

ЧИ ДЕГРАДУЮТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ГЕНЕРАТОРНІ МОДУЛІ ВНАСЛІДОК ДИФУЗІЇ НІКЕЛЮ

Д. ф.-м. н. П. В. Горський^{1,2}, д. ф.-м. н. Л. М. Вихор¹

¹Інститут термоелектрики НАН та МОН України;
²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна, м. Чернівці
gena.grim@gmail.com

Шляхом розв'язання рівняння нестационарної дифузії з урахуванням балансу кількості речовини знайдено розподіл концентрації атомів нікелю у термоелектричному матеріалі (ТЕМ) на основі телуриду вісмуту. З цим розподілом було розраховано термоелектричні характеристики ТЕМ та ККД термодарного термоелемента з термоелектричними гілками з цього матеріалу. Показано, що навіть через 50 років ККД термоелемента між крайніми температурами 300 та 500 К залишається на рівні 5–6%, що є цілком прийнятним.

Ключові слова: нестационарна дифузія, баланс речовини, легувальна домішка, термоелектричні характеристики, ККД.

На сучасному етапі розвитку технології термоелектричних генераторних та охолоджувальних модулів на основі телуриду вісмуту їхні контактні вузли, як правило, виготовляються з антидифузійними шарами з нікелю. Основне призначення цих шарів — запобігання дифузії компонентів припою та мідної комутації у термоелектричний матеріал (ТЕМ) й, отже, небажаний зміни термоелектричних характеристик матеріалу. З цієї точки зору, однак, актуальною є проблема зміни термоелектричних характеристик матеріалу під впливом дифузії у нього нікелю. На підставі експериментальних результатів праць [1, 2] вважається, що внаслідок дифузії нікелю у ТЕМ термоелектричні генераторні модулі не деградують. Однак такий висновок зроблено просто на підставі експериментальних вимірювань термоелектричних характеристик легованих нікелем ТЕМ на основі телуриду вісмуту. Зрозуміло, що іншого шляху *експериментального* отримання відповіді на питання, поставлене у заголовку доповіді, немає. Але є можливим теоретичне дослідження довготривалого процесу дифузії нікелю у ТЕМ і впливу цього процесу на характеристики ТЕМ і термоелементів, що і було метою цієї роботи

Теоретичне дослідження впливу дифузії нікелю на термоелектричні характеристики ТЕМ і ККД термодарного термоелемента виконувались у такому порядку: 1) з урахуванням умови балансу кількості речовини розв'язувалось рівняння нестационарної дифузії нікелю в ТЕМ і знаходився залежний від часу розподіл атомів нікелю у ТЕМ; 2) знаходилась усталена концентрація атомів нікелю у ТЕМ наприкінці довготривалого процесу дифузії; 3) знаходились термоелектричні характеристики ТЕМ у припущенні, що нікель є легувальною домішкою, роль якої зводиться до збільшення концентрації вільних носіїв заряду, розсіювання носіїв заряду відбувається на деформаційному потенціалі акустичних фононів з незалежною від енергії, але обернено пропорційною до температури довжиною вільного пробігу, а ґраткова теплопровідність ТЕМ формується завдяки розсіюванню фононів одного на одному з перекиданням.

На рис. 1 зображено визначений з урахуванням умови балансу речовини розподіл відносної концентрації нікелю у перехідному шарі після вичерпання шару нікелю та зміну концентрації нікелю у ТЕМ з часом (c — концентрація атомів нікелю у довільний момент часу на довільній віддалі від межі поділу углиб ТЕМ; c_0 — атомна концентрація чистого нікелю; x_0 — товщина перехідного шару).

На рис. 2 зображено прогнозовану температурну залежність термоелектричної добротності ZT ТЕМ через 50 років після початку дифузії нікелю у ТЕМ. З рисунків видно, що після вирівнювання

концентрації нікелю у ТЕМ через 50 років термоелектрична ефективність ТЕМ залишається на прийнятному рівні.

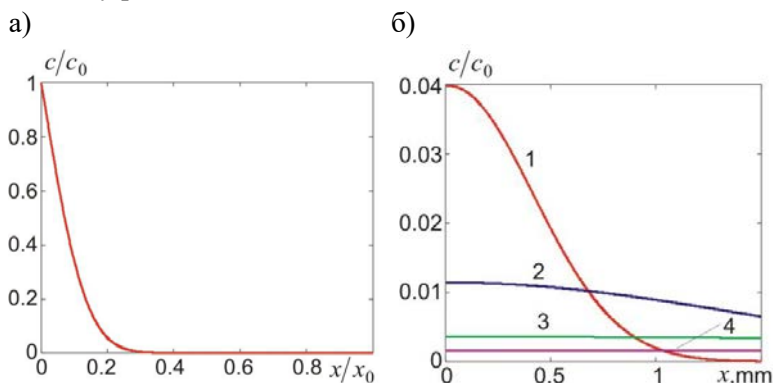


Рис. 1. Розподіл концентрації нікелю у перехідному шарі після вичерпання шару нікелю (а) та у ТЕМ (б) через один місяць (1), один рік (2), 10 років (3), 50 років (4)

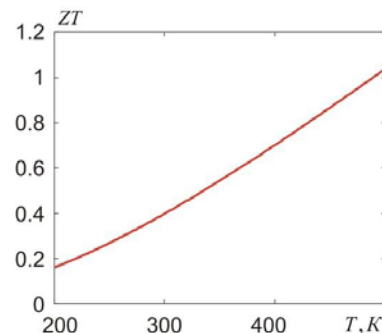


Рис. 2. Прогнозована температурна залежність термоелектричної ефективності ТЕМ через 50 років

З отриманою залежністю безрозмірної термоелектричної ефективності ZT ТЕМ ККД генераторного термопарного термоелемента в режимі максимальної потужності розраховувався за формулою

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

а в режимі максимального ККД за формулою

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + 0,5(ZT_h + ZT_c)} - 1}{\sqrt{1 + 0,5(ZT_h + ZT_c)} + T_c/T_h}. \quad (2)$$

У цих формулах T_h , T_c — температура гарячої і холодної сторін термоелемента відповідно; Z_m — середнє значення добротності ТЕМ у заданому температурному інтервалі; ZT_h , ZT_c — значення безрозмірної термоелектричної ефективності ТЕМ за температури гарячої і холодної сторони відповідно.

В результаті розрахунку було отримано $\eta_{\max P} = 6,2\%$, $\eta_{\max} = 6,5\%$, що є цілком прийнятним.

Таким чином, знайдений розподіл концентрації нікелю у ТЕМ на основі телуриду вісмуту після довготривалої дифузії дозволив зробити висновок, що дифузія нікелю в ТЕМ навіть протягом 50 років не має негативного впливу на безрозмірну термоелектричну ефективність ТЕМ і на ККД генераторного термопарного термоелемента.

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, p. 054509-1 – 054509-5.
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. Let.*, 2008, vol. 92, 101910, p. 1–3.

P. Gorskyi, L. Vikhor

Do thermoelectric generator modules degrade due to nickel diffusion

By solving the equation of non-stationary diffusion taking into account the balance of the quantity of the substance, the distribution of the concentration of nickel atoms in the thermoelectric material (TEM) based on bismuth telluride was found. After that, the thermoelectric characteristics of the TEM and the efficiency of the thermocouple with thermoelectric branches made of this material were calculated with this distribution. It is shown that even after 50 years, the efficiency of the thermocouple between the extreme temperatures of 300 and 500 K remains at the level of 5–6%, which is quite acceptable.

Keywords: non-stationary diffusion, substance balance, alloying admixture, thermoelectric characteristics, efficiency.