



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 ТЕЛУРИД ВІСМУТУ МЕТАЛ З УРАХУВАННЯМ ЯВИЩА ПЕРКОЛЯЦІЇ

Розрахунковим шляхом отримано основні співвідношення, які визначають температурні залежності термоелектричних характеристик перехідних контактних шарів термоелектричний матеріал-метал з урахуванням явища перколяції. Конкретні кількісні результати та графіки температурних залежностей електричного та теплового контактних опорів, термоЕРС, фактору потужності та безрозмірної термоелектричної ефективності перехідного контактного шару наведено для контактної пари телурид вісмуту – нікель. Встановлено, що у температурному інтервалі 200-400 К за умови збереження нерівномірного розподілу частинок металу у перехідному шарі і його товщини в діапазоні 20-150 мкм електричний контактний опір змінюється від $7 \cdot 10^{-7}$ до $1.9 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², тепловий контактний опір – від 0.052 до 0.98 К·см²/Вт, термоЕРС – від 155 до 235 мВ/К, фактор потужності – від $4.2 \cdot 10^{-5}$ до $6.8 \cdot 10^{-5}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність – від 0.35 до 1.08. Після вирівнювання концентрації електричний контактний опір спадає у 1.12 – 3.6 рази, тепловий контактний опір спадає у 1.15 – 2.08 рази, термоЕРС практично не змінюється, фактор потужності зростає у 1.19 – 2.79 рази, безрозмірна термоелектрична ефективність зростає максимально у 1.2 рази. Бібл. 14, рис. 21.

Ключові слова: контакт термоелектричний матеріал – метал, приконтактний перехідний шар, електричний контактний опір, тепловий контактний опір, термоЕРС, теорія протікання.

Вступ

Ефективність термоелектричних модулів за їх достатньо великих розмірів в основному визначається добротністю термоелектричних матеріалів гілок термоелементів. Однак зі зменшенням розміру термоелектричних гілок у напрямку градієнту температури ця ефективність починає дедалі істотніше залежати від електричного та теплового контактних опорів термоелектричний матеріал (ТЕМ) – метал, зокрема, внаслідок виділення тепла Джоуля у контактних опорах. Ці опори повинні бути істотно меншими за опори власне термоелектричних гілок [1-3]. Ця обставина кладе межу мініатюризації термоелектричних перетворювачів енергії – генераторів та охолоджувачів.

Справді, нехай, наприклад, r_{ce} – питомий, тобто віднесений до одиниці площі контакту, електричний контактний опір. Тоді, якщо ρ_s – питомий електричний опір ТЕМ, а l_s – довжина термоелектричної гілки у напрямку градієнту температури, то умова малості впливу контактного опору на ефективність термоелектричного перетворювача енергії має вигляд:

$$l_s \gg r_{ce} / \rho_s, \quad (1)$$

звідки видно, що чим меншим є питомий контактний опір, тим коротші (у напрямку градієнту температури) термоелектричні гілки можна виготовляти. Більше того, виявлено, що при виготовленні термоелектричних гілок бажано підтримувати оптимальне відношення l_s/S_s , де S_s – площа поперечного перерізу гілки, внаслідок чого зниження питомого електричного контактного опору у K разів за інших рівних умов веде до зменшення витрати ТЕМ у K^2 разів. А ТЕМ, як відомо, є найдефіцитнішою і найбільш дороговартісною частиною термоелектричного перетворювача енергії. Але ще важливішим чинником, який зумовлює актуальність завдання мініатюризації термоелектричних перетворювачів енергії, є необхідність їх застосування для створення сприятливих температурних режимів роботи мікроелектронних компонентів електронної апаратури різного призначення.

Однак для проектування термоелектричних перетворювачів енергії та правильної оцінки їх ефективності принципове значення має знання температурних залежностей термоелектричних характеристик перехідних контактних шарів, а вони дотепер в теорії термоелектричного перетворення енергії розглядалися лише частково і при проектуванні термоелектричних перетворювачів енергії враховувались недостатньо повно, хоча експериментальні дані щодо температурних залежностей, наприклад, електричних контактних опорів ТЕМ-метал, існують [4 – 7].

Тому *мета цієї роботи* – розробити модель структури перехідного контактного шару ТЕМ-метал з урахуванням теорії протікання і на її основі розрахувати температурні залежності термоелектричних характеристик перехідних контактних шарів.

Фізична модель перехідного шару ТЕМ-метал з урахуванням явища перколяції та її математичний опис

Електричний опір перехідного шару у випадку, якщо контактний метал або припій не утворює інтерметалідів з ТЕМ і не слугує легуючою домішкою для нього, що, наприклад, справедливо для контактних структур з антидифузійними шарами [8], можна вважати таким, що складається з трьох частин:

1. зумовленої дифузією частинок металу у ТЕМ без зміни хімічного складу та макроскопічних характеристик металу і ТЕМ;
2. зумовленої відхиленням поверхні ТЕМ від ідеальної площини;
3. зумовленої власне межею поділу між металом і ТЕМ, зокрема потенціальним бар'єром на цій межі. У даній статті ми розглядатимемо лише першу частину. При цьому розгляд будемо вести з урахуванням явища перколяції [9,10].

Спочатку розглянемо фізичну модель, яка ілюструє необхідність урахування явища перколяції при розгляді електропровідності та теплопровідності перехідного шару, який являє собою термоелектричний матеріал з частинками металу, які дифундували у нього. Цю модель зображено на рис. 1.

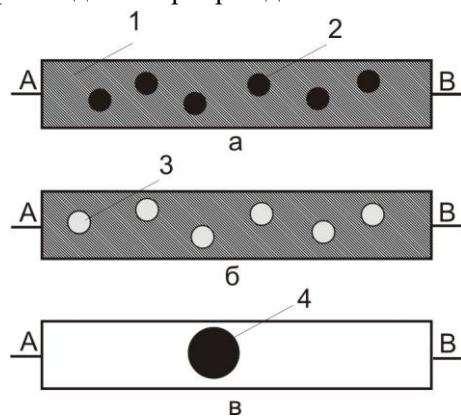


Рис. 1. Фізична модель, яка ілюструє необхідність застосування теорії протікання: а) брусок ТЕМ з частинками металу; б) брусок ТЕМ з вакуумними порожнинами (порами); в) гіпотетичний вакуумований або ідеально діелектричний об'єкт, в якому міститься єдина провідна частинка, А,В – електричні контакти, 1-ТЕМ, 2-частинки металу, 3-вакуумні порожнини, 4-єдина провідна частинка

Перед розглядом принагідно зауважимо, що до створення

теорії протікання електропровідність та теплопровідність двофазної системи ТЕМ-метал, зображеної на рис. 1, розраховувались через об'ємну частку v_m металу в ній за так званими «формулами змішування», які для цього випадку мають вигляд [11]:

$$\sigma(v_m) = \sigma_s(1 - v_m) + \sigma_m v_m. \quad (2)$$

$$\kappa(v_m) = \kappa_s(1 - v_m) + \kappa_m v_m. \quad (3)$$

Обмежену застосовність цієї формули можна побачити з наступних фізичних міркувань. Уявимо, що спочатку наша система складається з ТЕМ, і частина матеріалу в ній поступово замінюється вакуумними порожнинами (порами) (рис. 1). З традиційних формул типу (2) та (3) випливає, що електропровідність та (або) теплопровідність цієї системи перетворюються на нуль лише тоді, коли весь ТЕМ або інший електропровідний (і, отже, теплопровідний) матеріал буде замінено вакуумом або іншою ідеально непровідною для електрики та (або) тепла фазою. Але з іншого боку ясно, що електропровідність та (або) теплопровідність «гіпотетичної» системи, зображеної на рис.1в, у якій в об'ємі непровідної фази є, наприклад, єдина провідна частинка, що не торкається електродів, також дорівнюватиме нулеві (для електропровідності це вірно, якщо ми не розглядаємо явища пробою діелектрика чи струму у вакуумі, а для теплопровідності – якщо ми не розглядаємо передачі тепла випромінюванням). Звідси зрозуміло, що якщо провідна фаза не утворює наскрізних зв'язних областей, повинна існувати критична об'ємна частка вакуумних пор, або іншої непровідної фази, за умови перевищення якої електропровідність та теплопровідність системи перетворюються на нуль. Це явище називається явищем перколяції. Його враховує так звана теорія протікання. У відповідності з нею електропровідність та теплопровідність двофазної тривимірної системи «ТЕМ-метал» визначається наступними формулами [9,10]:

$$\sigma = 0.25 \left\{ \sigma_s(2 - 3v_m) + \sigma_m(3v_m - 1) + \sqrt{[\sigma_s(2 - 3v_m) + \sigma_m(3v_m - 1)]^2 + 8\sigma_m\sigma_s} \right\}, \quad (4)$$

$$\kappa = 0.25 \left\{ \kappa_s(2 - 3v_m) + \kappa_m(3v_m - 1) + \sqrt{[\kappa_s(2 - 3v_m) + \kappa_m(3v_m - 1)]^2 + 8\kappa_m\kappa_s} \right\}, \quad (5)$$

де v_m – об'ємна частка металу у перехідному шарі.

Справді, припустимо, що одна з фаз абсолютно не проводить електрики та тепла, тобто, покладемо, що $\sigma_s = 0$ та $\kappa_s = 0$. Тоді формули (4) та (5) набудуть вигляду:

$$\sigma = 0.5\sigma_m(3v_m - 1), \quad (6)$$

$$\kappa = 0.5\kappa_m(3v_m - 1). \quad (7)$$

Характерною особливістю формул (6), (7) є те, що у відповідності з ними не лише $\sigma = \sigma_m$ та $\kappa = \kappa_m$ за $v_m = 1$, що, вочевидь, повинно виконуватись, але й, на відміну від традиційних формул (2) та (3), $\sigma = 0$ та $\kappa = 0$ за $0 < v_m \leq 1/3$. Отже, критична об'ємна частка абсолютно непровідної фази, яка дорівнює $2/3$ і за досягнення або перевищення якої електропровідність та теплопровідність двофазної системи з такою фазою перетворюються на нуль, справді існує, як про це згадувалось вище. Тому зрозуміло, що внаслідок явища перколяції теоретично передбачувані значення

електричного та теплового контактних опорів повинні бути більшими, ніж за традиційною теорією композитів. Зазначимо, що граничні значення електропровідності та теплопровідності двофазної системи за формулами (4), (5) є такими самими, як і за формулами (2), (3).

Об'ємна частка металу $v_m(y)$, яка, взагалі кажучи, залежить від нормованої на товщину шару d_0 безрозмірної координати $0 \leq y \leq 1$ і задовольняє граничним умовам $v_m(0) = 1$, $v_m(1) = 0$, визначається з рівняння дифузії типу [12] зі сталою інтенсивністю джерела металевих часток типу таким чином:

$$v_m(y) = \frac{(A_m/\gamma_m)[1 - (1-A)y - Ay^2]}{(A_m/\gamma_m)[1 - (1-A)y - Ay^2] + (A_s/\gamma_s)[(1-A)y + Ay^2]}, \quad (8)$$

де A_m , A_s , γ_m , γ_s – відповідно атомні (молекулярні) маси металу і ТЕМ та їх густини. Безрозмірний параметр A залежить від режиму створення контакту і визначається так:

$$A = Qd_0^2 / 2Dn_0, \quad (9)$$

де Q – інтенсивність надходження часток металу у перехідний шар, D – коефіцієнт дифузії часток металу у ТЕМ, n_0 – атомна концентрація металу.

Якщо нерівномірний розподіл часток металу у перехідному шарі зберігається, то електропровідність $\sigma_l(y)$ та теплопровідність $\kappa_l(y)$ такого шару у відповідності зі співвідношеннями (4),(5),(8) залежать від нормованої координати y , і, отже, величини електричного та теплового контактних опорів такого шару можна оцінити за формулами:

$$r_{ce} = d_0 \int_0^1 \frac{dy}{\sigma_l(y)}, \quad (10)$$

$$r_{ct} = d_0 \int_0^1 \frac{dy}{\kappa_l(y)}, \quad (11)$$

а величину термоЕРС за формулою:

$$\alpha = \frac{\int_0^1 \{(\alpha_m/\kappa_m)v_m(y) + (\alpha_s/\kappa_s)[1 - v_m(y)]\} dy}{\int_0^1 \{\kappa_m^{-1}v_m(y) + \kappa_s^{-1}[1 - v_m(y)]\} dy}. \quad (12)$$

Якщо ж відбулось вирівнювання розподілу частинок металу у перехідному шарі, то залежні від нормованої координати електропровідність $\sigma_l(y)$ та теплопровідність $\kappa_l(y)$ в цьому випадку слід замінити на їх усталені значення σ_{la} та κ_{la} , які отримуються за формулами (4) та (5) після підстановки в них замість залежної від координати об'ємної частки металу $v_m(y)$ її усталеного значення v_{ma} , яке визначається так:

$$v_{ma} = \int_0^1 \frac{(A_m/\gamma_m)[1 - (1-A)y - Ay^2]}{(A_m/\gamma_m)[1 - (1-A)y - Ay^2] + (A_s/\gamma_s)[(1-A)y + Ay^2]} dy. \quad (13)$$

Отже, формули (10) – (12) набудуть такого вигляду:

$$r_{ce} = \frac{d_0}{\sigma_{la}}, \quad (14)$$

$$r_{ct} = \frac{d_0}{\kappa_{la}}, \quad (15)$$

$$\alpha = \frac{(\alpha_m / \kappa_m) v_{ma} + (\alpha_s / \kappa_s) (1 - v_{ma})}{\kappa_m^{-1} v_{ma} + \kappa_s^{-1} (1 - v_{ma})}. \quad (16)$$

Порядок розрахунку характеристик перехідного контактного шару

Розрахунок починається з теоретичної апроксимації температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів ТЕМ та металу.

Апроксимуємо кінетичні коефіцієнти 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 фонових з незалежним від енергії перерізом і довжиною вільного пробігу, обернено пропорційною до температури;
3. ґраткова частина теплопровідності напівпровідника визначається розсіюванням фонових 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 [13] здійснюється у наступному порядку.

Зі співвідношення для термоЕРС

$$\alpha_{s0} = \frac{k}{e} \left[\frac{2F_1(\eta_0)}{F_0(\eta_0)} - \eta_0 \right] \quad (17)$$

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

Використовуючи умову сталості концентрації носіїв заряду та їх ефективної маси, з рівняння

$$\frac{T^{1.5} F_{0.5}(\eta)}{T_0^{1.5} F_{0.5}(\eta_0)} = 1 \quad (18)$$

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

Зі співвідношення

$$\alpha_s = \frac{k}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right] \quad (19)$$

визначаємо температурну залежність термоЕРС ТЕМ.

Зі співвідношення

$$L_s(\eta) = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right] \quad (20)$$

визначаємо температурну залежність числа Лоренца ТЕМ.

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

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1.5} \frac{F_0(\eta)F_{0.5}(\eta_0)}{F_{0.5}(\eta)F_0(\eta_0)}. \quad (21)$$

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

$$\kappa_s = \sigma_s L_s(\eta) T + [\kappa_{s0} - \sigma_{s0} L_s(\eta_0) T_0] \frac{T_0}{T}. \quad (22)$$

У формулах (17) – (21) через $F_m(\eta)$ позначено інтеграли Фермі, які визначаються наступним співвідношенням:

$$F_m(\eta) = \int_0^\infty x^m [\exp(x - \eta) + 1]^{-1} dx. \quad (23)$$

Співвідношення (17) – (22) з урахуванням (23) повністю визначають температурні залежності термоЕРС, електропровідності та теплопровідності ТЕМ.

Апроксимація температурних залежностей електропровідності, теплопровідності та термоЕРС металу здійснюється так. Вважаємо, 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 [14]:

$$\sigma_m = \sigma_{m0} \cdot (T_0/T), \quad (24)$$

і, отже, враховуючи співвідношення Відемана-Франца, теплопровідність металу κ_m будемо вважати незалежною від температури. Незалежною від температури у досліджуваному інтервалі температур будемо вважати і термоЕРС металу α_m . Далі, знаючи згадані температурні залежності, ми зі співвідношень (8) – (16) знайдемо температурні залежності характеристик перехідного контактного шару.

Результати розрахунку та їх обговорення

Температурні залежності електричного та теплового контактних опорів, термоЕРС, фактору потужності 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.

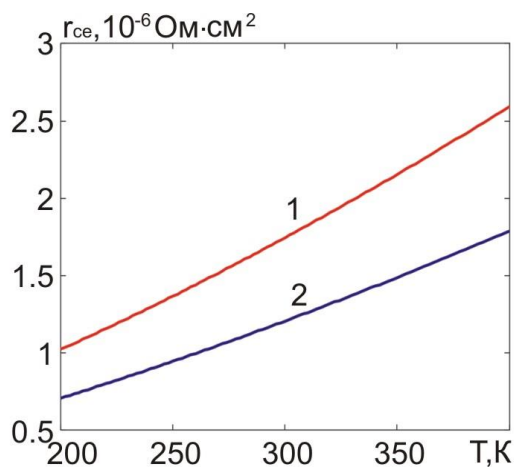


Рис. 1. Температурні залежності електричного контактного опору з урахуванням явища перколяції за товщини перехідного шару, рівної 20 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

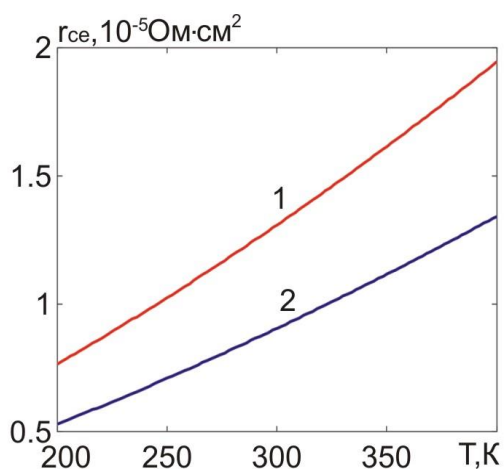


Рис. 2. Температурні залежності електричного контактного опору з урахуванням явища перколяції за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

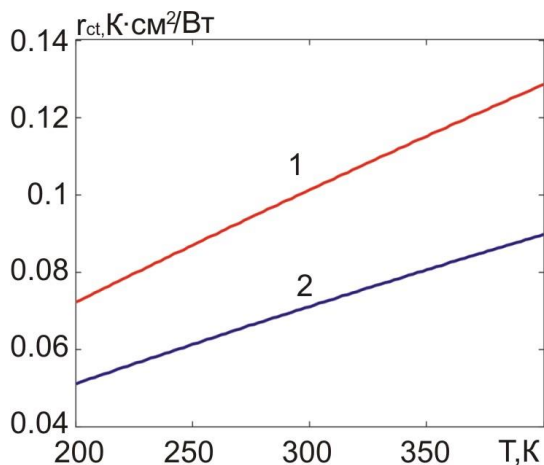


Рис. 3. Температурні залежності теплового контактного опору з урахуванням явища перколяції за товщини перехідного шару, рівної 20 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

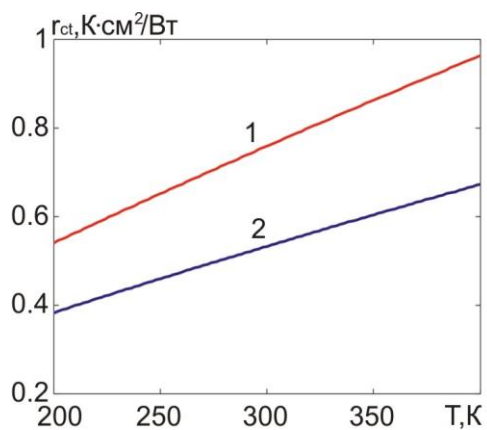


Рис. 4. Температурні залежності теплового контактного опору з урахуванням явища перколяції за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

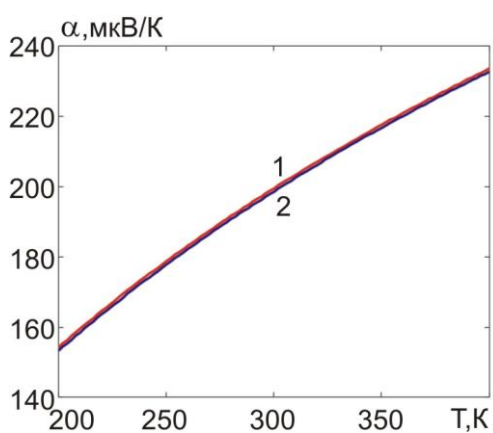


Рис. 5. Температурні залежності термоЕРС перехідного шару: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

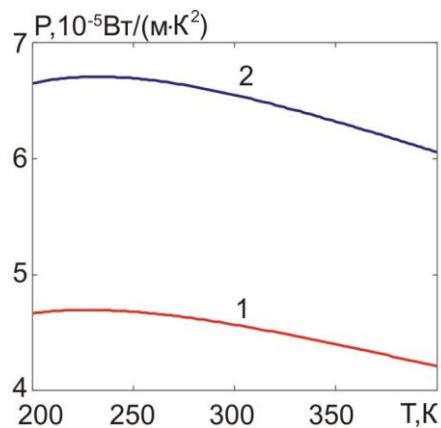


Рис. 6. Температурні залежності фактору потужності перехідного шару з урахуванням явища перколяції: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

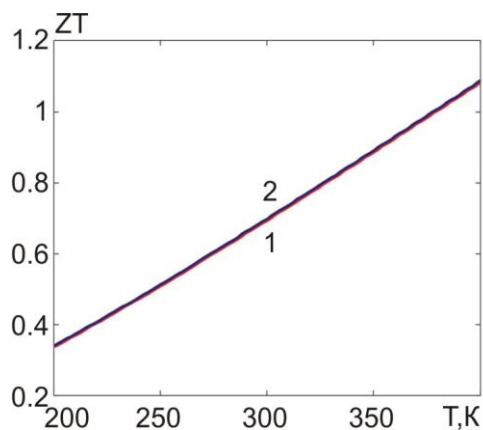


Рис. 7. Температурні залежності безрозмірної термоелектричної ефективності перехідного шару з урахуванням явища перколяції: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

Аналогічні температурні залежності після вирівнювання концентрації металу у перехідному шарі наведено на рис. 8 – 14.

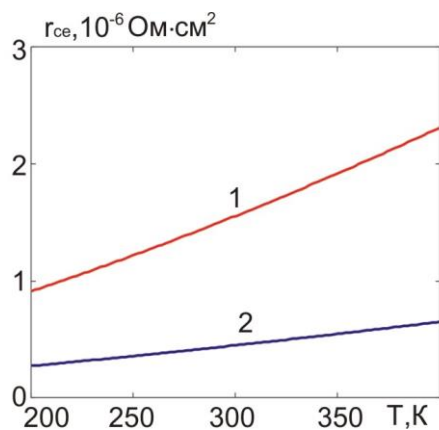


Рис. 8. Температурні залежності електричного контактного опору з урахуванням явища перколяції після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 20 мкм:
1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

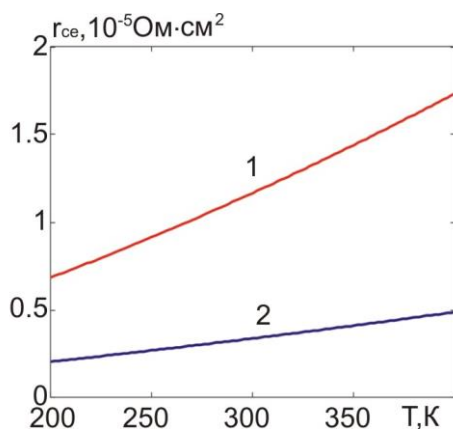


Рис. 9. Температурні залежності електричного контактного опору з урахуванням явища перколяції після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм:
1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

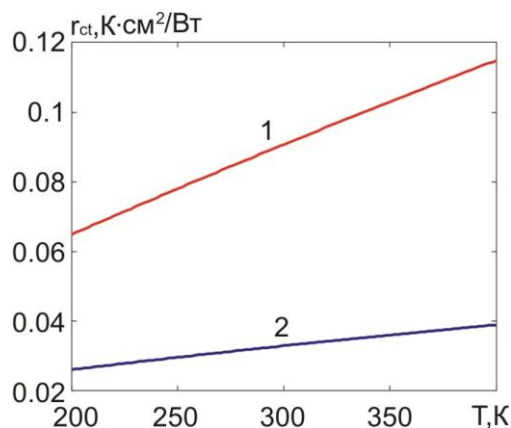


Рис. 10. Температурні залежності теплового контактного опору з урахуванням явища перколяції після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 20 мкм:
1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

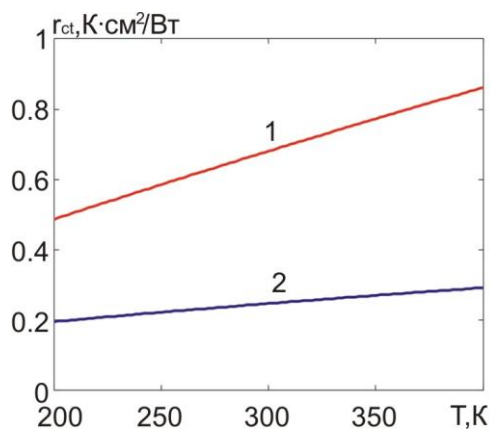


Рис.11. Температурні залежності теплового контактного опору з урахуванням явища перколяції після вирівнювання концентрації металу за товщини перехідного шару, рівної 150 мкм: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

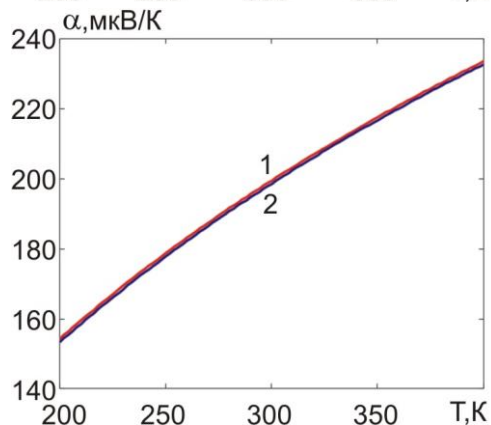


Рис.12. Температурні залежності термоЕРС перехідного шару після вирівнювання концентрації металу: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

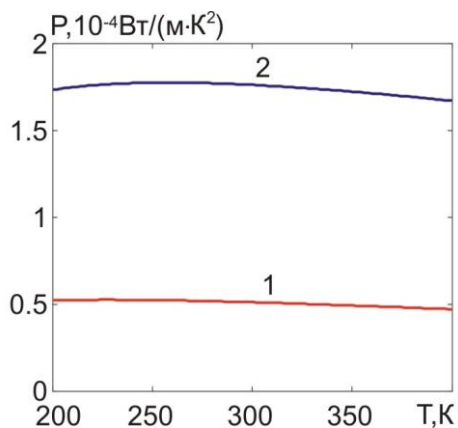


Рис.13. Температурні залежності фактору потужності перехідного шару з урахуванням явища перколяції після вирівнювання концентрації металу: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

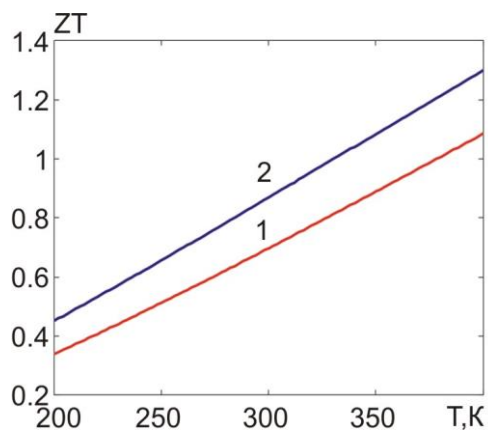


Рис.14. Температурні залежності безрозмірної термоелектричної ефективності перехідного шару з урахуванням теорії протікання після вирівнювання концентрації металу: 1 – $A=0$; 2 – $A=1$.

При побудові графіків взято такі параметри матеріалів за 300 К: $\sigma_m = 1.25 \cdot 10^5$ 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 200 – 250 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 $7 \cdot 10^{-7}$ до $1.9 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², тепловий контактний опір – від 0.052 до 0.98 К·см²/Вт, термоЕРС – від 155 до 235 мкВ/К, фактор потужності – від $4.2 \cdot 10^{-5}$ до $6.8 \cdot 10^{-5}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність – від 0.35 до 1.08. Таким чином, електричний та тепловий контактні опори, передбачувані при врахуванні теорії протікання, є, як і очікувалось, істотно більшими, а фактор потужності та безрозмірна термоелектрична ефективність – істотно меншими, ніж без врахування цієї теорії. На передбачувану температурну залежність термоЕРС перехідного контактного шару врахування теорії протікання не впливає.

З рисунків також видно, що після вирівнювання концентрації металу в об'ємі перехідного шару передбачувані значення електричного та теплового контактних опорів за всіх температур знижуються, термоЕРС практично не змінюється, а фактор потужності та безрозмірна термоелектрична ефективність зростають у порівнянні з випадком нерівномірного розподілу, але не так істотно, як без урахування теорії протікання.

Щодо впливу параметру A , тобто інтенсивності надходження металу у перехідний шар, на прогнозовані термоелектричні характеристики перехідного шару, то як у випадку нерівномірного, так і у випадку рівномірного розподілу при врахуванні теорії протікання зберігається та сама тенденція, що і без врахування цієї теорії. Виняток становить лише фактор потужності. На відміну від випадку нерівномірного розподілу концентрації, коли він має максимум як за $A=0$, так і за $A=1$, після її вирівнювання у дослідженому інтервалі температур фактор потужності має максимум лише за $A=1$.

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 $2.5 \cdot 10^{-7}$ до $1.75 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², тепловий контактний опір – від 0.025 до 0.85 К·см²/Вт, термоЕРС – від 155 до 235 В/К, фактор потужності – від $5 \cdot 10^{-5}$ до $1.9 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність – від 0.35 до 1.3. Таким чином, після вирівнювання концентрації електричний контактний опір спадає у 1.12 – 3.6 рази, тепловий контактний опір спадає у 1.15 – 2.08 рази, термоЕРС практично не змінюється, фактор потужності зростає у 1.19 – 2.79 рази, безрозмірна термоелектрична ефективність зростає максимально у 1.2 рази. Зауважимо, що хоча для термоелектричних контактних структур такі їх характеристики, як фактор потужності та безрозмірна термоелектрична ефективність самостійного значення з точки зору проектування термоелектричних

перетворювачів енергії не мають, вони є корисними з точки зору інтегральної оцінки якості цих структур.

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. 15.

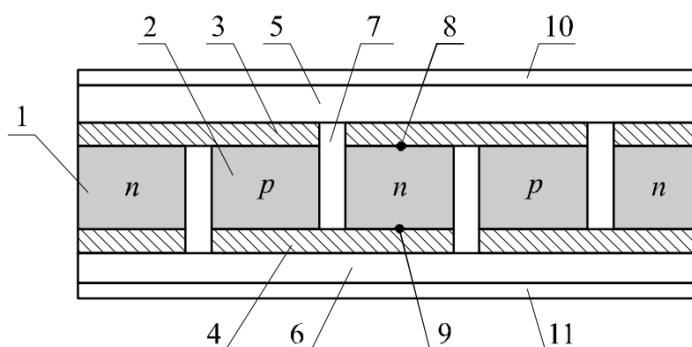


Рис. 15. Фізична модель термоелектричного генераторного модуля.

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. 16, 17. Знаючи ці поля, легко розрахувати основні енергетичні характеристики модуля.

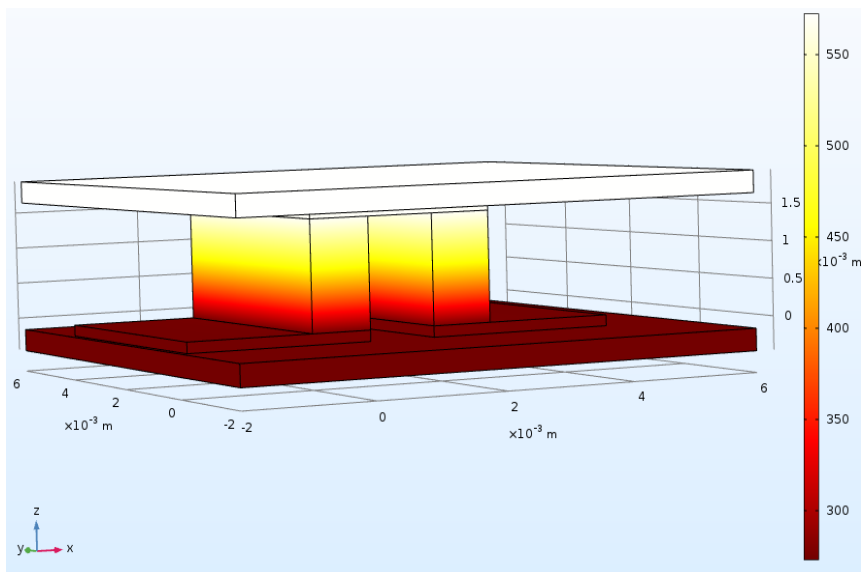


Рис. 16. Температурне поле у термоелементі

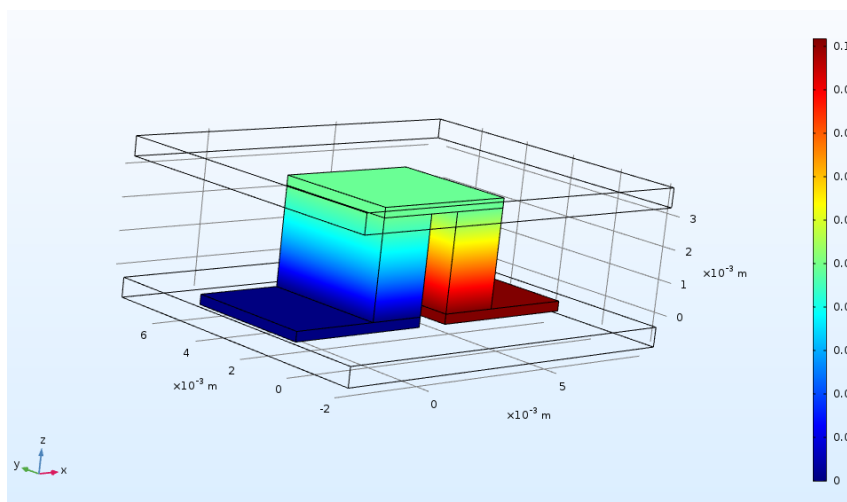


Рис. 17. Розподіл електричного потенціалу у термоелементі

Результати цих розрахунків наведено на рис.18 – 21.

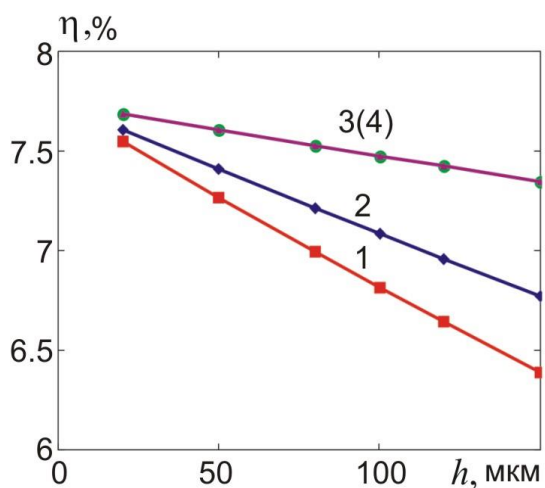


Рис. 18. Залежність ККД генераторного модуля з висотою гілки 3 мм від товщини перехідного шару для випадку, коли контактний опір вважається зосередженим параметром: 1 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 2 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 3 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний; 4 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний

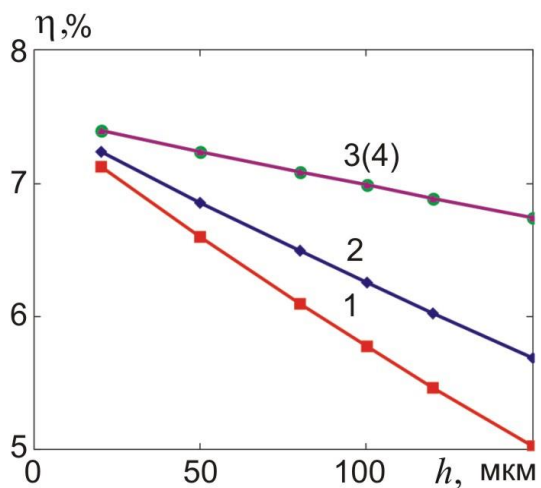


Рис. 19. Залежність ККД генераторного модуля з висотою гілки 1.5 мм від товщини перехідного шару для випадку, коли контактний опір вважається зосередженим параметром: 1 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 2 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 3 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний; 4 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний

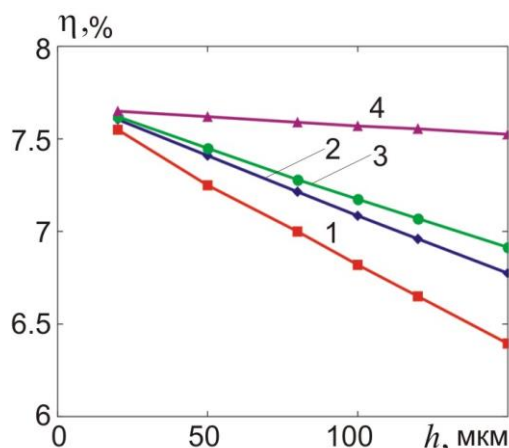


Рис. 20. Залежність ККД генераторного модуля з висотою гілки 3 мм від товщини перехідного шару для випадку, коли перехідний шар явно вводиться у модель: 1 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 2 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 3 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний; 4 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний

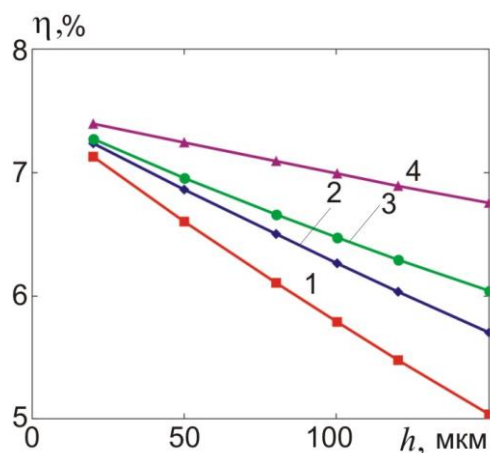


Рис. 21. Залежність ККД генераторного модуля з висотою гілки 1.5 мм від товщини перехідного шару для випадку, коли перехідний шар явно вводиться у модель: 1 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 2 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі нерівномірний; 3 – $A=0$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний; 4 – $A=1$, розподіл атомів металу у перехідному шарі рівномірний

Зауважимо, що у даному випадку, як і за відсутності кластерів у перехідному шарі, його термоЕРС вважалась рівною нулеві.

З рисунків видно, що у даному випадку, як і за відсутності кластерів, 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. Однак значення ККД дещо зменшується у порівнянні з тим випадком, коли кластерів у перехідному шарі немає. В цілому у розглянутому інтервалі висот термоелектричних гілок та товщин шарів ККД змінюється від 5% до 7.5% у випадку, коли контактний шар явно вводиться в модель, та від 5 до 7.4% 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 істотно залежить від інтенсивності джерела, з якого відбувається стаціонарна дифузія металу у ТЕМ.

Висновки

1. З урахуванням явища перколяції розрахунковим шляхом отримано температурні залежності електричного та теплового контактних опорів, термоЕРС, фактору потужності та термоелектричної добротності перехідних контактних шарів телурид 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 за малих інтенсивностей надходження атомів металу у перехідний шар стає монотонно спадною 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 $7 \cdot 10^{-7}$ до $1.9 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², тепловий контактний опір – від 0.052 до 0.98 К·см²/Вт, термоЕРС – від 155 до 235 мкВ/К, фактор потужності – від $4.2 \cdot 10^{-5}$ до $6.8 \cdot 10^{-5}$ Вт/(м·К²), безрозмірна термоелектрична ефективність – від 0.35 до 1.08.
5. Після вирівнювання розподілу концентрації атомів металу у перехідному шарі електричний контактний опір спадає у 1.12 – 3.6 рази, тепловий контактний опір спадає у 1.15 – 2.08 рази, термоЕРС практично не змінюється, фактор потужності зростає у 1.19 – 2.79 рази, безрозмірна термоелектрична ефективність зростає максимально у 1.2 рази у порівнянні з випадком нерівномірного розподілу.
6. Дослідження впливу перехідного контактного шару з кластерами 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 5 до 7.5%. Коли ж контактний опір вважається, зосередженим параметром, ККД змінюється від 5 до 7.4%. У випадку, коли перехідний шар вводиться в модель, ККД після вирівнювання розподілу атомів металу у перехідному шарі істотно 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 слабка.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Том 2. Термоэлектрические преобразователи энергии. Киев, Черновцы, Институт термоэлектричества, 2003.
2. 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)
3. Анатычук 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.
4. 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.
- 5.Алиева Т.Д., Бархалов Б.Ш., Абдинов Д.Ш. Структура и электрические свойства границ раздела кристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_3$ с некоторыми сплавами // Неорганические материалы. – 1995. – Т.31. – №2. – С.194-198.
- 6.Rahul P. Gupta, K. Xiong, J. B. White, Kyeongjae Cho, H. N. Alshareef, B. E. Gnade. Low Resistance Ohmic Contacts to Bi_2Te_3 Using Ni and Co Metallization. *Journal of the Electrochemical Society*, **157** (6), H666-H670, 2010. DOI: 10.1149/1.3385154
- 7.Gupta R.P. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi_2Te_3 based thermoelectric devices/ R.P. Gupta, R. McCarty, J. Sharp // J. El. Mat. – 2014. – Vol.43, Is.6. – P.1608-1612.
- 8.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.
- 9.Займан Дж. Модели беспорядка / Займан Дж. – М.:Мир,1982. – 592с.
10. Снарський А.О. Про закон Відемана-Франца в термоелектричних композитах / А.О. Снарський, М.І. Желіровський, І.В. Безсуднов // Термоелектрика – 2006. – №3. – С.59-65.
11. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity / P.G. Klemens // Solid State Physics. Advances in Research and Applications / P.G. Klemens. – New York, 1958 Vol.7, P.1-98. (New York: Academic Press Inc. Publishers, 1958 – 526 p.)
12. Тихонов А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М: Наука, 1972. – 736 с.
13. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
14. Лифшиц И.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. / И.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский – М: Наука, 1979. – 528 с.

Надійшла до редакції 11.06.2019

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

Мицканюк Н.В.^{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 ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА МЕТАЛЛ С УЧЕТОМ ЯВЛЕНИЯ ПЕРКОЛЯЦИИ

Расчетным путем получены основные соотношения, определяющие температурные зависимости термоэлектрических характеристик переходных контактных слоев термоэлектрический

материал-металл с учетом явления перколяции. Конкретные количественные результаты и графики температурных зависимостей электрического и теплового контактных сопротивлений, термоЭДС, фактора мощности и безразмерной термоэлектрической эффективности переходного контактного слоя приведены для контактной пары телурид висмута - никель. Установлено, что в температурном интервале 200-400 К при условии сохранения неравномерного распределения частиц металла в переходном слое и его толщины в диапазоне 20-150 мкм электрический контактное сопротивление меняется от $7 \cdot 10^{-7}$ до $1.9 \cdot 10^{-5}$ Ом $\cdot$ см², тепловое контактное сопротивление - от 0.052 до 0.98 К $\cdot$ см²/Вт, термоЭДС - от 155 до 235 мкВ/К, фактор мощности - от $4.2 \cdot 10^{-5}$ до $6.8 \cdot 10^{-5}$ Вт/(м $\cdot$ К²), безразмерная термоэлектрическая эффективность - от 0.35 до 1.08. После выравнивания концентрации электрический контактное сопротивление приходит в 1.12 - 3.6 раза, тепловой контактное сопротивление приходит в 1.15 - 2.08 раза, термоЭДС практически не меняется, фактор мощности возрастает в 1.19 - 2.79 раза, безразмерная термоэлектрическая эффективность возрастает максимально в 1.2 раза. Библ. 14, рис. 21.

Ключевые слова: контакт термоэлектрический материал - металл, приконтактный переходной слой, электрический контактное сопротивление, тепловой контактное сопротивление, термоЭДС, теория протекания.

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 BISMUTH TELLURIDE-METAL TRANSIENT LAYER WITH DUE REGARD FOR PERCOLATION EFFECT

The basic relationships are obtained by calculation, which determine the temperature dependences of thermoelectric characteristics of thermoelectric material-metal transient contact layers with due regard for 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 in the temperature range of 200-400 K on retention of uneven distribution of metal particles in transient layer and its thickness in the range of 20-150 μ m, the electrical contact resistance varies from $7 \cdot 10^{-7}$ to $1.9 \cdot 10^{-5}$ Ohm $\cdot$ cm², the thermal contact resistance – from 0.052 to 0.98 K $\cdot$ cm²/W, the thermoEMF – from 155 to 235 μ V/K, the power factor – from $4.2 \cdot 10^{-5}$ to $6.8 \cdot 10^{-5}$ W/(m $\cdot$ K²), the dimensionless thermoelectric figure of merit – from 0.35 to 1.08. After levelling the concentration, the electrical contact resistance decreases by a factor of 1.12 – 3.6, the thermal contact resistance decreases by a factor of 1.15 – 2.08, the thermoEMF is practically unvaried, the power factor increases by a factor of 1.19 – 2.79, the dimensionless thermoelectric figure of merit increases maximum 1.2 times. Bibl. 14, Fig. 21.

Key words: thermoelectric material-metal contact, near-contact transient layer, electrical contact resistance, thermal contact resistance, thermoEMF, percolation theory.

References

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. Tom 2. Termoelektricheskiye preobrazovateli energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters]*. Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
2. 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)
3. 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, 7 5-82.
4. Drabkin I.A., Osvensky V.B., Sorokin A.I., Panchenko V.P., Narozhnaia O.E. (2017). Kontaknoie soprotivleniie v sostavnykh termoelektricheskikh vetviakh [Contact resistance in composite thermoelectric legs]. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov – Semiconductors*, 51(8), 1038-1040 [in Russian].
5. Alieva T.D., Barkhalov B.Sh., Abidinov D.Sh. (1995).). Struktura i elektricheskiye svoystva granits razdela kristallov $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ i $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_3$ s nekotorymi splavami [Structure and electrical properties of interfaces between $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_3$ crystals with certain alloys]. *Neorganicheskiye Materialy – Inorganic Materials*, 31 (2), 194-198.
6. Gupta Rahul P., Xiong K., White J.B., Cho Kyeongjae, Alshareef H.N., Gnade B.E. (2010). Low resistance ohmic contacts to Bi_2Te_3 using Ni and Co metallization. *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (6), H666-H670. DOI: 10.1149/1.3385154
7. Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. (2014). Practical contact resistance measurement method for bulk Bi_2Te_3 based thermoelectric devices. *J. El. Mat.*, 43(6), 1608-1612.
8. 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. Materaily Elektronnoi Tekhniki - News of Higher Educational Institutions. Materials of Electronic Technique*, 2, 17-20 [in Russian].
9. Zaiman G. (1982). *Models of disorder*. Moscow: Mir [Russian transl.]
10. Snarskii A.O., Zhenirovskii M.I., Bezsudnov I.V. (2006). The law of Wiedemann-Franz in thermoelectric composites. *J. Thermoelectricity*, 3, 59-65.
11. Klemens P.G. (1958). Lattice thermal conductivity. *Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7*. New York: Academic Press Inc. Publishers.
12. Tikhonov A.N., Samarskiy A.A. (1972). *Uravneniia matematicheskoi fiziki [Mathematical physics equations]*. Moscow: Nauka [in Russian].
13. Goltsman B.M., Kudinov I.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materaily na osnove Bi_2Te_3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]*. Moscow: Nauka [in Russian].
14. Lifshits E.M., Pitaevskii L.P. (1979). *Fizicheskaya kinetika [Physical kinetics]*. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 11.06.2019