eta_0)}{F_{0.5}(\eta) F_0(\eta_0)}. \quad (15)$$

Температурна залежність теплопровідності з врахуванням усього, сказаного вище, визначається так:

$$\kappa_s = \sigma_s L_s(\eta) T + [\kappa_{s0} - \sigma_{s0} L_s(\eta_0) T_0] \frac{T_0}{T}. \quad (16)$$

У формулах (11) – (16) через $F_m(\eta)$ позначено інтеграли Фермі, які визначаються наступним співвідношенням:

$$F_m(\eta) = \int_0^{\infty} x^m [\exp(x - \eta) + 1]^{-1} dx. \quad (17)$$

Співвідношення (11) – (17) повністю визначають температурні залежності термоЕРС, електропровідності та теплопровідності ТЕМ.

Перейдемо до апроксимації температурних залежностей електропровідності, теплопровідності та термоЕРС металу. Будемо вважати, що в металі, так само, як і в ТЕМ, розсіювання вільних носіїв заряду відбувається на деформаційному потенціалі акустичних фононів, причому, в актуальній області температур довжина вільного пробігу носіїв заряду є обернено пропорційною до температури. Тоді, враховуючи сильне виродження носіїв заряду у металі, температурну залежність його електропровідності визначатимемо так [34]:

$$\sigma_m = \sigma_{m0} \cdot (T_0/T), \quad (18)$$

і, отже, враховуючи співвідношення Відемана-Франца, теплопровідність металу κ_m будемо вважати незалежною від температури. Незалежною від температури будемо вважати і термоЕРС металу α_m .

Результати розрахунку температурних залежностей термоелектричних характеристик перехідного контактного шару ТЕМ-метал та їх обговорення.

Температурні залежності електричного та теплового контактних опорів, термоЕРС та безрозмірної термоелектричної ефективності перехідного контактного шару «ТЕМ-метал» для пари телурид вісмуту-нікель, отримані в рамках описаної вище методики розрахунку за умови, що нерівномірний розподіл атомів металу у товщі перехідного шару зберігається, наведено на рис. 1 – 7.

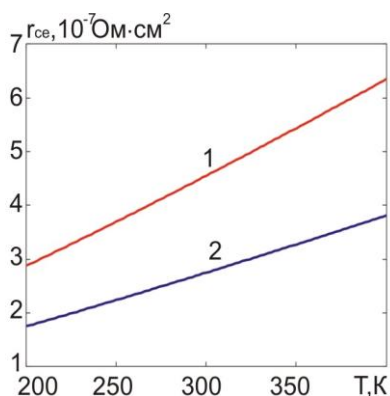


Рис.1. Температурні залежності електричного контактного опору за товщини перехідного шару, рівної 20 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

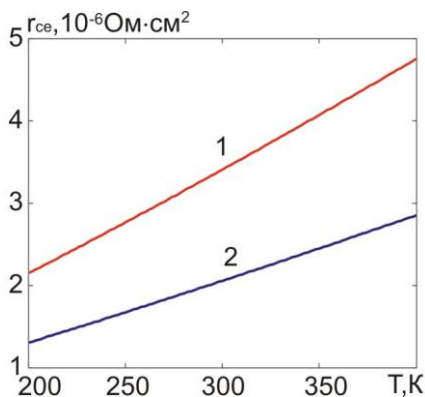


Рис.2. Температурні залежності електричного контактного опору за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

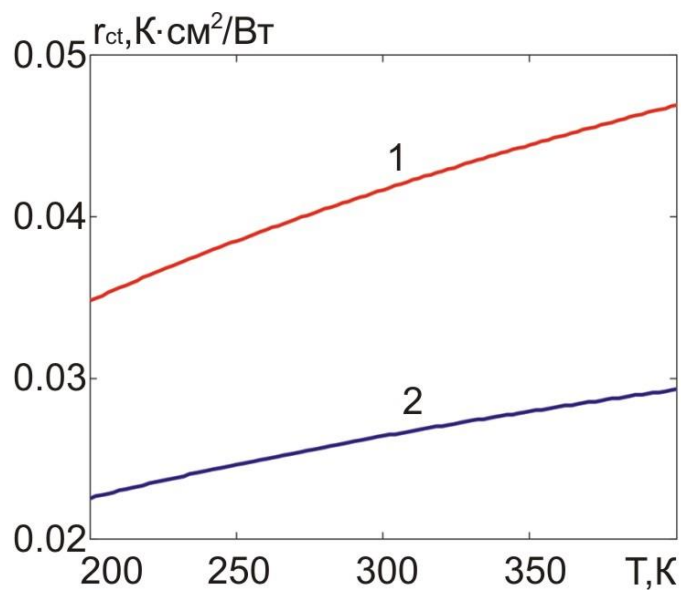


Рис.3. Температурні залежності теплового контактного опору за товщини перехідного шару, рівної 20 мкм:
1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

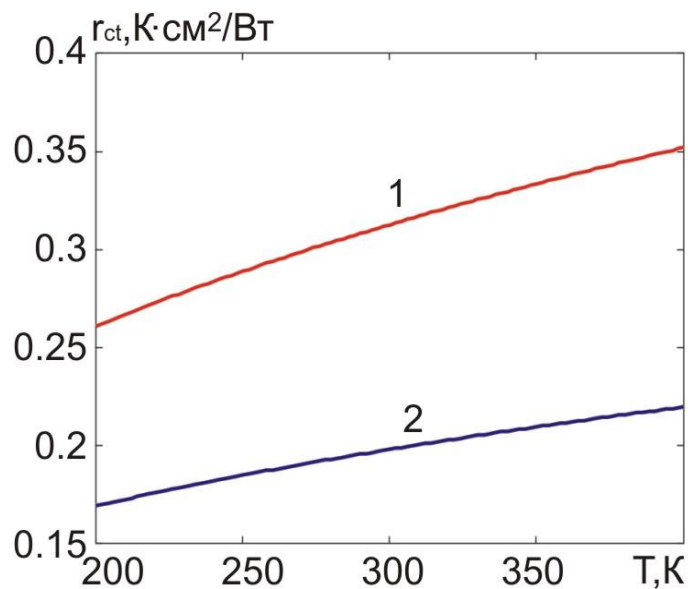


Рис.4. Температурні залежності теплового контактного опору за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм:
1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

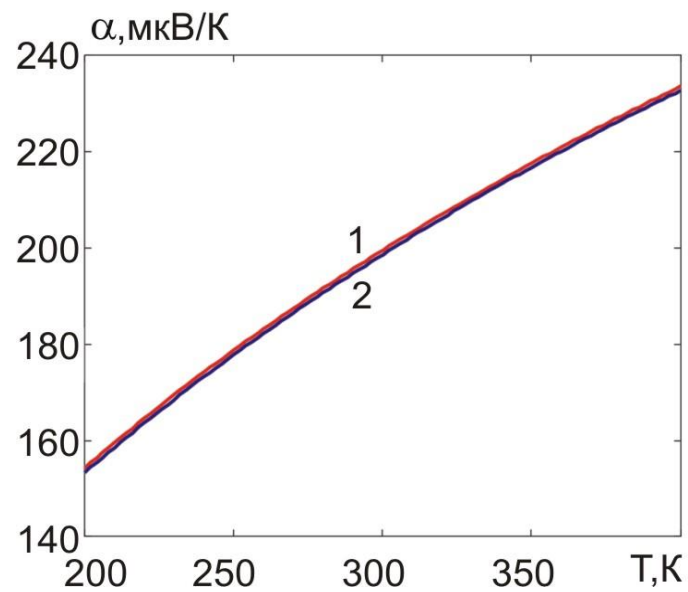


Рис.5. Температурні залежності термоЕРС перехідного шару:
1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

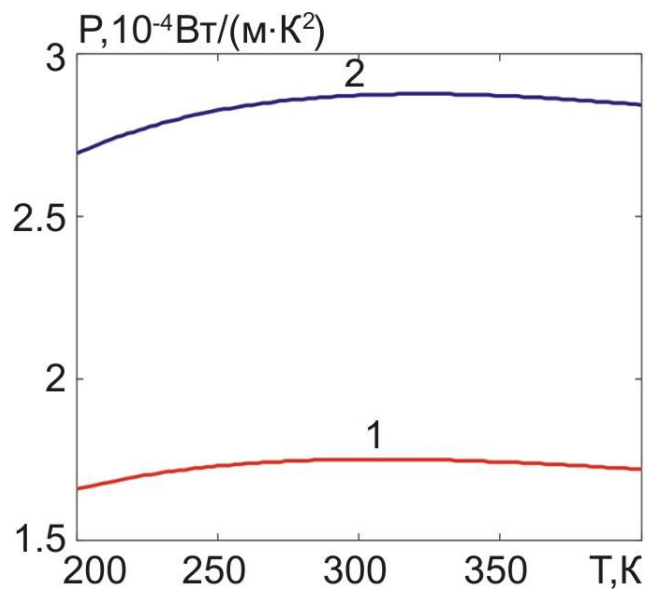


Рис. 6. Температурні залежності фактору потужності
перехідного шару: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

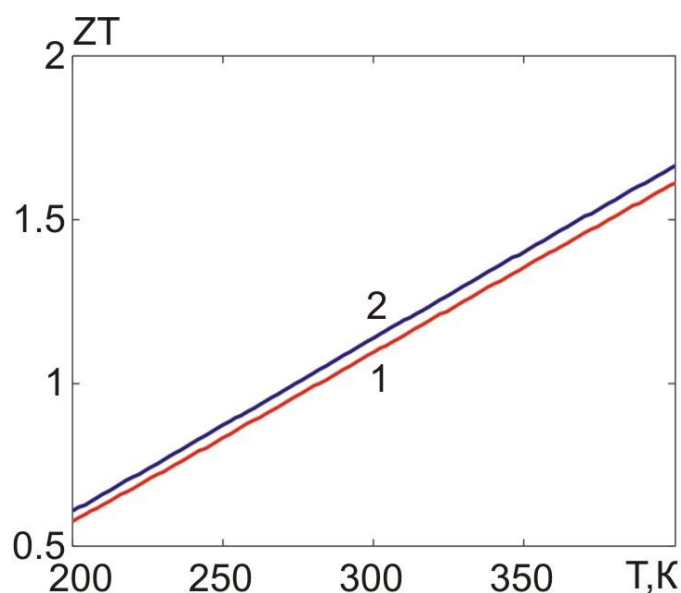


Рис. 7. Температурні залежності безрозмірної термоелектричної ефективності перехідного шару: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

При побудові графіків взято такі параметри матеріалів за 300K: $\sigma_m=1.25 \cdot 10^5$ См/см, $\sigma_s = 800$ См/см, $\kappa_m = 92$ Вт/(м·К), $\kappa_s = 1.4$ Вт/(м·К), $\alpha_m = -23$ мкВ/К, $\alpha_s = 200$ мкВ/К, і, окрім того, $A_m = 58.5$, $A_s = 801$, $\rho_m = 9100$ кг/м³, $\rho_s = 7700$ кг/м³. З рисунків видно, що у дослідженому інтервалі температур електричний та тепловий контактні опори, термоЕРС та безрозмірна термоелектрична ефективність перехідного шару зростають, а фактор потужності має максимум в інтервалі 300 – 350 К. Такі температурні залежності можна пояснити зростанням питомих опорів металу і напівпровідника, зменшенням їх теплопровідності та зростанням термоЕРС напівпровідника при зростанні температури. Зі зростанням товщини перехідного шару електричний та тепловий контактні опори зростають пропорційно до цієї товщини. Наявність максимуму на температурній залежності фактору потужності пояснюється двома конкуруючими процесами: зростанням термоЕРС і зменшенням електропровідності ТЕМ зі зростанням температури. При цьому слід зазначити, що термоЕРС перехідного шару в основному визначається напівпровідником внаслідок того, що теплопровідність металу істотно більша за теплопровідність напівпровідника.

Окрім того з рисунків видно, що зі зростанням параметру A , тобто інтенсивності надходження атомів металу у перехідний шар тепловий та електричний контактні опори, а також термоЕРС спадають, а фактор потужності та безрозмірна термоелектрична добротність зростає. В цілому у досліджених інтервалах температур, інтенсивності надходження металу у перехідний шар та товщин перехідного шару електричний контактний опір змінюється від $1.8 \cdot 10^{-7}$ до $4.8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², тепловий контактний опір – від 0.022 до 0.35 К·см²/Вт, термоЕРС – від 155 до 235 мкВ/К, фактор потужності – від $1.6 \cdot 10^{-4}$ до $2.9 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність – від 0.55 до 1.7.

Вплив вирівнювання концентрації металу у перехідному шарі на температурні залежності його термоелектричних характеристик.

Викладені вище результати отримано у припущенні, що розподіл об'ємної частки металу у перехідному шарі підлягає співвідношенню (4). Однак найбільш інтенсивне надходження атомів металу у перехідний шар має місце безпосередньо під час створення контакту. Далі, особливо за низьких температур, ця інтенсивність істотно знижується і неоднорідний розподіл металу у

перехідному шарі вирівнюється. Тому має певний зміст дослідження впливу цього вирівнювання на температурні залежності термоелектричних характеристик перехідного шару. Після вирівнювання середня усталена об'ємна частка металу в перехідному шарі визначатиметься так:

$$v_{ma} = \int_0^1 \frac{(A_m/\gamma_m)[1 - (1-A)y - Ay^2]}{(A_m/\gamma_m)[1 - (1-A)y - Ay^2] + (A_s/\gamma_s)[(1-A)y + Ay^2]} dy, \quad (19)$$

Тому усталена електропровідність перехідного шару без урахування теорії протікання визначатиметься так:

$$\sigma_a = \sigma_s + (\sigma_m - \sigma_s)v_{ma}, \quad (20)$$

а його електричний контактний опір так:

$$r_{ce} = h/\sigma_a. \quad (21)$$

Усталена теплопровідність перехідного шару визначатиметься так:

$$\kappa_a = \kappa_s + (\kappa_m - \kappa_s)v_{ma}, \quad (22)$$

а його тепловий контактний опір так:

$$r_{ce} = h/\kappa_a. \quad (23)$$

Для термоЕРС перехідного шару справедливе співвідношення:

$$\alpha_l = \frac{(\alpha_m/\kappa_m)v_m + (\alpha_s/\kappa_s)(1-v_m)}{v_m/\kappa_m + (1-v_m)/\kappa_s}. \quad (24)$$

Результати розрахунків температурних залежностей термоелектричних характеристик перехідного шару, отримуваних в разі рівномірного розподілу концентрації металу в ньому, наведено на рис. 8 – 15.

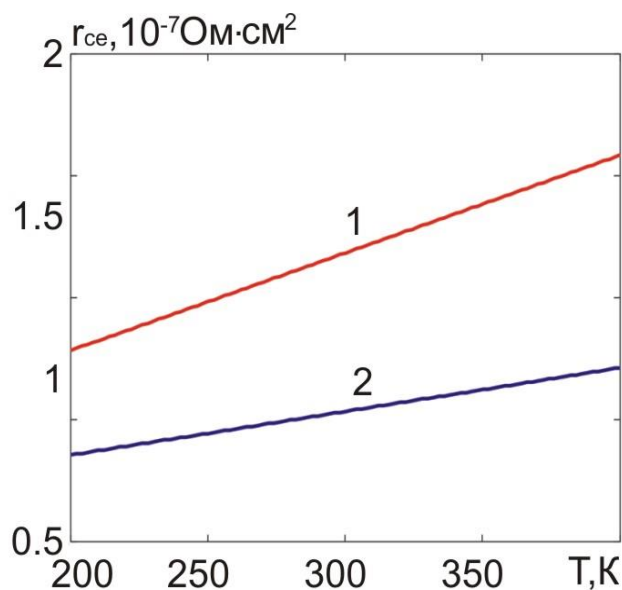


Рис. 8. Температурні залежності електричного контактного опору після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 20 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

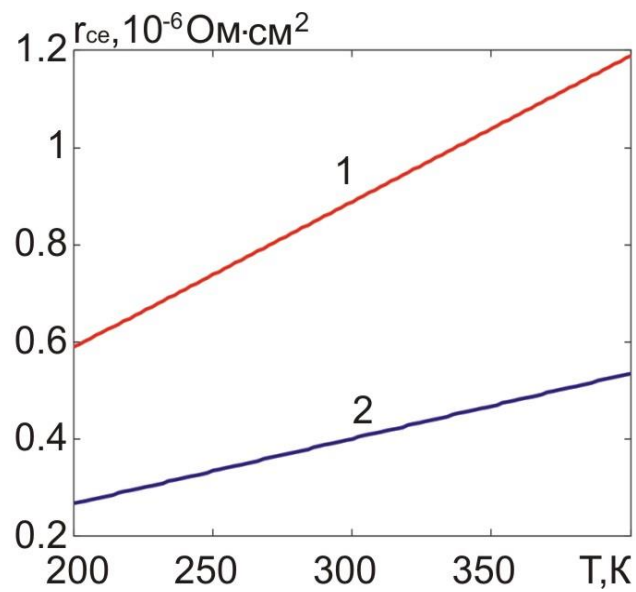


Рис. 9. Температурні залежності електричного контактного опору після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

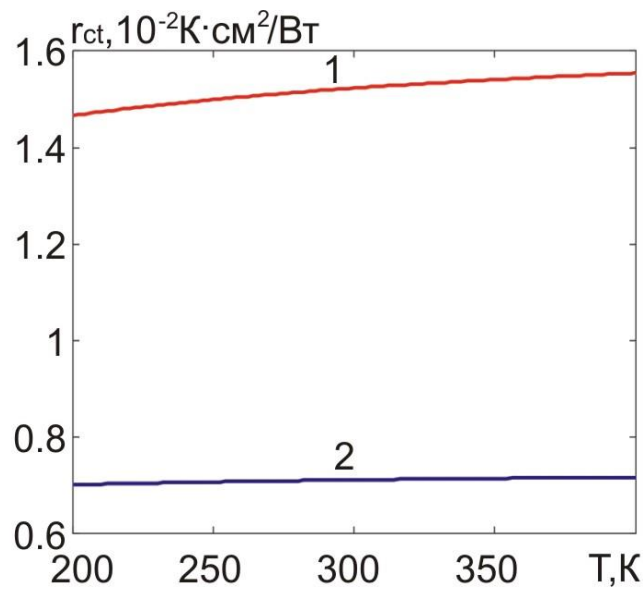


Рис. 10. Температурні залежності теплового контактного опору після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 20 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

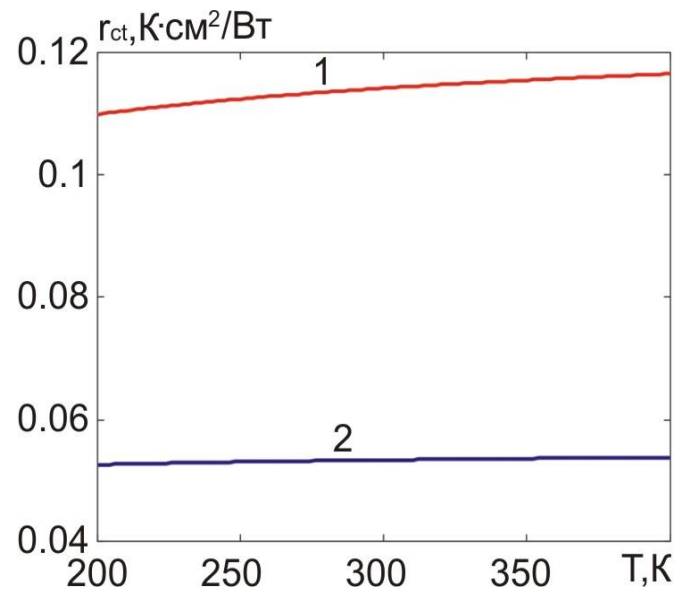


Рис. 11. Температурні залежності теплового контактного опору після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

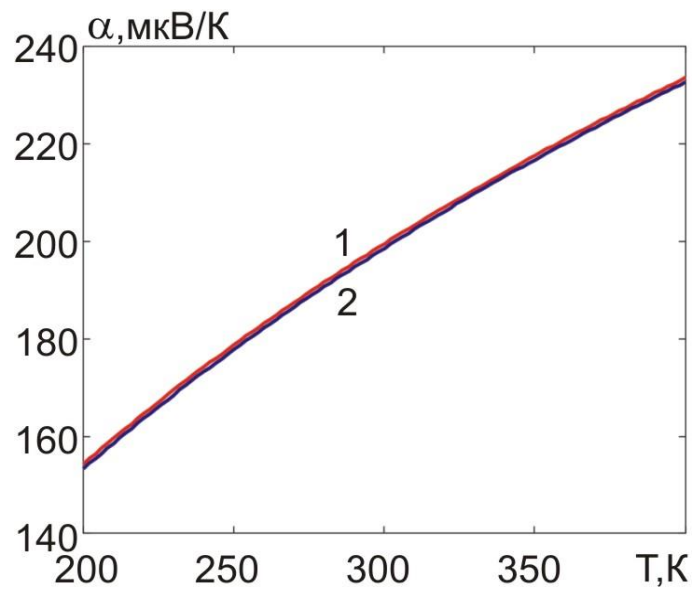


Рис. 12. Температурні залежності теплового контактного опору після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

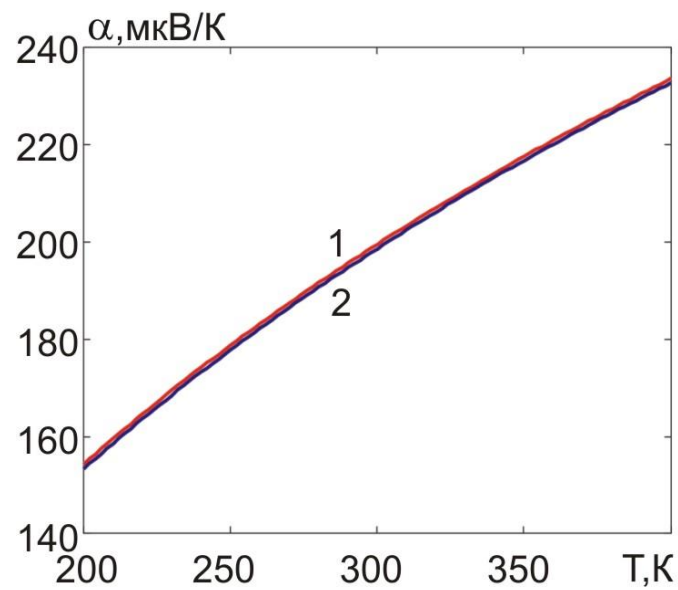


Рис. 13. Температурні залежності термоЕРС перехідного шару після вирівнювання концентрації металу:
1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

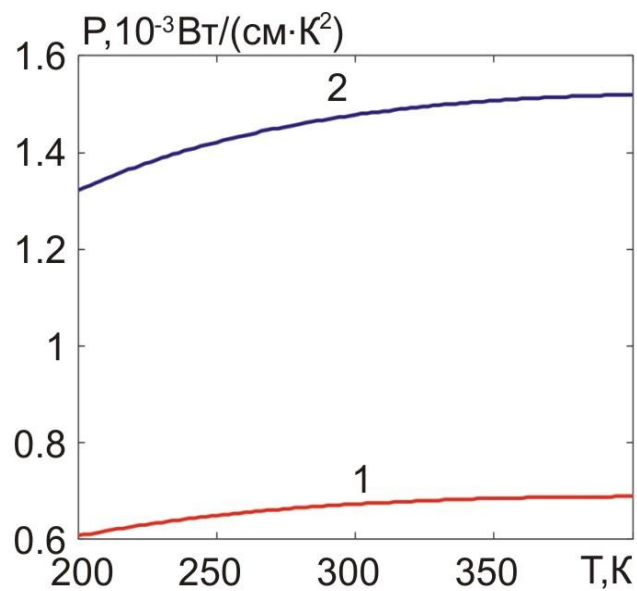


Рис. 14. Температурні залежності фактору потужності перехідного шару після вирівнювання концентрації металу:
1 – $A=0$; 2 – $A=1$

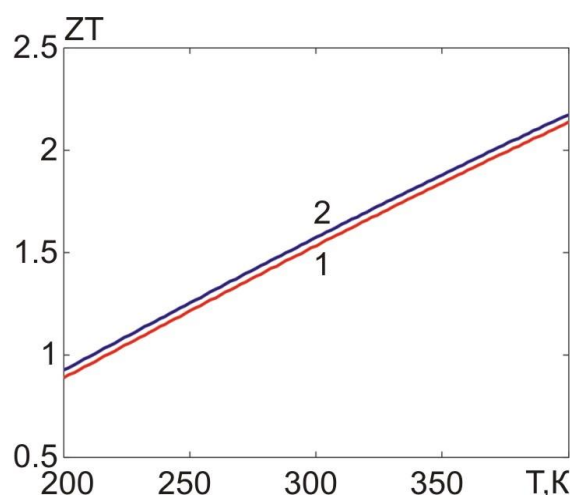


Рис. 15. Температурні залежності безрозмірної термоелектричної ефективності перехідного шару після вирівнювання концентрації металу:

1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

З рисунків видно, що після вирівнювання концентрації металу в об'ємі перехідного шару електричний та тепловий контактні опори за всіх температур істотно знижуються, термоЕРС практично не змінюється, а фактор потужності та термоелектрична добротність істотно зростають. На відміну від випадку нерівномірного розподілу концентрації, після її вирівнювання у дослідженому інтервалі температур фактор потужності не має максимуму, а є зростаючою функцією температури.

Щодо впливу параметру A , тобто інтенсивності надходження металу у перехідний шар, на термоелектричні характеристики перехідного шару, то після вирівнювання концентрації зберігається та сама тенденція, що і за її нерівномірного розподілу.

В цілому у досліджених інтервалах температур, інтенсивності надходження металу у перехідний шар та товщин перехідного шару після вирівнювання концентрації металу електричний контактний опір змінюється від $8 \cdot 10^{-8}$ до $1.2 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², тепловий контактний опір – від $7 \cdot 10^{-3}$ до 0.12 К·см²/Вт, термоЕРС – від 155 до 235 В/К, фактор потужності – від $6 \cdot 10^{-4}$ до $1.55 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність – від 0.8 до 2.2. Таким чином, після вирівнювання концентрації електричний контактний опір спадає у 2.25 – 4 рази, тепловий контактний опір спадає у 3 рази, термоЕРС практично не змінюється, фактор потужності зростає у 3.75 – 5.3 рази, термоелектрична добротність зростає у 1.5 рази.

Зауважимо, що при проектуванні термоелектричних перетворювачів енергії такі параметри перехідних контактних шарів, як фактор потужності і термоелектрична добротність самостійного значення не мають, але вони можуть являти певний інтерес для інтегральної оцінки контактних структур.

Зрозуміло, що отримані результати можна вважати справедливими лише тоді, коли нікель не утворює інтерметалідів з телуридом вісмуту. Але у відповідності з даними праці [23] це, в основному, справджується.

Вплив контактного опору на ККД термоелектричного генераторного модуля.

Наведені температурні залежності електричного та теплового контактних опорів було використано для розрахунків ККД термоелектричних генераторних модулів з висотами термоелектричних гілок, які дорівнювали відповідно 3 та 1.5 мм. Розрахунки виконувались засобами об'єктно орієнтованого моделювання у програмному середовищі Comsol multiphysic.

Для цього розглядалась фізична модель термоелектричного генераторного модуля, зображена на рис. 16.

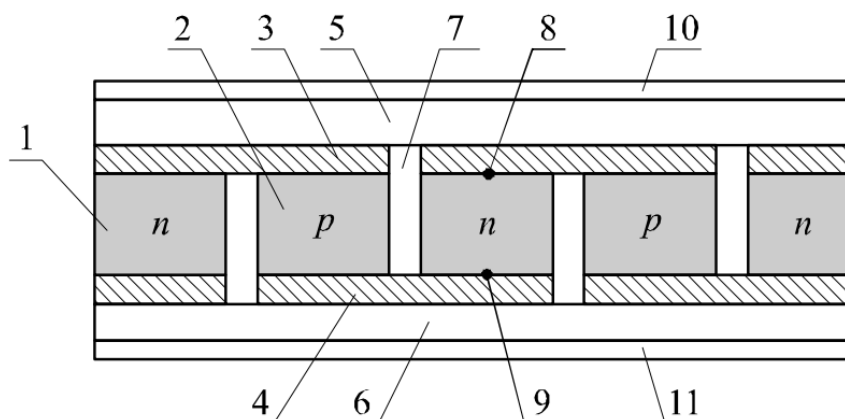


Рис. 16. Фізична модель термоелектричного генераторного модуля. 1 – вітка n-типу; 2 – вітка p-типу; 3, 4 – електричні комутації; 5, 6 – керамічні пластини; 7 – газ; 8, 9 – електричні контакти між вітками й комутаційними пластинами; 10 – тепловий контакт між керамічною пластиною й гарячим термостатом; 11 – тепловий контакт між керамічною пластиною й холодним термостатом.

Розподіл температури та електричного потенціалу в модулі визначався з системи диференціальних рівнянь відносно температури T та електрохімічного потенціалу U . Ці рівняння отримувались на основі закону збереження енергії, який можна подати у вигляді таких двох рівнянь:

$$\nabla \vec{w} = 0, \quad (25)$$

$$\vec{w} = \vec{q} + U \vec{j}. \quad (26)$$

У формулах (25) та (26) $\vec{j}$ – густина електричного струму, $\vec{q}$ – густина потоку тепла:

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T + \Pi \vec{j}, \quad (27)$$

де Π – коефіцієнт Пельтьє, κ – питома теплопровідність.

$$\Pi = \alpha T, \quad (28)$$

де α – коефіцієнт термоЕРС, T – температура.

Густина електричного струму знаходиться з рівняння

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T, \quad (29)$$

де σ – питома електропровідність.

Підставивши (26), (27) у (25), отримаємо

$$-\nabla(\kappa \nabla T) + (\nabla \Pi + \nabla U) \vec{j} = 0. \quad (30)$$

З виразу (30), використавши (28) і (29), отримаємо наступне рівняння для знаходження розподілів температури та потенціалу:

$$-\nabla[(\sigma \alpha^2 T + \kappa) \nabla T] - \nabla(\sigma \alpha T \nabla U) - \sigma[(\nabla U)^2 + \alpha \nabla T \nabla U] = 0. \quad (31)$$

Для отримання другого рівняння скористаємось законом збереження електричного заряду:

$$\nabla \vec{j} = 0. \quad (32)$$

Підставивши (29) у (32), отримаємо таке рівняння:

$$\nabla(\sigma\alpha\nabla T) + \nabla(\sigma\nabla U) = 0. \quad (33)$$

Система (31), (33) є системою диференціальних рівнянь зі змінними коефіцієнтами другого порядку в частинних похідних, що описує розподіл температури й потенціалу в неоднорідному термоелектричному середовищі. Особливість системи рівнянь (31), (33) полягає в тому, що параметри α , σ , κ залежать від просторових координат x , y , z як безпосередньо, так і неявно через температуру $T(x, y, z)$. Це призводить до того, що стає неминучим застосування чисельних комп'ютерних методів для розв'язку рівнянь такого роду.

У комп'ютерній моделі термоелектричне поле описується двоелементною матрицею-стовпцем у функціональному просторі двічі диференційовних функцій, а саме координатних залежностей температури і потенціалу:

$$M = \begin{pmatrix} T(x, y, z) \\ U(x, y, z) \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Матриця M задовольняє одному матричному диференціальному рівнянню

$$\nabla(c\nabla M) = f, \quad (35)$$

компонентами якого є рівняння (31) та (33), якщо матричні нелінійні коефіцієнти рівняння (35) мають вигляд

$$c = \begin{pmatrix} \sigma\alpha^2 T + \kappa & \sigma\alpha T \\ \alpha\sigma & \sigma \end{pmatrix}, f = \begin{pmatrix} \sigma[(\nabla U)^2 + \nabla T \nabla U] \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Система рівнянь вигляду (35) при врахуванні (36) розв'язується для кожного з шарів, з яких складається термоелектричний модуль. Для цього додатково вводяться граничні умови неперервності температури, електричного потенціалу, теплового потоку та густини електричного струму на межах шарів. Окрім того з міркувань оптимальності умов, в яких працює термоелемент, і які визначаються з вимоги досягнення максимальної величини коефіцієнта корисної дії, задаються потенціали на комутаційних електродах та температури «гарячого» і «холодного» термостатів. Тому потенціали на комутаційних електродах однієї з гілок складають 0 та 0.0573 В, на другій – 0.0573 та 0.1146 В, а температури «холодного» та «гарячого» термостатів – 273 та 573 К відповідно.

Вплив електричного та теплового контактних опорів при цьому враховується у фізичній моделі в рамках двох підходів. Перший полягає в тому, що контактний шар не вводиться явним чином у фізичну модель, але його питома електропровідність та теплопровідність вважаються відомими з експерименту або, як у даному випадку, попередньо визначеними розрахунковим шляхом функціями температури. Тоді враховується пропорційність електричного та теплового контактних опорів до товщини шару. Другий підхід полягає в тому, що контактний шар із залежними від температури теплопровідністю та електропровідністю з урахуванням його товщини в явному вигляді вводиться у фізичну модель. ТермоЕРС контактного шару на даному етапі досліджень не враховується.

Такий математичний опис фізичної моделі дає можливість розв'язати описану вище систему рівнянь для температури і потенціалу у середовищі мультифізичного моделювання Comsol Multiphysics. Результатами розв'язання рівняння (11) є тривимірні температурне й електричне поля в заданій геометрії термоелектричного модуля. Їх приклади для одного термоелемента, який входить до складу модуля з висотою гілки 3 мм, зображено на рис. 17, 18. Знаючи ці поля, легко розрахувати основні енергетичні характеристики модуля.

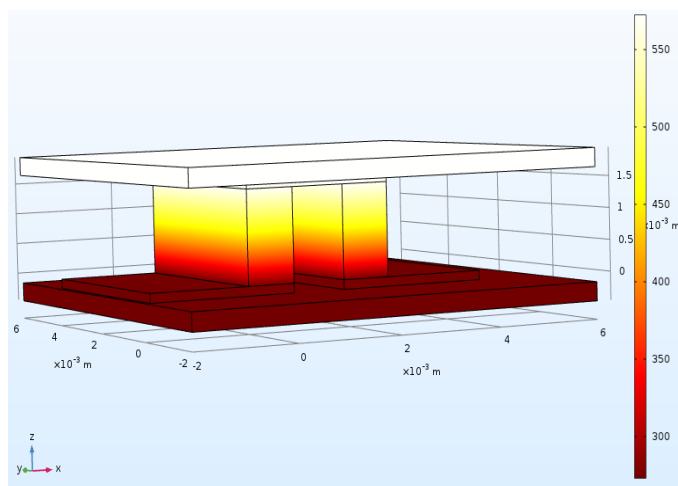


Рис. 17. Температурне поле у термоелементі

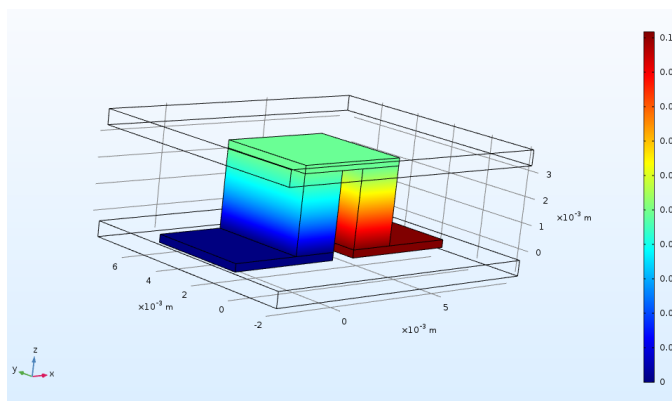


Рис. 18. Розподіл електричного потенціалу у термоелементі

Результати цих розрахунків наведено на рис.19 – 22.

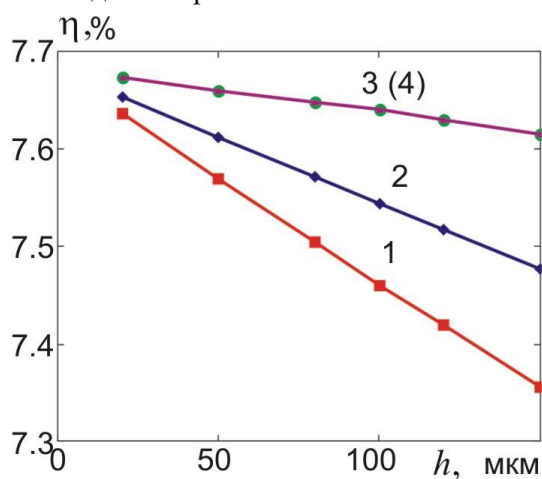


Рис. 19. Залежність ККД генераторного модуля з висотою гілки 3 мм від товщини перехідного шару для випадку, коли контактний опір вважається зосередженим параметром: 1 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 2 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 3 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний; 4 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний

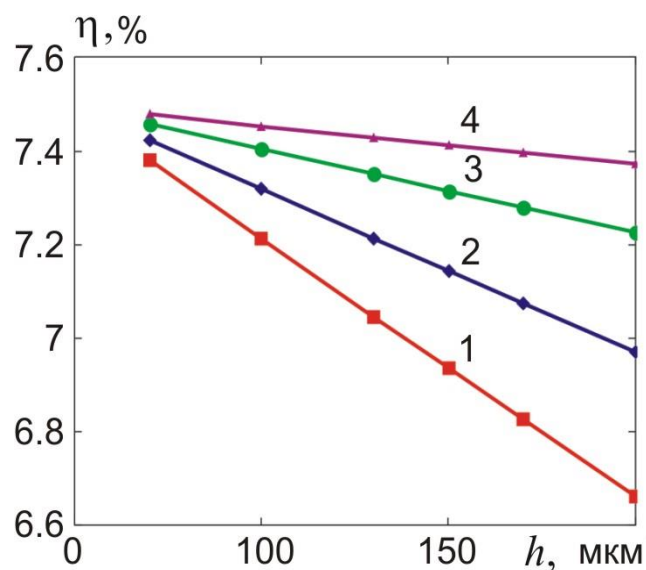


Рис. 20. Залежність ККД генераторного модуля з висотою гілки 1.5 мм від товщини перехідного шару для випадку, коли контактний опір вважається зосередженим параметром: 1 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 2 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 3 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний; 4 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний

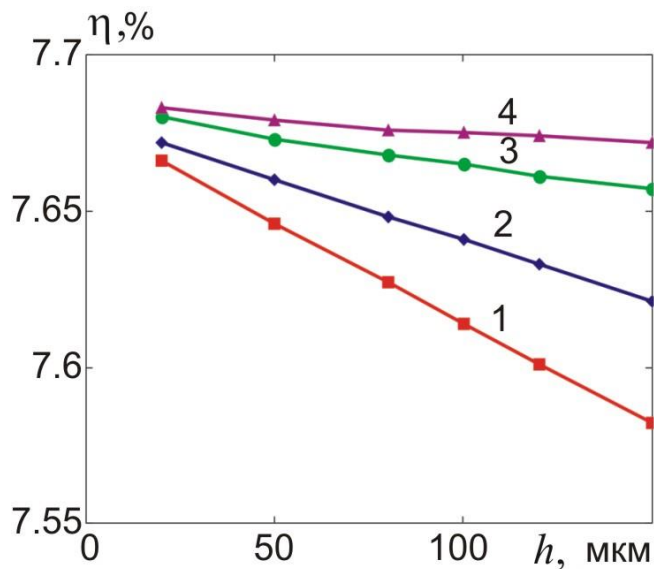


Рис. 21. Залежність ККД генераторного модуля з висотою гілки 3 мм від товщини перехідного шару для випадку, коли перехідний шар явно вводиться у модель: 1 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 2 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 3 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний; 4 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний

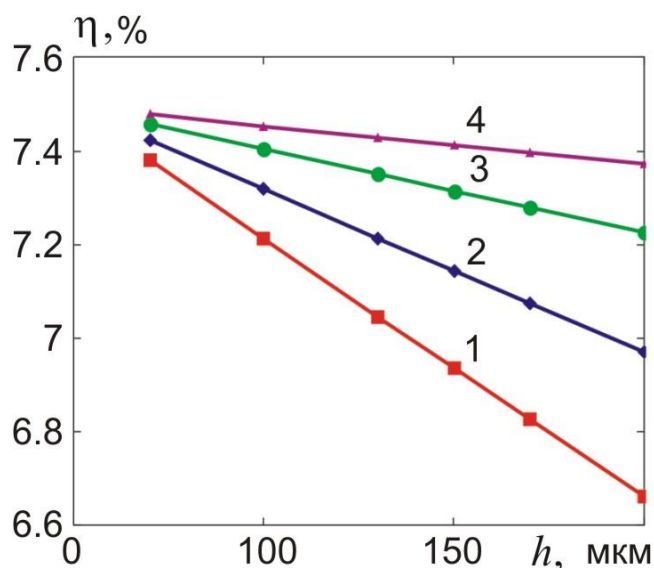


Рис. 22. Залежність ККД генераторного модуля з висотою гілки 1.5 мм від товщини перехідного шару для випадку, коли перехідний шар явно вводиться у модель: 1 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 2 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 3 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний; 4 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний

Зауважимо, що у даному випадку термоЕРС перехідного шару вважалась рівною нулеві.

З рисунків видно, що ККД термоелемента у режимі генерування електричної енергії є найбільшим, коли розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний. Окрім того, за інших рівних умов, він тим більший, чим більша інтенсивність джерела, з якого метал надходить у перехідний шар. У випадку нерівномірного розподілу атомів металу у перехідному шарі ККД спадає зі зростанням товщини перехідного шару тим сильніше, чим менша висота термоелектричної гілки. В цілому у розглянутому інтервалі висот термоелектричних гілок та товщин шарів ККД змінюється від 6.4 до 7.7 % у випадку, коли контактний шар явно вводиться в модель, та від 6.6 до 7.7 % у випадку, коли контактний опір вважається зосередженим параметром. У випадку, коли перехідний шар вводиться в модель, ККД після вирівнювання розподілу атомів металу у перехідному шарі слабо залежить від інтенсивності джерела, з якого відбувається стаціонарна дифузія металу у ТЕМ.

Висновки

1. Без урахування утворення кластерів у перехідному шарі розрахунковим шляхом отримано температурні залежності електричного та теплового контактних опорів, термоЕРС, фактору потужності та термоелектричної добротності перехідних контактних шарів телуриду вісмуту – нікель у припущенні, що розсіювання носіїв заряду у напівпровіднику і металі відбувається на деформаційному потенціалі акустичних фононів, теплопровідність металу визначається електронним газом, а ґраткова теплопровідність напівпровідника – розсіюванням фононів одного на одному з перекиданням. При цьому вважалось, що нікель не утворює нових фаз з телуридом вісмуту.
2. Показано, що як за нерівномірного так і за рівномірного розподілу атомів металу у перехідному шарі електричний та тепловий контактні опори, термоЕРС та безрозмірна термоелектрична

ефективність перехідного шару є зростаючими функціями температури та інтенсивності надходження атомів металу у перехідний шар під час створення контакту.

3. Фактор потужності у дослідженому інтервалі температур є зростаючою функцією інтенсивності надходження атомів металу у перехідний шар, і в той же час має максимум на температурній залежності у разі нерівномірного розподілу атомів металу у перехідному шарі, однак стає монотонно зростаючою функцією температури в разі вирівнювання розподілу концентрації атомів металу у перехідному шарі.
4. В разі нерівномірного розподілу атомів металу в інтервалі температур 200 – 400 К, інтенсивності надходження атомів металу у перехідний шар, яка відповідає зміні параметру A від 0 до 1 та інтервалі товщин перехідного шару від 20 до 150 мкм електричний контактний опір змінюється від $1.8 \cdot 10^{-7}$ до $4.8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², тепловий контактний опір – від 0.022 до 0.35 К·см²/Вт, термоЕРС – від 155 до 235 мкВ/К, фактор потужності – від $1.6 \cdot 10^{-4}$ до $2.9 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність – від 0.55 до 1.7.
5. В разі вирівнювання розподілу концентрації атомів металу у перехідному шарі електричний контактний опір спадає у 2.25 – 4 рази, тепловий контактний опір спадає у 3 рази, термоЕРС практично не змінюється, фактор потужності зростає у 3.75 – 5.3 рази, термоелектрична добротність зростає у 1.5 рази у порівнянні з випадком нерівномірного розподілу.
6. Дослідження впливу перехідного контактного шару без кластерів на ККД термоелемента у режимі генерації показали, що за інших рівних умов, якщо вплив термоЕРС перехідного шару не береться до уваги, у розглянутому інтервалі висот термоелектричних гілок та товщин шарів у випадку, коли контактний шар явно вводиться в модель, ККД змінюється від 6.4 до 7.7%. Коли ж контактний опір вважається, зосередженим параметром, ККД змінюється від 6.6 до 7.7%. У випадку, коли перехідний шар вводиться в модель, ККД після вирівнювання розподілу атомів металу у перехідному шарі слабо залежить від інтенсивності джерела, з якого відбувається стаціонарна дифузія металу у ТЕМ, в той час, як у випадку, коли контактний опір вважається зосередженим параметром, ця залежність істотно сильніша.

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.* 114 (2016) 50-67. [http://refhub.elsevier.com/S2468-6069\(18\)30133-3/sref1](http://refhub.elsevier.com/S2468-6069(18)30133-3/sref1)
2. Анатичук Л.И., 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. Драбкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, О.Е. Нарожная. Контактное сопротивление в составных термоэлектрических ветвях. *ФТП*, 2017, т.51, вып.8, с.1038-1040.
4. Анатичук Л.И. *Термоэлектричество. Том 2. Термоэлектрические преобразователи энергии*. Киев, Черновцы, Институт термоэлектричества, 2003.
5. Semenyuk V. Thermoelectric Micro Modules for Spot Cooling of High Density Heat Sources / V. Semenyuk // 20th International Conference on Thermoelectrics: proceedings – 2001. – P.391-396.
6. Semenyuk V.A. Thermoelectric Cooling of Electro-Optic Components/ V. A. Semenyuk // *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. – 2006. – P.58-1 – 58-20. (Edited by D.M. Rowe, CRC Taylor&Francis).
7. Fleuriel J.-P. Solid-State Power Generation and Cooling Microdevices For Distributed System

- Architectures/ J.-P. Fleurial, G.J. Snyder, J. Patel [et al] // 20th International Conference on Thermoelectrics: proceedings. – 2001. – P.24-29.
8. Harald Bottner, Joachim Nurnus, Axel Schubert, Miniaturized Thermoelectric Converters, in: Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano., Edited by D.M. Rowe, CRC Taylor&Francis, 2006, P.46-1 – 46-18.
9. Crane N. B. Self-Assembly for Integration of Microscale Thermoelectric Coolers/ N. B. Crane. P. Mishra, J. L. Murray Jr., G.S. Nolas // Journal of Electronic Materials. – 2009. – Vol. 38, No.7 – P.1252-1256.
10. I-Yu Huang, Development of low-cost micro-thermoelectric coolers utilizing MEMS technology / I-Yu Huang, Jr-Ching Linb, Kun-Dian She [et al] // Sensors and Actuators. – 2008. – Vol. A 148. – P.176–185.
11. Navone C. Development of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-Based Thermoelectric Modules by a Screen-Printing Process / C. Navone, M. Soulier, M. Plissonnier, A.L. Seiler // Journal of Electronic Materials. – 2010. – Vol. 39, No. 9. – P.1755-1759.
12. Goncalves L.M. Thermoelectric micro converters for cooling and energy-scavenging systems/ L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, J. H. Correia // J. Micromech. Microeng. – 2008 –Vol.18, 064008. – P.1-5.
13. Misra P. Test Facility for simultaneous measurement of electrical and thermal contact resistance/ P. Misra, J. Nagaraju // Rev. Sci. Instr. – 2004. –Vol.75. –P.2625-2630 (doi 10.1063/1.1775316).
14. Maheshappa H.D. A facility for electrical contact resistance measurement/ H.D. Maheshappa, J. Nagaraju, N.V. KrishnaMurthu // Rev. Sci. Instr. – 1998. –Vol.69. – P.1534-1539 (doi 10.1063/1.1148810).
15. Deepak. Measurement of small specific contact resistance of metals with resistive semiconductors / Deepak, H. Krishna // J. El. Mat. – 2007. –Vol. 36. – P.598-605 (doi 10.1007/s11664-007-0091-y).
16. Gupta R.P. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi₂Te₃ based thermoelectric devices/ R.P. Gupta, R. McCarty, J. Sharp // J. El. Mat. – 2014. – Vol.43, Is.6. – P.1608-1612.
17. Y. Kim, G. Yoon, S. H. Park Direct Contact Resistance Evaluation of Thermoelectric Legs. Experimental Mechanics, (2016) v.56 N5: 861-869. <https://doi.org/10.1007/s11340-016-0131-8>
18. Алиева Т.Д., Бархалов Б.Ш., Абдинов Д.Ш. Структура и электрические свойства границ раздела кристаллов Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ и Bi₂Te_{2.7}Se₃ с некоторыми сплавами // Неорганические материалы. – 1995. – Т.31. – №2. – С.194-198.
19. Джамалов, Н.А., Бархалов Б.Ш., Салаев Э.Ю., Гасанов Н.А., Абдинов Д.Ш. Неорганические материалы, 1983, т.19, №4, с.593-595.
20. Алиева Т.Д., Ахундова Н.М., Джамалов Н.А. и др. Доклады Академии наук Азербайджанской ССР, 1985, т.41, №12, с.18-20.
21. G.D. Kuznetsov, Y.G. Polystanskiy, V.A. Evseev. The metallization of the thermoelement branches by ionic sputtering of the nickel and cobalt / G.D. Kuznetsov, Y.G. Polystanskiy, V.A. Evseev // XIV international conference on thermoelectrics. Proceedings. June 27-30, 1995. – St. Petersburg-1995. – P.166-167.
22. Астахов М.В., Бублик В.Т., Каратаев В.В. и др. Влияние процесса никелирования на структуру и адгезионные свойства поверхностных слоев термоэлектрического материала (ТЭМ) на основе халькогенидов Bi и Sb. Сб. "Термоэлектрики и их применение", Санкт-Петербург, 2004, с.243-248.
23. Бублик В.Т., Воронин А.И., Пономарев В.Ф., Табачкова Н.Ю. Изменение структуры приконтактной области термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута при повышенных температурах // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2012. – №2. – С.17-20.
24. Белоногов Е.А., Дыбов В.А., Костюченко А.В. и др. Конденсированные среды и межфазные

границы, том 19, №4, с.479-488.

25. Rahul P. Gupta, K. Xiong, J. B. White, Kyeongjae Cho, H. N. Alshareef, B. E. Gnade. Low Resistance Ohmic Contacts to Bi₂Te₃ Using Ni and Co Metallization. *Journal of the Electrochemical Society*, **157** (6), H666-H670, 2010. DOI: 10.1149/1.3385154
26. Ngan Hoang Pham, Nader Farahi, Hasbuna Kamila, Aryan Sankhla, Sahar Ayachi, Eckhard Müller, Johannes de Boor. Ni and Ag electrodes for magnesium silicide based thermoelectric generators. *Materials Today Energy* **11** (2019) 97e105. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.016>.
27. Никирса Д.Д. Физические особенности микроминиатюризации полупроводниковых охлаждающих термоэлементов. Диссертация канд. тех. наук, Черновцы, 1987.
28. 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.
29. Sze S.M., *Semiconductor Devices - Physics and Technology*, John Wiley & Sons, 1985.
30. Гольдберг Ю.А. Омический контакт метал-полупроводник АПБВ: методы создания и свойства. ФТП, т.28, вып.10, 1994, с.1681-1698.
31. Da Silva, L. W., Kaviani, M. Microthermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **47**, N 10-11, 2004, P. 2417-2435.
32. Anatychuk L.I. Contact resistance between metal and thermoelectric material / L.I. Anatychuk, V.K. Dugaev, V.I. Litvinov, V.L. Volkov // *Journal of Thermoelectricity*. – 1994. – No 1. – P.70-77.
33. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃ / Б.М. Гольцман, И.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука – 1972. – 322с.
34. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика. / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. // М.: Наука – 1979. – 528 с.

Надійшла до редакції 17.04.2019

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

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

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

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ-МЕТАЛЛ БЕЗ УЧЕТА ЯВЛЕНИЯ ПЕРКОЛЯЦИИ

Расчетным путем получены основные соотношения, определяющие температурные зависимости термоэлектрических характеристик переходных контактных слоев термоэлектрический материал-металл без учета теории протекания. Конкретные количественные результаты и графики

температурних залежностей електричного і теплового контактних опорів, термоЕДС, фактора потужності і безрозмірної термоелектричної ефективності приведені для контактної пари телурид висмута - нікель. Установлено, що в разі нерівномірного розподілу атомів металу в інтервалі температур 200 - 400 К, інтенсивності поступлення атомів металу в перехідний шар, який відповідає зміні розподілу атомів металу по товщині перехідного шару від лінійного до квадратичного в інтервалі товщин перехідного шару від 20 до 150 мкм електричне контактне опір змінюється від $1.8 \cdot 10^{-7}$ до $4.8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², теплове контактне опір - від 0.022 до 0.35 К·см²/Вт, термоЕДС - від 155 до 235 мкВ/К, фактор потужності - від $1.6 \cdot 10^{-4}$ до $2.9 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність - від 0.55 до 1.7. Бібл. 34, рис. 21.

Ключові слова: контакт термоелектричний матеріал - метал, приконтактний перехідний шар, електричне контактне опір, теплове контактне опір, термоЕДС, фактор потужності, безрозмірна термоелектрична ефективність, температурні

Gorskyi P.V. dok. Phys.-mat. Sciences^{1,2},
Mytskaniuk N.V.^{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 TEMPERATURE DEPENDENCES OF THERMOELECTRIC CHARACTERISTICS OF THERMOELECTRIC MATERIAL-METAL TRANSIENT LAYER WITHOUT REGARD TO PERCOLATION EFFECT

The basic relationships are obtained by calculation, which determine the temperature dependences of thermoelectric characteristics of thermoelectric material-metal transient contact layers without regard to percolation theory. Specific quantitative results and plots of the temperature dependences of the electrical and thermal contact resistances, the thermoEMF, the power factor, and the dimensionless thermoelectric figure of merit are given for bismuth telluride – nickel contact pair. It has been established that with uneven distribution of metal atoms in the temperature range of 200 - 400 K, the intensity of metal atoms entering transient layer, which corresponds to a change in the distribution of metal atoms by the thickness of transient layer from linear to square and the thickness range of transient layer from 20 to 150 μm, the electrical contact resistance varies from $1.8 \cdot 10^{-7}$ to $4.8 \cdot 10^{-6}$ Ohm·cm², the thermal contact resistance - from 0.022 to 0.35 K·cm²/W, the thermoEMF - from 155 to 235 μV/K, the power factor - from $1.6 \cdot 10^{-4}$ to $2.9 \cdot 10^{-4}$ W/(m·K²), the dimensionless thermoelectric figure of merit - from 0.55 to 1.7. Bibl. 34, Fig 21.

Key words: thermoelectric material-metal contact, near-contact transient layer, electrical contact resistance, thermal contact resistance, thermoEMF, power factor, dimensionless thermoelectric figure of merit, temperature dependences.

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. [http://refhub.elsevier.com/S2468-6069\(18\)30133-3/sref1](http://refhub.elsevier.com/S2468-6069(18)30133-3/sref1)

2. Anatyshuk 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., Narozhnaya O.E. (2017). Contact resistance in composite thermoelectric legs. *Semiconductors*, 51(8), 1038-1040.
4. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. Tom 2. Termoelektricheskiye preobrazovateli energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
5. Semenyuk V. (2001). Thermoelectric micro modules for spot cooling of high density heat sources. *Proc. of 20th International Conference on Thermoelectrics*, 391-396.
6. Semenyuk V.A. (2006). Thermoelectric cooling of electro-optic components. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, 58-1 – 58-20. D.M. Rowe (Ed.). CRC Taylor&Francis.
7. Fleurial J.-P., Snyder G.J., Patel J., et al. (2001). Solid-state power generation and cooling microdevices for distributed system architectures. *Proc of 20th International Conference on Thermoelectrics*, 24-29.
8. Bottner Harald, Nurnus Joachim, Schubert Axel (2006). Miniaturized thermoelectric converters. *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*. D.M. Rowe (Ed.). CRC Taylor&Francis, 46-1 – 46-18.
9. Crane N. B., Misra P., Murray Jr. J.L., Nolas G.S. (2009). Self-assembly for integration of microscale thermoelectric coolers. *Journal of Electronic Materials*, 38 (7), 1252-1256.
10. I-Yu Huang, Jr-Ching Linb, Kun-Dian She (2008). Development of low-cost micro-thermoelectric coolers utilizing MEMS technology. *Sensors and Actuators*, A 148, 176–185.
11. Navone C., Soulier M., Plissonnier M., Seiler A.L. (2010). Development of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-based thermoelectric modules by a screen-printing process. *Journal of Electronic Materials*, 39 (9), 1755-1759.
12. 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, 1-5.
13. Misra P., Nagaraju J. (2004). Test facility for simultaneous measurement of electrical and thermal contact resistance. *Rev. Sci. Instr.*, 75, 2625-2630 (doi 10.1063/1.1775316).
14. Maheshappa H.D., Nagaraju J., KrishnaMurthu N.V. (1998). A facility for electrical contact resistance measurement. *Rev. Sci. Instr.*, 69, 534-1539 (doi 10.1063/1.1148810).
15. Deepak, Krishna H. (2007). Measurement of small specific contact resistance of metals with resistive semiconductors. *J. El. Mat.*, 36, 598-605 (doi 10.1007/s11664-007-0091-y).
16. Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. (2014). Practical contact resistance measurement method for bulk Bi₂Te₃ based thermoelectric devices. *J. El. Mat.*, 43 (6), 1608-1612.
17. Kim Y., Yoon G., Park S.H. (2016). Direct contact resistance evaluation of thermoelectric legs. *Experimental Mechanics*, (2016) v.56 N5: 861-869. <https://doi.org/10.1007/s11340-016-0131-8>
18. Alieva T.D., Barkhalov B.Sh., Abdinov D.Sh. (1995). Struktura i elektricheskiye svoystva granits razdela kristallov Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ i Bi₂Te_{2.7}Se₃ s nekotorymi splavami [Structure and electrical properties of interfaces between Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and Bi₂Te_{2.7}Se₃ crystals with certain alloys]. *Neorganicheskiye Materialy – Inorganic Materials*, 31 (2), 194-198.
19. Dzhamalov N.A., Barkhalov B.Sh., Salaiev E.Yu., Gasanov N.A., Abdinov D.Sh. (1983). *Neorganicheskiye Materialy – Inorganic Materials*, 19(4), 593-595.
20. Alieva T.D., Akhundova N.M., Dzhamalov N.A., et al. (1985). *Reports of the Academy of Sciences of Azerbaijan SSR*, 41(12), 18-20.
21. Kuznetsov G.D., Polystanskiy Y.G., Evseev V.A. (1995). The metallization of the thermoelement branches by ionic sputtering of the nickel and cobalt. *Proc of the XIV International Conference on Thermoelectrics (St.Petersburg, June 27-30, 1995)* (p.166-167).
22. Astakhov M.V., Bublik V.T., Karataiev V.V., et al. (2004). Vliyanie protsessa nikelirovaniia na struk-

- turu i adhesionnyie svoistva poverkhnostnykh sloiov termoelektricheskogo materiala na osnove khalkogenidov Bi i Sb. [The influence of nickel plating process on the structure and adhesion properties of surface layers of thermoelectric material based on Bi and Sb chalcogenides]. In: *"Thermoelectrics and their Application"* (Saint-Petersburg, 2004) (p.243-248).
23. Bublik V.T., Voronin A.I., Ponomarev V.F., Tabachkova N.Yu. (2012). Izmeneniie struktury prikontaknoi oblasti termoelektricheskikh materialov na osnove telluride vismuta pri povyshennykh temperaturakh [Change in the structure of near-contact area of thermoelectric materials based on bismuth telluride at elevated temperatures]. *Izvestiia vysshykh uchebnykh zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki - News of Higher Educational Institutions. Materials of Electronic Technique*, 2, 17-20 [in Russian].
 24. Belonogov E.A., Dybov V.A., Kostiuchenko A.V., et al. Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyie granitsy [Condensed media and interphase boundaries], Vol.19, №4, p.479-488.
 25. Gupta Rahul P., Xiong K., White J.B., Cho Kyeongjae, Alshareef H.N., Gnade B.E. (2010). Low resistance ohmic contacts to Bi₂Te₃ using Ni and Co metallization. *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (6), H666-H670, 2010. DOI: 10.1149/1.3385154
 26. Ngan Hoang Pham, Nader Farahi, Hasbuna Kamila, Aryan Sankhla, Sahar Ayachi, Eckhard Müller, Johannes de Boor (2019). Ni and Ag electrodes for magnesium silicide based thermoelectric generators. *Materials Today Energy*, 11 97e105. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.016>.
 27. Nikirsa D.D. (1987). Fizicheskiye osobennosti mikrominiaturizatsii poluprovodnikovyykh okhlazhdaiushchikh termoelementov [Physical features of microminiaturization of semiconductor cooling thermoelements]. Candidate's thesis (Tech.sciences). Chernivtsi [in Russian].
 28. 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.
 29. Sze S.M. (1985). *Semiconductor Devices - Physics and Technology*, John Wiley & Sons.
 30. Goldberg Yu.A. (1994). Ohmic contact metal-semiconductor AIII BV: creation methods and properties. *Semiconductors*, 28(10), 1681-1698.
 31. Da Silva L.W., Kaviani M. (2004). Microthermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(10-11), 2417-2435.
 32. Anatyshuk L.I., Dugaev V.K., Litvinov V.I., Volkov V.L. (1994). Contact resistance between metal and thermoelectric material. *J. Thermoelectricity*, 1, 70-77.
 33. Goltsman B.M., Kudinov I.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi₂Te₃* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi₂Te₃]. Moscow: Nauka [in Russian].
 34. Lifshits E.M., Pitaevskii L.P. (1979). *Fizicheskaya kinetika* [Physical kinetics]. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 17.04.2019