

Д. ф.-м. н. П. В. ГОРСЬКИЙ<sup>1, 2</sup>

Україна, м. Чернівці, <sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН та МОН України,  
<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича  
E-mail: gena.grim@gmail.com

## ЧИ ДЕГРАДУЮТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ГЕНЕРАТОРНІ МОДУЛІ ВНАСЛІДОК ДИФУЗІЇ НІКЕЛЮ

З використанням розробленої методики показано, що дифузія нікелю навіть протягом 50 років не веде до деградації термоелектричних генераторних модулів. Для розрахунку електричного контактного опору використано теорію композитів і запропоновану дифузійну теорію електричного контактного опору, а також методику апроксимації температурних залежностей характеристик термоелектричного матеріалу за експериментальними даними.

**Ключові слова:** термоелектричний генераторний модуль, контактний опір, дифузія нікелю, дифузійна теорія, теорія композитів.

Контактні структури у термоелектричних модулях “стандартних” розмірів з довжиною термоелектричної гілки 1,5–3 мм створюються шляхом паяння. З метою попередження дифузії компонентів припою у термоелектричний матеріал (ТЕМ), що, як вважається, веде до небажаних змін характеристик ТЕМ, на поверхню гальванічним чи суто хімічним шляхом осаджується антидифузійний шар нікелю або кобальту, рідше — заліза або марганцю. Проте серед фахівців у сфері термоелектрики існують певні побоювання, що дифузія і цих матеріалів у ТЕМ призведе до небажаних змін його параметрів. Аби з’ясувати, чи це так, автори [1] експериментально дослідили транспортні властивості та термоелектричну ефективність сплаву  $\text{Cu}_{0,01}\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , легованого нікелем, кобальтом, залізом і марганцем у кількості 2 ат.%. Було встановлено, що за концентрації домішки  $(2,8–5,3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  термоелектрична ефективність практично не залежить від неї у температурному інтервалі від 5 до 350 К, в інтервалі до 475 К домішка, наприклад, нікелю термоелектричну ефективність знижує, а вище — збільшує. Грунтуючись на аналізі отриманих даних, автори зробили висновок, що в дослідженому температурному інтервалі наявність матеріалу антидифузійного шару у ТЕМ не призводить до деградації модулів. Але тут важливо, що власне процес дифузії в роботі [1] не досліджувався, тому її результати не дають уявлення про те, як саме буде поводити себе ТЕМ, а отже, і термоелектричний генераторний модуль протягом тривалого часу, наприклад років або десятків років. Не дають відповідь на це питання й такі поглиблені експериментальні дослідження, як, наприклад, робота [2] та багато інших, де проводилося прискорене старіння контактних структур «нікель — телурид вісмуту» за підвищеної температури з метою дослідити їхню міцність, структуру, хімічний та фазовий склад продуктів, які утворю-

ються в процесі старіння. Очевидно, що дослідити цю проблему суто експериментальними методами неможливо через значні витрати часу, їхню працемісткість та дороговартісність. При цьому слід зауважити, що окрему та доволі складну задачу являє собою вимірювання контактного опору, і в процесі описаних вище досліджень він не визначався.

У цій роботі стояла задача провести теоретичне дослідження процесу дифузії нікелю у системі «нікель — телурид вісмуту» і за його результатами запропонувати дифузійну теорію контактного опору та отримати його оцінку.

### Розв’язання рівняння нестационарної дифузії металу у ТЕМ і наслідки з нього

Якщо коефіцієнт дифузії  $D$  металу у ТЕМ вважати сталим, то в одновимірному наближенні це рівняння матиме вигляд

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

де  $c$  — концентрація атомів металу;

$t$  — час;

$x$  — координата, відрахована від межі поділу углиб ТЕМ.

На перший погляд такий підхід може видатись надто спрощеним і необґрунтованим. І справді, у найзагальнішому випадку коефіцієнт дифузії залежить від концентрації домішки, а внаслідок закону Ареніуса — і від температури. Тому у найзагальнішому випадку реального функціонування термоелектричних гілок, термоелементів і модулів необхідно розв’язати спільно два сильно нелінійних нестационарних рівняння другого порядку у частинних похідних: відносно концентрації домішки і відносно температури. Аналітично це зробити неможливо.

Проте залежність коефіцієнта дифузії від концентрації домішки, як показано у досить давній праці [3], має місце лише для домішок з великою розчинністю. Для матеріалів на основі системи  $\text{Bi}(\text{Sb}) - \text{Te}(\text{Se})$  такою домішкою є йод, але аж ніяк не нікель. Окрім того, з метою максимального спрощення задачі будемо розглядати процес дифузії нікелю в ізотермічних умовах, як це робиться при дослідженні процесів старіння контактних структур. Таке наближення використовувалося й при дослідженні процесів дифузії нікелю та олова у ТЕМ на основі системи  $\text{Bi}(\text{Sb}) - \text{Te}(\text{Se})$  [3]. Саме внаслідок цих наближень коефіцієнт дифузії, що реально залежить від температури та концентрації, будемо розглядати як сталий.

Тут слід зазначити, що в задачах, які потребують чисельного розв'язання, майже завжди виникає необхідність досягнення певного компромісу між повнотою й, отже, складністю фізичної моделі процесу або явища і можливістю обробити й описати її аналітичними та комп'ютерними методами з прийнятною точністю за прийнятний проміжок часу, а значить, і необхідність виділення визначальних рис та особливостей моделі.

Для випадку напівобмеженого середовища розв'язок рівняння (1) можна взяти у широко відомому вигляді [2, 3]:

$$c = c_0 \operatorname{erfc}\left(x/\sqrt{2Dt}\right), \quad (2)$$

де  $\operatorname{erfc}(\dots)$  — так званий додатковий інтеграл помилок.

Розв'язок (2) задовольняє очевидній початковій умові  $c(t=0)=0$  і очевидній граничній умові  $c(x=0)=c_0$ . У праці [4] на основі рівняння (2) і умови балансу кількості речовини було показано, що збільшення перехідного шару в цьому разі відбувається за законом  $x_0 = 13,552\sqrt{Dt_0}$ . Таким чином, товщині  $h$  витраченої частини шару нікелю відповідає товщина  $6,771\sqrt{\pi h} \approx 12h$  перехідного контактного шару. Важливо, що це справедливо за будь-яких ізотермічних умов. Температура внаслідок закону Ареніуса впливає лише на час витрачання нікелю. При цьому розподіл концентрації атомів металу у перехідному шарі, нормований на його товщину (рис. 1), визначається формулою

$$c(x) = c_0 \operatorname{erfc}(6,771x/x_0). \quad (3)$$

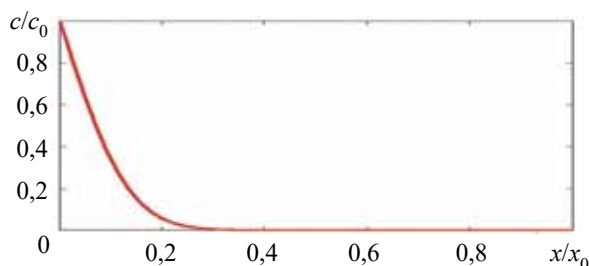


Рис. 1. Розподіл атомів металу у перехідному контактному шарі

Важливо зазначити, що в ізотермічних умовах співвідношення між товщиною перехідного контактного шару і товщиною шару витраченого нікелю є інваріантом дифузійного процесу, який визначає формування перехідного контактного шару. Значення коефіцієнту дифузії визначає лише часову залежність товщини перехідного контактного шару й, отже, контактного опору «ТЕМ — метал».

Після вичерпання поверхневого шару нікелю його розподіл у ТЕМ в ізотермічних умовах описується співвідношенням

$$c(x,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{12h} \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{\sqrt{\pi h}}\right) \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right] dy. \quad (4)$$

Розподіл нікелю у перехідному шарі для різних моментів часу у процесі тривалої дифузії після вичерпання перехідного шару зображено на рис. 2.

З рис. 2 видно, що вирівнювання концентрації у термоелектричній гілці довжиною 1,5 мм за температури 300 К відбувається приблизно через 50 років після вичерпання вихідного шару нікелю. Слід зазначити, що коефіцієнти дифузії нікелю у матеріалах  $p$ - та  $n$ -типу відрізняються за порядками величин [3]. У розрахунках нами була прийнята більша з них, а саме  $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ . З наведених рис. 2 даних та даних роботи [5, с. 55] випливає, що концентрація атомів нікелю у ТЕМ після вирівнювання складатиме  $3,644 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Якщо припустити, що у вихідному ТЕМ за 300 К термоЕРС складає 160 мкВ/К, показник розсіювання  $r = -0,5$ , а ефективна маса вільних носіїв заряду  $m^* = m_0$ , то виходить, що концентрація носіїв у ньому дорівнює  $3,47 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Таким чином, у ході вирівнювання концентрації нікелю відбувається своєрідне “легування”, у результаті якого через 50 років концентрація носіїв заряду у ТЕМ збільшиться приблизно у 2,05 рази, якщо вважати, що кожен атом нікелю постачає у домішковий ТЕМ один вільний носій заряду того ж знаку. Якщо провести порівняння, хоча й не цілком коректне, з результатами праці [1], то можна зазначити, що там у випадку легування нікелем концентрація носіїв заряду збільшилась у 1,54 рази порівняно з вихідним ТЕМ.

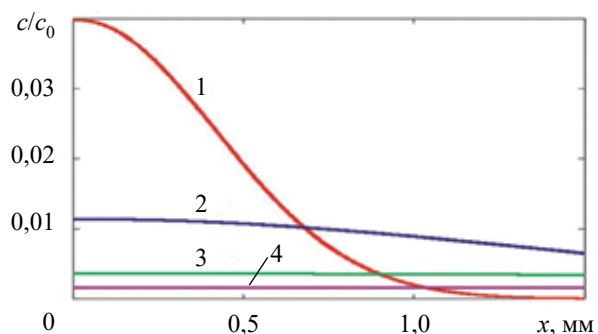


Рис. 2. Розподіл концентрації нікелю у термоелектричній гілці довжиною 1,5 мм за товщини вихідного шару нікелю 5 мкм через різні проміжки часу:

1 — 1 місяць; 2 — 1 рік; 3 — 10 років; 4 — 50 років

**Розрахунок температурних залежностей електричного контактного опору**

Визначимо ці залежності, використовуючи теорію композитів і враховуючи явище перколяції, пов'язане з утворенням металевих кластерів у товщі перехідного шару. Для цього спочатку визначимо об'ємну частку нікелю у перехідному контактному шарі:

$$v(x) = \frac{(A_m/\rho_m) \operatorname{erfc}(6,771x)}{(A_m/\rho_m) \operatorname{erfc}(6,771x) + (M_s/\rho_s) \operatorname{erf}(6,771x)}, \quad (5)$$

де  $A_m, \rho_m$  — відповідно, атомна маса та густина металу;  $M_s, \rho_s$  — відповідно, молекулярна маса та густина ТЕМ.

Тепер координатна залежність питомої електропровідності перехідного контактного шару визначиться так:

$$\sigma(x) = 0,25 \{ 2\sigma_s - \sigma_m + 3v(x)(\sigma_m - \sigma_s) + \sqrt{[2\sigma_s - \sigma_m + 3v(x)(\sigma_m - \sigma_s)]^2 + 8\sigma_m\sigma_s} \}, \quad (6)$$

де  $\sigma_s, \sigma_m$  — провідності ТЕМ і металу за довільної температури  $T$  відповідно.

Отже, електричний контактний опір «ТЕМ — метал» за довільної температури  $T$  можна визначити як

$$r_c(T) = 12h \int_0^1 \frac{dx}{\sigma(x)}, \quad (7)$$

де  $h$  — товщина витраченого шару нікелю.

З приводу формул (6) і (7) зазначимо, що для неоднорідного розподілу металу у ТЕМ вони виводилися на основі теорії протікання у найпростішому наближенні Бругемана — Ландауера [6; 7, с. 787], яке природним чином пов'язане виключно з розмірністю розглядуваної системи і тому, на наш погляд, є найбільш зрозумілим. Існують і більш точні наближення, наприклад наближення Саричева — Виноградова [8], але вони містять “приховані” параметри, значення яких дуже часто невідомі.

Електропровідність металу будемо вважати обернено пропорційною до температури:

$$\sigma_m = \sigma_{m0} (T_0/T), \quad (8)$$

де  $\sigma_{m0}$  — відоме значення електропровідності металу за деякої температури  $T_0$ .

Температурну залежність електропровідності ТЕМ знаходимо таким чином. Спочатку, знаючи його термоЕРС  $\alpha_{s0}$  за тієї ж температури і враховуючи обумовлене вище значення показника розсіювання, зі співвідношення

$$\alpha_{s0} = \frac{k}{e} \left( \frac{2F_1(\eta_0)}{F_0(\eta_0)} - \eta_0 \right) \quad (9)$$

знаходимо зведений хімічний потенціал підсистеми вільних носіїв заряду за цієї температури. Далі, враховуючи умову сталості концентрації вільних носіїв

заряду і нехтуючи температурною залежністю їхньої ефективною маси, з рівняння

$$\left( \frac{T}{T_0} \right)^{1,5} \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta_0)} - 1 = 0, \quad (10)$$

де  $F_m(y)$  — інтеграли Фермі, які визначаються співвідношенням

$$F_m(y) = \int_0^\infty \frac{dx}{\exp(x-y) + 1}, \quad (11)$$

знаходимо температурну залежність зведеного хімічного потенціалу  $\eta$ . Після цього, вважаючи константи матеріалу, якими визначається розсіювання носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фонових, незалежними від температури і знаючи питому електропровідність ТЕМ  $\sigma_{s0}$  за температури  $T_0$ , знайдемо його питому електропровідність за довільної температури:

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1,5} \frac{F_{1/2}(\eta_0) F_0(\eta)}{F_{1/2}(\eta) F_0(\eta_0)}. \quad (12)$$

Результати розрахунку температурних залежностей електричного контактного опору для пари «телурид вісмуту — нікель» наведено на **рис. 3, а**.

При побудові графіків було взято значення електропровідності нікелю і телуриду вісмуту за  $T_0 = 300$  К:  $\sigma_{m0} = 1,43 \cdot 10^5$  См/см;  $\sigma_{s0} = 1,4 \cdot 10^3$  См/см, а також  $A_m = 58$ ;  $\rho_m = 9100$  кг/м<sup>3</sup>;  $M_s = 802$ ;  $\rho_s = 7860$  кг/м<sup>3</sup>. З рисунка видно, що за товщини витраченого шару нікелю 5 мкм електричний контактний опір у розглянутому діапазоні температури змінюється від  $2,5 \cdot 10^{-6}$  до  $8 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>, а за товщини 20 мкм — від  $10^{-5}$  до  $3,2 \cdot 10^{-5}$  Ом·см<sup>2</sup>. Побудовані залежності є коректними,

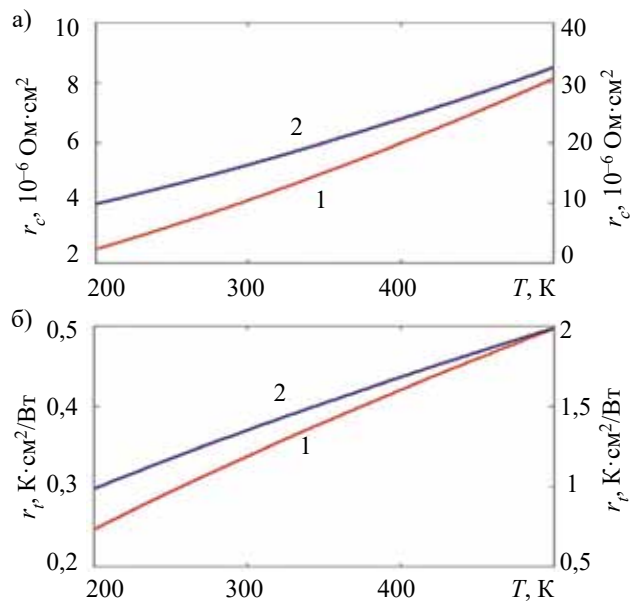


Рис. 3. Температурні залежності контактної опору (а) та теплового контактної опору (б) пари «телурид вісмуту — нікель» за товщини витраченого шару 5 мкм (1, вісь зліва) та 20 мкм (2, вісь справа)

оскільки за будь-яких ізотермічних умов співвідношення між товщиною витраченого шару нікелю і товщиною перехідного шару зберігається. Температура, через активацію дифузії, впливає лише на час витрачання нікелю. Традиційно антидифузійний шар робиться товщиною 20 мкм. Тому порівняння розрахованих значень електричного контактного опору з тими, які традиційно “призначаються” й використовуються при проєктуванні термоелектричних генераторів і охолоджувачів (найчастіше використовується, наприклад, середнє значення  $5 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>), дозволяє зробити висновок, що товщина шару нікелю, який дифундує, не перевищує 5 мкм, а решта 15 мкм залишається на поверхні.

Теплопровідність перехідного контактного шару визначається як

$$\kappa(x) = 0,25 \left\{ 2\kappa_s - \kappa_m + 3v(x)(\kappa_m - \kappa_s) + \sqrt{[2\kappa_s - \kappa_m + 3v(x)(\kappa_m - \kappa_s)]^2 + 8\kappa_m \kappa_s} \right\}. \quad (13)$$

Отже, його питомий тепловий контактний опір дорівнює

$$r_i(T) = 12h \int_0^1 \frac{dx}{\kappa(x)}. \quad (14)$$

При цьому теплопровідність металу  $\kappa_m$  вважати- мемо незалежною від температури, а теплопровідність ТЕМ  $\kappa_s$  знайдемо так:

$$\kappa_s = L\sigma_s T + (\kappa_{s0} - L_0\sigma_{s0}T_0) \frac{T_0}{T}. \quad (15)$$

Числа Лоренца у формулі (15) визначаються за формулами

$$L = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[ \frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - 4 \frac{F_1(\eta)^2}{F_0(\eta)^2} \right]; \quad (16)$$

$$L_0 = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[ \frac{3F_2(\eta_0)}{F_0(\eta_0)} - 4 \frac{F_1(\eta_0)^2}{F_0(\eta_0)^2} \right]. \quad (17)$$

При виведенні формули (15) вважалося, що теплопровідність ТЕМ, зумовлена вільними носіями заряду, підпорядковується закону Відемана–Франца, а його ґраткова теплопровідність — закону Лейб-фріда–Шлемана.

Температурні залежності питомого теплового контакт- ного опору пари «нікель — телурид вісмуту» зображено на рис. 3, б. При побудові графіків було взя- то такі значення теплопровідності нікелю та ТЕМ за 300 К:  $\kappa_{m0} = 0,92$  Вт/(см·К);  $\kappa_{s0} = 1,7 \cdot 10^{-2}$  Вт/(см·К).

З рис. 3, б видно, що у інтервалі температур 200–500 К питомий тепловий контактний опір пере- хідного шару за товщини витраченого шару нікелю 5 мкм змінюється в межах від 0,25 до 0,5 К·см<sup>2</sup>/Вт, а за товщини 20 мкм — від 1 до 2 К·см<sup>2</sup>/Вт.

ТермоЕРС перехідного шару знаходимо так:

$$\alpha = \frac{\int_0^1 [\alpha_m \kappa_m^{-1} v(x) + \alpha_s \kappa_s^{-1} (1 - v(x))] dx}{\int_0^1 [\kappa_m^{-1} v(x) + \kappa_s^{-1} (1 - v(x))] dx}, \quad (18)$$

де  $\sigma_m, \sigma_s$  — відповідно, термоЕРС металу та ТЕМ,

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

На рис. 4 зображено температурні залежності тер- моЕРС, фактору потужності  $P$  та безрозмірної тер- моелектричної ефективності контактного шару  $ZT$ . Тут видно, що в інтервалі температури 200–500 К термоЕРС перехідного контактного шару зростає від 120 до 220 мкВ/К, фактор потужності має макси- мум за температури приблизно 320 К, який досягає  $1,25 \cdot 10^{-5}$  Вт/(м·К<sup>2</sup>), а безрозмірна термоелектрична ефективність зростає від 0,3 до 1,5. Таке зростання зумовлено тим, що перехідний контактний шар роз- глядається не як легований матеріал, а як композит,

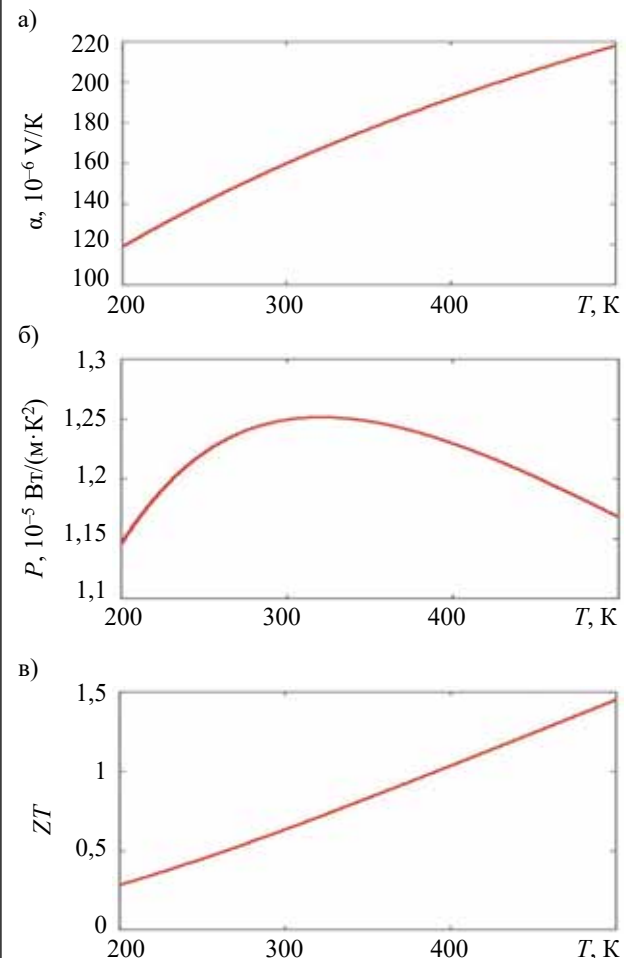


Рис. 4. Температурні залежності термоЕРС (а), фактору потужності (б) та термоелектричної ефективності (в) перехідного контактного шару

компоненти якого, перебуваючи у його складі, зберігають свої термоелектричні характеристики включно з температурними залежностями. Ця особливість відрізняє композити від легованих термоелектричних матеріалів, в яких роль легувальних домішок полягає або у постачанні вільних носіїв заряду того чи іншого типу, або у зміні механізмів розсіювання фононів.

Зауважимо, що аналогічним чином за ізотермічних умов можна розглянути також вплив на контактний опір хімічних реакцій між нікелем і телуром, який, будучи компонентом термоелектричного матеріалу, здатен дифундувати у електролітичний нікель з утворенням телуриду нікелю  $\text{NiTe}_2$  [9, с. 244]. Тоді після закінчення утворення  $\text{NiTe}_2$  його можна розглядати як компонент, який дифундує у вихідний термоелектричний матеріал і утворює перехідний контактний шар. Але це не є предметом цього дослідження.

Як було показано вище, повне вирівнювання концентрації нікелю у гілці довжиною 1,5 мм навіть за найбільшого характерного для матеріалу  $n$ -типу коефіцієнта дифузії настає не раніше ніж через 50 років, та й ще за умови перебування всієї гілки за температури 500 К, чого не буває у реальних умовах роботи. При цьому рівноважна концентрація нікелю у термоелектричній гілці порівняна з концентрацією вільних носіїв заряду у вихідному ТЕМ. Розглянемо вплив такого своєрідного “легування” на безрозмірну термоелектричну ефективність ТЕМ.

Будемо вважати, що роль “легування” зводиться до постачання вільних носіїв заряду, причому кожним атомом нікелю постачається один носій. Спочатку знайдемо концентрацію вільних носіїв заряду у вихідному ТЕМ:

$$n_0 = \frac{4(2\pi m^* kT_0)^{1,5} F_{1/2}(\eta_0)}{h^3 \sqrt{\pi}} \quad (20)$$

Вважаючи  $m^* = m_0$  і враховуючи наведені вище результати, знайдемо, що  $n_0 = 3,47 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , тобто відносна збільшення концентрації вільних носіїв заряду після вирівнювання складе  $\delta = 1,05$ .

Температурну залежність хімічного потенціалу підсистеми вільних носіїв заряду у “легованому” ТЕМ знайдемо з рівняння

$$\frac{F_{1/2}(\eta)T^{1,5}}{F_{1/2}(\eta_0)T_0^{1,5}(1+\delta)} - 1 = 0. \quad (21)$$

Питому електропровідність “легованого” ТЕМ знайдемо зі співвідношення

$$\sigma_s = \sigma_{s0}(1+\delta) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1,5} \frac{F_{1/2}(\eta_0)F_0(\eta)}{F_{1/2}(\eta)F_0(\eta_0)}. \quad (22)$$

Використовуючи співвідношення (15) — (17) та (19), знайдемо теплопровідність, термоЕРС та у підсумку — безрозмірну термоелектричну ефективність “легованого” матеріалу (рис. 5).

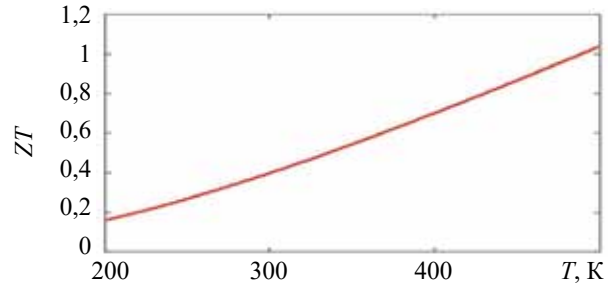


Рис. 5. Температурна залежність безрозмірної термоелектричної ефективності “легованого” ТЕМ

Виходячи з цієї залежності можна оцінити ККД термоелемента в двох режимах генерування електричної енергії:

— у режимі максимальної потужності

$$\eta_{\max P} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{1}{4/(Z_m T_h) + 2 - (T_h - T_c)/T_h}, \quad (23)$$

де  $Z_m$  — середнє значення термоелектричної добротності на інтервалі від  $T_c$  до  $T_h$ ;

— у режимі максимального ККД

$$\eta_{\max} = \frac{(T_h - T_c) \left[ \sqrt{1 + 0,5(ZT_h + ZT_c)} - 1 \right]}{T_h \left[ \sqrt{1 + 0,5(ZT_h + ZT_c)} + T_c/T_h \right]}, \quad (24)$$

Відповідно до цих виразів отримано значення  $\eta_{\max P} = 6,2\%$  та  $\eta_{\max} = 6,5\%$ . Отже можна зробити висновок, що дифузія нікелю навіть протягом 50 років не впливає на роботу термоелемента. Знизити прогнозовані значення ККД може, зокрема, температурна залежність концентрації носіїв заряду та відмінна від закону Лейбфрида — Шлемана температурна залежність теплопровідності.

### Висновки

Таким чином, на базі розробленої методики, що використовує теорію композитів і запропоновану дифузійну теорію електричного контактного опору, показано, що дифузія нікелю навіть протягом 50 років не веде до деградації термоелектричних генераторних модулів: після цього терміну в інтервалі температури від 200 до 500 К безрозмірна термоелектрична ефективність перехідного контактного шару змінюється від 0,18 до 1,03, що в діапазоні 300–500 К забезпечує ККД на рівні 6,2% в режимі максимальної потужності та 6,5% в режимі максимального ККД.

### ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Lukas K.S., Liu W.S., Ren Z.F., Opeil L.P. Transport properties of Ni, Co, Fe, Mn doped  $\text{Cu}_{0,01}\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  for thermoelectric device applications. *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, pp. 054509-1 — 054509-5. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4749806>

2. Lan Y.C., Wang D.Z., Chen G., Ren Z.F. Diffusion of nickel and tin in  $p$ -type  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  and  $n$ -type  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, iss. 10, 101910. <https://doi.org/10.1063/1.2896310>

3. Федорович Н.А. *Диффузия примесей в термоэлектрических материалах. Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук.* Ленинград, 1965.

4. Gorskyi P.V. Diffusion theory of electrical contact resistance of the thermoelectric superlattice — metal couple. *arXiv* 2207.05065v1 [cond-mat.mes-hall]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2207.05065>

5. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела.* М., Наука, 1978, 792 с.

6. Landauer R. The electrical resistance of binary metallic mixtures. *J. Appl. Phys.* 1952, vol. 23, iss. 7, pp. 779–784. <https://doi.org/10.1063/1.1702301>

7. Балагуров Б. Я. *Электрофизические свойства композитов.* М., Ленанд, 2015, 752 с.

8. Sarychev A.K., Vinogradov A.P. Effective medium theory for the magnetoconductivity tensor of disordered material. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1983, vol. 117, iss. 2, pp. K113-K118. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221170252>

9. Чижигов Д. М., Счастливый В.П. *Теллур и теллуриды.* М., Наука, 1966, 280 с.

Дата надходження рукопису до редакції  
06.07 2022 р. – 08.07 2023 р.

DOI: 10.15222/TKEA2023.3-4.59  
UDC 538.9

P. V. GORSKYI<sup>1,2</sup>

Ukraine, Chernivtsi, <sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of NAS and MES of Ukraine,

<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

E-mail: gena.grim@gmail.com

## DO THERMOELECTRIC GENERATOR MODULES DEGRADE DUE TO NICKEL DIFFUSION

*The author builds a strict diffusion theory of electrical contact resistance by studying the process of non-stationary diffusion of metal into the thermoelectric material, as a result of which a transition contact layer is formed. The distribution of metal atoms in the transition layer and the law of its growth are strictly determined from the condition of the balance of the substance quantity. It is shown that the relative distribution of nickel in the transition layer is described by a function  $\operatorname{erfc}(6,771x)$ , where  $\operatorname{erfc}(\dots)$  is the so-called complementary error integral, and  $x$  is the normalized depth measured from the metal-thermoelectric material separation boundary. At the same time, the transition contact layer grows with time  $t$  according to the law  $x_0 = 13,552(Dt)^{1/2}$ , where  $D$  is the diffusion coefficient of the metal in the thermoelectric material, and its thickness is related to the thickness of the spent metal layer by the ratio  $x_0 = 12h$ , where  $h$  is the thickness of the spent nickel layer. Based on the obtained regularities, the temperature dependence of the electrical contact resistance of the transition layer and its time dependence (degradation law) were strictly calculated for the first time. It is shown that for the thickness of the spent nickel layer in the range of 5–20  $\mu\text{m}$  and in the temperature range of 300–500 K, the electrical contact resistance varies in the range from  $3,8 \cdot 10^{-6}$  to  $3,4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  and increases over time according to the square root law. It is also shown that there is no reason to fear a significant decrease in the thermoelectric figure of merit of the generator material as a result of nickel concentration leveling through the thickness of the thermoelectric leg after its surface layer is depleted.*

**Keywords:** non-stationary diffusion, substance quantity balance, transition contact layer, electrical contact resistance, degradation, nickel concentration leveling.

### REFERENCES

1. Lukas K.S., Liu W.S., Ren Z.F., Opeil L.P. Transport properties of Ni, Co, Fe, Mn doped  $\text{Cu}_{0,01}\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  for thermoelectric device applications. *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, pp. 054509-1 — 054509-5. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4749806>

2. Lan Y.C., Wang D.Z., Chen G., Ren Z.F. Diffusion of nickel and tin in  $p$ -type  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  and  $n$ -type  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, iss. 10, 101910. <https://doi.org/10.1063/1.2896310>

3. Fedorovich N.A. *Diffuziya primesey v termoelektricheskikh materialakh. Avtoref. diss. ... kand. fiz.-mat. nauk* [Diffusion of impurities in thermoelectric materials. Author's abstract. diss. ... cand. Phys.-Math. Sci.]. Leningrad, 1965. (Rus)

4. Gorskyi P.V. Diffusion theory of electrical contact resistance of the thermoelectric superlattice — metal couple. *arXiv*

2207.05065v1 [cond-mat.mes-hall] <https://doi.org/10.48550/arXiv.2207.05065>

5. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела* [Introduction to solid state physics]. М., Наука, 1978, 792 p. (Rus)

6. Landauer R. The electrical resistance of binary metallic mixtures. *J. Appl. Phys.* 1952, vol. 23, iss. 7, pp. 779–784. <https://doi.org/10.1063/1.1702301>

7. Balagurov B. Ya. *Elektrofizicheskiye svoystva kompozitov* [Electrophysical properties of composites], М., Ленанд, 2015, 752 с. (Rus)

8. Sarychev A.K., Vinogradov A.P. Effective medium theory for the magnetoconductivity tensor of disordered material. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1983, vol. 117, iss. 2, pp. K113-K118. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221170252>

9. Chizhikov D. M., Schastlivyy V.P. *Tellur i telluridy* [Tellurium and tellurides]. М., Наука, 1966, 280 p.

### Опис статті для цитування:

Горський П. В. Чи деградують термоелектричні генераторні модулі внаслідок дифузії нікелю. *Технологія та конструювання в електронній апаратурі*, 2023, № 3–4, с. 59–64. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2023.3-4.59>

### Cite the article as:

Gorskyi P. V. Do thermoelectric generator modules degrade due to nickel diffusion. *Technology and design in electronic equipment*, 2023, no. 3–4, pp. 59–64. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2023.3-4.59>