

МРНТИ 29.19.24; 29.19.31; 29.19.09.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН РАЗРУШЕНИЯ КОНТАКТОВ В ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ ТЕТРАДИМИДА

Ф.У. Абуова¹, А.У. Абуова², Е.Ж. Ашим³

^{1,2}PhD доктор, и.о. доцента,

³магистрант 2-года обучения

^{1,2} Евразийский Национальный Университет им. Л.Н. Гумилева, Физико-Технический Факультет, Астана, Казахстан

³Национальный Исследовательский Технологический Университет МИСИС, Москва, Россия, email: Aisulu-us1980@yandex.ru

Поликристаллические термоэлектрические элементы n-типа $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ и p-типа $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ были изготовлены по модифицированной методике Бриджмена с последующей электроискровой резкой. Был собран термоэлектрический микромодуль, состоящий из 12 термоэлементов с антидиффузионным барьером Ni и высокотемпературным припоем SnSb между ними. Для исследования термоэлементов в условиях, близких к рабочим, микромодуль отжигался при 170 °С в течение 1000 часов. Выяснилось, что после отжига более 40 часов наблюдаются разрушения приконтактной зоны n-типа, что приводит к полному разрыву контактов микромодулей. Наши результаты показали, что при отжиге припоя SnSb протекает в незащищенную боковую поверхность термоэлемента и контактирует с плоскостями расщепления, вдоль которых олово может диффундировать в объем термоэлемента. В противоположность этому, контакты p-типа не были разрушены припоем. Различие воздействия припоя на термоэлементы n- и p-типа объяснялось в рамках теории функционала плотности (DFT). Расчеты на замещение, диффузию и термодинамическую стабильность показали, что замещение Bi-Sn в четыре раза выгоднее, чем замены Sb-Sn. Кроме того, было подсчитано, что для системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sn}$ более выгодно образовывать TeSn и Bi-фазу, а система $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Sn}$ термодинамически стабильна.

Ключевые слова: теллурид висмута, анизотропия, теория функционала плотности, метод Бриджмена, твердые растворы, термоэлектрические материалы

Введение

В настоящее время полупроводниковые твердые растворы на основе систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ являются наиболее часто используемыми материалами в промышленности для термоэлектрического (ТЕ) преобразования в температурном диапазоне 200-500 К [1-5]. Термоэлектрические устройства / модули способны напрямую переводить тепловую энергию в электроэнергию и наоборот. Они могут иметь большой потенциал в применений для твердотельного охлаждения или нагрева или утилизации тепла из разных источников энергии [6,7]. Для разработки таких устройств требуется высококачественный объемный термоэлектрический материал с высокой добротностью zT, но этого недостаточно. Модули ТЕ также должны иметь термически стабильное электрическое соединение между термоэлектрическими элементами, высокую механическую стабильность и широкий диапазон рабочих температур в сочетании с возможностью работы при значительной разнице температур.

Высокоэффективный термоэлектрический материал является необходимым условием для создания устройств прямого преобразования тепловой и электрической энергии, но недостаточным. Для создания термоэлектрического модуля необходимо обеспечить коммутацию ветвей термоэлектрического материала между собой, при этом реальные условия эксплуатации предъявляют жесткие требования к механической прочности, расширению диапазона рабочих температур и работе в условиях значительных перепадов температур.

Наиболее высокие термоэлектрические свойства халькогенидов висмута и сурьмы достигаются в объемных монокристаллах, при этом, вследствие слоистой структуры, такие монокристаллы обладают низкой механической прочностью [6]. Используемая в работе технология направленной кристаллизации модифицированным методом Бриджмена позволяет получить поликристалл с ориентацией кристаллитов вдоль оси кристаллизации и разориентировкой между друг другом не более 5 град., что позволяет максимально использовать анизотропию

электрофизических свойств [7], свойственную структуре твердого раствора теллурида висмута, а также значительно повышает механическую прочность.

Температурные режимы работы термоэлектрического модуля предъявляют серьезные требования к качеству материала, его устойчивости к воздействию перепадов температур, качеству антидиффузионного покрытия. Sn-содержащие припои являются наиболее технологичными и позволяют проводить процесс пайки на воздухе. Температура плавления чистого Sn составляет 232С. Текущие исследования были сфокусированы на безсвинцовых припоях на основе сурьмы (температура плавления 631 К) для коммутации модулей, работающих при температурах выше 250С.

Проникновение элементов припоя или других материалов в объем материала ухудшает электрофизические свойства и в отдельных случаях приводит к его разрушению. В работе используется антидиффузионный слой Ni, который эффективно препятствует проникновению элементов припоя в объем материала [8-11]. В процессе работы модулей с применением такого термоэлектрического материала при температуре 170 С наблюдались выходы из строя, что значительно ограничивает область применения таких модулей. В работе экспериментально и теоретически изучены причины деградации поликристаллов твердых растворов теллурида висмута с ярко выраженной текстурой.

Методы исследования

Слитки состава $\text{Bi}_2[\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05}]_3$ и $[\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}]_2\text{Te}_3$ получали модифицированным методом Бриджмена, состоящий в выращивании термоэлектрических пластин в плоской полости [12] из исходных элементов с предварительным сплавлением. Слитки представляли собой пластины с размерами $48 \times 41 \times d$ мм, где d - толщина, которая определяла одну из сторон сечения конечного термоэлемента. В одном процессе кристаллизации получали до 50 пластин. Плоскости спайности имели отклонение от оси роста не более 5 угл. градусов [13].

В дальнейшем проходило измерение электрического сопротивления по длине слитков и определение участков пластин, пригодных для дальнейшего получения термоэлементов. Следующий этап обработки заключался в электроэрозионной резке с последующим нанесением антидиффузионного покрытия никеля и коммутационного покрытия BiSn магнетронным или гальваническим способом.

Термические испытания проводились на образцах в виде 12 последовательно спаянных при помощи припоя SnSb термоэлементов размером $1,4 \times 1,4 \times 1,6$ мм³. Образцы были запаяны под вакуумом в кварцевой ампуле, после чего помещались в печь при постоянной температуре. Контроль температуры осуществлялся с точностью $\pm 0,5$ С. Работоспособность термоэлементов определялась контрольными измерениями термоэлектрической эффективности и электрического сопротивления каждые 200 часов методом Хармана [14].

Теоретические расчеты

В качестве отправной точки наших расчетов была использована экспериментальная кристаллическая структура Bi_2Te_3 [15] и Sb_2Te_3 [16] с пространственной группой R-3m: H (166) с 6 атомами Bi (Sb) и 9 Te на элементарную ячейку с постоянными решетки $a = b = 4,39$, $c = 30,44$ Å и $a = b = 4,25$ Å, $c = 29,96$ Å, соответственно. Элементарные ячейки теллуридов представляют собой трехслойные структуры, каждый слой содержит 5 атомных слоев Te - Bi (Sb) - Te - Bi (Sb), который называется «пятикратным слоем» (QL) с ковалентно-ионными связями [17] (см. Рис. 3, plane 1), между этими QL преобладают Ван-дер-Ваальсово взаимодействие (рис.3, plane 2). Для расчета энергии замещения висмута в $\text{Bi}_{24}\text{Te}_{36}$ и атома сурьмы в $\text{Sb}_{24}\text{Te}_{36}$ на атом олова использовали модели атомной структуры, основанные на суперячейке $2 \times 2 \times 1$, содержащем 60 атомов углерода (рис.3). После оптимизации чистых структур $\text{A}_{24}\text{Te}_{36}$ (A = Bi, Sb) мы построили новые структуры с имплантированным атомом A в QL (см. Рис.4а).

Стабильность исследованных соединений анализировали при нулевой температуре и атмосферном давлении. С этой целью рассматривалась термодинамика возможных превращений изученных теллуридов и припоя в другие кристаллические фазы, то есть $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 3\text{Sn} \rightarrow 3\text{SnTe} + 2\text{Bi}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 3\text{Sn} \rightarrow 3\text{SnTe} + 2\text{Sb}$. Элементарные ячейки атомов Sn, Bi, Sb и Te, взятые в пространственных группах симметрии I41 / amd (141, 4 атома), C2 / m (12), R-3m (166, 6 атомов) и P3121 (152, 3 атома) соответственно. Расчеты проводились с точностью 0,001 эВ (энергия обрезания

равна 500 эВ и решетка из к-точек $5 \times 5 \times 5$). Исходные Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и SbSn (кристаллизующиеся в фазовых пространствах Fm-3m (225) [18]) могут образовывать следующие фазы: TeSn (Fm-3m, 225, 8 атомов), $\text{A}_2\text{-xSn}_x\text{Te}_3$ ($A = \text{Bi}, \text{Sb}$ и $x = 0,3, 60$ атомов), $\text{Sn}_{0,875}\text{Bi}_{0,125}$ (Bi в как атом замещения в элементарной ячейке Sn), $\text{Bi}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}$ (Sn как атом замещения в суперячейке $\text{Bi } 2 \times 2 \times 3$, 48 атомов) (рис. 4). Еще одна суперячейка $4 \times 2 \times 1$, содержащая 121 атомов, один из которых имплантирован (помечен звездочкой), была построена для моделирования диффузии Sn и Bi в Bi_2Te_3 и диффузии Sn * или Bi * в решетках Sb_2Te_3 , как показано на фиг.4b, позиция 00.

Теория функционала плотности (DFT) с периодическими вычислениями граничных условий с использованием метода расширенной волны (PAW) [19] и функционала Пердью-Берка-Эрнцера (PBE) [20] была выполнена с использованием программы VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) [21,22]. Использовалась стандартная решетка к-точек $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst-Pack для суперячейки $4 \times 2 \times 1$ и с решеткой к-точек $5 \times 5 \times 5$ для всех других структур с энергией обрезания 500 эВ. Для структурных оптимизаций использовался метод сопряженного градиента с переменной ячейка-объем при условиях постоянного окружающего нулевого давления. Пути реакций с минимальной энергией и соответствующие переходные состояния были определены методом climbing image nudged elastic band (CI-NEB) [23].

Результаты и обсуждения

В процессе отжига образцов n-типа проводимости при 170 С были выявлены нарушения геометрии, в приконтактной области появились трещины, вследствие чего образцы деформировались. Наблюдали этот эффект исключительно на материале n-типа уже после 40 часов отжига. На Рисунке 1 приведена карта, полученная с области материала, подвергшейся разрушению, в лучах теллура, висмута и олова. В объеме материала появился участок, обогащенный оловом, в этом же участке уменьшилась концентрация висмута.

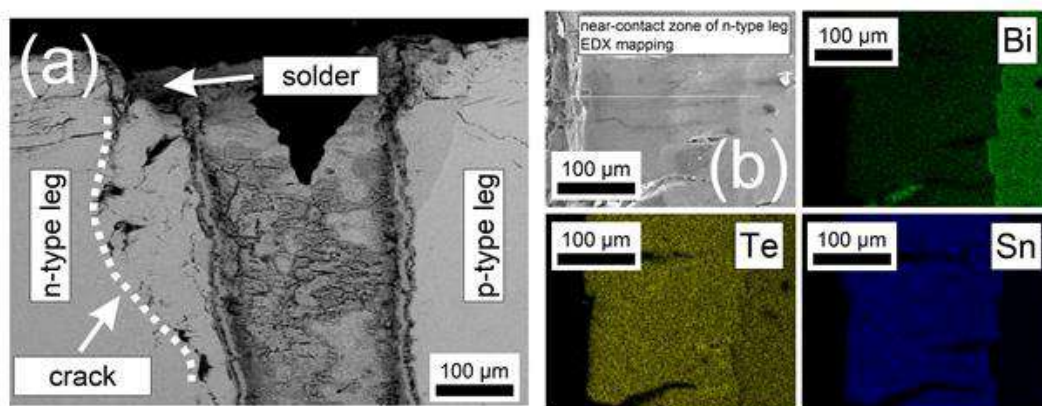


Рисунок 1 - Изображение с поверхности образца, полученное в растровом электронном микроскопе в лучах висмута, олова и теллура

Такое распределение свидетельствует о том, что разрушенный слой характеризуется изменением химического состава во всем объеме. Это говорит о химических причинах разрушений. Полученный в работе термоэлектрический материал обладает сильно выраженной текстурой, при которой плоскости спайности ориентируются не только параллельно оси роста, но и параллельно поверхности пластины. Трещины не могут развиваться перпендикулярно плоскостям спайности в недеформированной структуре, они развиваются вдоль нарушенного слоя, образованного в процессе электроэрозионной резки материала на термоэлементы.

С помощью первопринципных методов было исследовано поведение олова в материале n- и p-типа.

Расчет замещения $A\text{-Sn}$ в $A_{24}\text{Te}_{36}$ ($A = \text{Bi}, \text{Sb}$)

Для подсчета энергии замены Bi/Sb на Sn в $A_{24}\text{Te}_{36}$ была построена суперячейка $2 \times 2 \times 1$, рисунок 2. В процессе вычисления получены энергии замены 0.21 eV для $\text{Bi}_{24}\text{Te}_{36} \rightarrow \text{Bi}_{23}\text{SnTe}_{36}$ и 0.81

eV для $\text{Sb}_{24}\text{Te}_{36} \rightarrow \text{Sb}_{23}\text{SnTe}_{36}$. Таким образом, атомы Bi легко заменяются атомами Sn из припоя SbSn, тогда как замещение Sb на Sn более энергозатратно в тех же условиях.

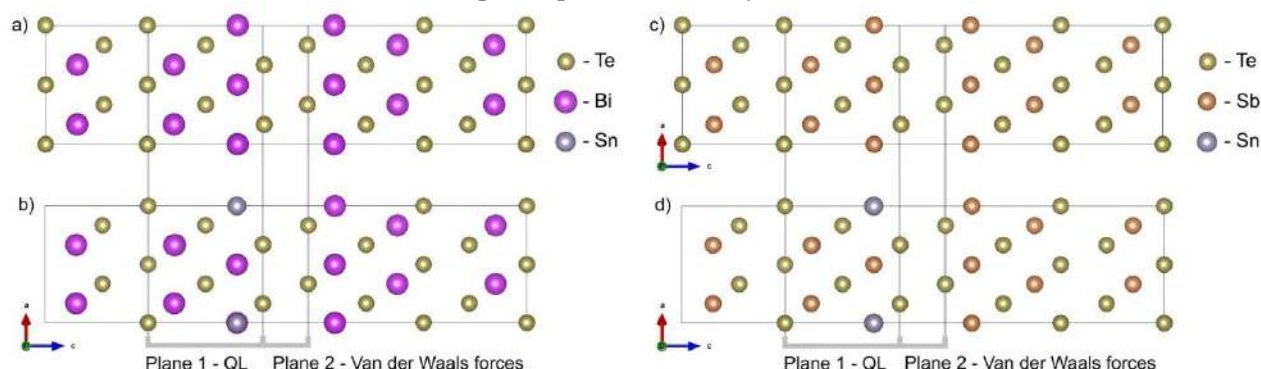


Рисунок 2. Суперячейки $2 \times 2 \times 1$ (a) нелегированного Bi_2Te_3 , (b) Bi замещенный атомом Sn $\text{Bi}_{24-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{36}$ ($x = 0; 1$), (c) Sb_2Te_3 и (d) $\text{Sb}_{24-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{36}$ ($x = 0, 1$)

Термодинамическая стабильность возможных фаз

Стабильности фаз могут быть оценены с помощью теплоты (энтальпии) образования ΔH фаз. Она может быть получена как разность энергии Гельмгольца некоторого сплава, например A_2Te_3 ($\text{A} = \text{Sb}$ или Bi) и суммы энергий гомогенных кристаллов, составляющие этот сплав в соответствующей пропорции, то есть $2E_{\text{A}} + 3E_{\text{Te}}$. Таким образом, теплота образования фазы дает нам информацию о том, выгодно ли кристаллу находиться в виде сплава, или ему выгоднее расплавиться на гомогенные кристаллы.

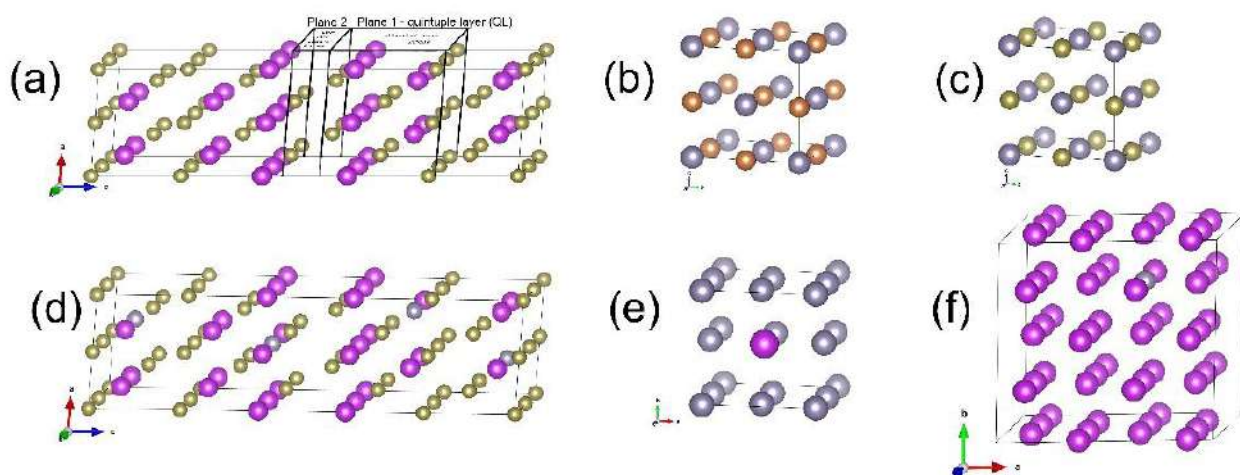
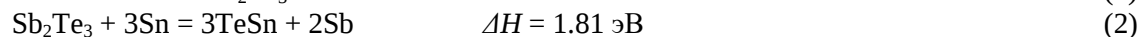


Рисунок 3. Атомная структура (a) $\text{Bi}_{24}\text{Te}_{36}$ (суперячейка $2 \times 2 \times 1$); Atomistic structure of (b) SbSn solder, (c) TeSn, (d) $\text{Bi}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_3$, (e) $\text{Sn}_{0.875}\text{Bi}_{0.125}$, (f) $\text{Bi}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$; Аналогичные с (a) и (d) структуры построены для моделирования структур с Sb вместо Bi. Пурпурный, оливковый, оранжевый и серый сферы обозначают Bi, Te, Sb и Sn атомы, соответственно

Для полностью оптимизированных структур мы определили теплоты образования фаз при 0 K и при атмосферном давлении. Они равны 4.41 эВ для фазы Bi_2Te_3 и -2.706 eV/f.u. для фазы Sb_2Te_3 соответственно. Аналогичные картины складываются при сравнении теллуридов с небольшим количеством олова $\Delta H = -1.226$ eV/f.u. для $\text{Bi}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_3$ и -2.706 eV/f.u. для $\text{Sb}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_3$.

Результаты наших вычислений представлены в таблице 1. Основываясь на них, возможно определить направление реакций:



Очевидно, что термодинамически не стабильная система $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 3\text{Sn}$ переходит в $3\text{TeSn} + 2\text{Bi}$, тогда как $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 3\text{Sn}$ является стабильной.

Таблица I. Теплоты (энтальпии) образования различных фаз

Фазы	Теплота образования ΔH , eV/f.u.
Bi_2Te_3	4.41
TeSn	-0.628
$\text{Bi}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_3$	3.54359
$\text{Bi}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$	-0.02
Sb_2Te_3	-2.706
$\text{Sn}_{0.875}\text{Bi}_{0.125}$	0.392
SbSn	-0.984
$\text{Sb}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_3$	-2.416

Заключение

Экспериментально определены условия формирования формы фронта кристаллизации модифицированным методом Бриджмена в плоской полости и установлены причины деградации термоэлементов, вызванные физико-химическими процессами, происходящими в приконтактной области между оловосодержащим припоем и термоэлектрическим материалом. Анализ результатов позволяет предположить, что нарушения в материале происходят за счет взаимодействия термоэлектрического материала с припоем, который в процессе пайки затекает на незащищенную боковую поверхность термоэлемента. Это приводит, в процессе последующего отжига, к диффузии висмута из объема материала через припой в слой олова и образованию легкоплавкой фазы. Также за счет смачивания по микротрещинам может снижаться температура её образования.

Поликристаллические термоэлементы n -типа $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ и p -типа $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ были получены модифицированным методом Бриджмена. из 12 термоэлементов были собраны в микромодуль с антидиффузионным барьером из никеля Ni и высокотемпературным припоем из SbSn. При 170 °C в вакууме наблюдалась деградация термоэлемента n -типа в приконтактной области (рис. 1). Механизмы разрушения были исследованы экспериментальными и теоретическими методами. Было показано, что главной причиной разрушения термоэлемента n -типа является взаимодействие с припоем SnSb. Жто приводит к полному разрушению n - p соединения. Однако, стоит отметить что термоэлемент p -типа не разрушается после 1000 часов отжига, что хорошо согласуется со следующими результатами теоретического моделирования.

- (1) Используя DFT вычисления, было показано, что энергия перехода $\text{Bi}_{24}\text{Te}_{36} \rightarrow \text{Bi}_{23}\text{SnTe}_{36}$ в четыре раза ниже, чем энергия перехода $\text{Sb}_{24}\text{Te}_{36} \rightarrow \text{Sb}_{23}\text{SnTe}_{36}$.
- (2) Термодинамические вычисления показали, что системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sn}$ выгоднее перейти в $\text{TeSn} + \text{Bi}$. Это подкрепляется снимками EDX (рис. 1, б), в которых четко отслеживаются скопления висмута в образовавшихся трещинах, а Te и Sn распределены равномерно в приконтактном слое. Более того, определено, что $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Sn}$ система термодинамически стабильна, что также хорошо согласуется с экспериментом.

Список литературы

- 1 B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science* (80-.). 320, 634 (2008).
- 2 M. Kashiwagi, S. Hirata, K. Harada, Y. Zheng, K. Miyazaki, M. Yahiro, and C. Adachi. Combined effect of nanoscale grain size and porosity on lattice thermal conductivity of bismuth-telluride-based bulk alloys. *Appl. Phys. Lett.* 98, 023114 (2011).
- 3 W. Xie, D. A. Hitchcock, H. J. Kang, J. He, X. Tang, M. Laver, and B. Hammouda, The microstructure network and thermoelectric properties of bulk $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ *Appl. Phys. Lett.* 101, 113902 (2012).
- 4 Y. Zhang, X. Jia, L. Deng, X. Guo, H. Sun, B. Sun, B. Liu, and H. Ma. Composition controlled preparation of Cu–Zn–Sn precursor films for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells using pulsed electrodeposition. *J. Alloys Compd.* 632, 514 (2015).
- 5 Q. Lognoné and F. Gascoin, Reactivity, stability and thermoelectric properties of n- Bi_2Te_3 doped with different copper amounts. *J. Alloys Compd.* 635, 107 (2015).
- 6 L. E. Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. *Science* (80-.). 321, 1457 (2008).
- 7 K. Koumoto and T. Mori, *Thermoelectric Nanomaterials: Materials Design and Applications* (Springer, Heidelberg, 2013).
- 8 B. M. Goltsman, B. A. Kudinov, and I. A. Smirnov, *Thermoelectric Semiconductor Materials Based on Bi_2Te_3* (Defense Technical Information Center, Ft. Belvoir, 1973).
- 9 V. T. Bublik, A. I. Voronin, E. A. Vygovskaya, V. F. Ponomarev, N. Y. Tabachkova, and O. V. Toropova. Structure of Profiled Crystals Based on Solid Solutions of Bi_2Te_3 and Their X-Ray Diagnostics. *Russ. Microelectron.* 40, 634 (2011).
- 10 W. Liu, H. Wang, L. Wang, X. Wang, G. Joshi, G. Chen, and Z. Ren. Understanding of the contact of nanostructured thermoelectric n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ legs for power generation applications. *J. Mater. Chem. A* 1, 13093 (2013).
- 11 S. Chen, T. Yang, C. Wu, H. Hsiao, H. Chu, J. Huang, and T. Liou. Residual stress measurement on TiN thin films by combing nanoindentation and average X-ray strain (AXS) method. *J. Alloys Compd.* 686, 847 (2016).
- 12 V. D. Demcheglo, A. I. Voronin, N. Y. Tabachkova, V. T. Bublik, and V. F. Ponomaryov. Structure of $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ alloy plates obtained by crystallization in a flat cavity by the Bridgman method. *Semiconductors* 51, 1021 (2017).
- 13 V. T. Bublik, A. I. Voronin, E. A. Vygovskaya, V. F. Ponomarev, N. Y. Tabachkova, and O. V. Toropova. Analysis of anisotropy of properties on the basis of studies of texture of coarse-grained ingots of thermoelectric materials. *Inorg. Mater.* 47, 1563 (2011).
- 14 T. C. Harman. Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties. *J. Appl. Phys.* 29, 1373 (1958).
- 15 Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, and V. Agafonov. A study of the phases in the bismuth - tellurium system. *Mater. Res. Bull.* 28, 591 (1993).
- 16 S. A. Semiletov. *Kristallografiya* 1, 403 (1956).
- 17 A. F. Ioffe. *Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling* (Infosearch, London, 1957).
- 18 R. W. G. Wyckoff, in *Cryst. Struct. Second Ed.* Arsenic and Chlorine Co-Doping to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells (Interscience Publishers, New York, 1963), pp. 85–237.
- 19 P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).

- 20 J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- 21 G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
- 22 G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
- 23 G. Henkelman, B. Uberuaga, and H. Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. J. Chem. Phys. 113, 9901 (2000).

INVESTIGATION OF THE CAUSES OF DESTRUCTION OF CONTACTS IN TETRIMITE THERMOELECTRIC ELEMENTS

F.U. Abuova¹, A.U. Abuova², E. A. Ashim³

¹PhD doctor, acting Associate professor professor,

²PhD doctor, acting Associate professor professor,

³Master student of the 2nd year of study

¹ Eurasian National University named after. L.N. Gumilev, Physical-Technical Faculty,
Astana, Kazakhstan

²National Research Technological University MISIS,
Moscow, Russia, email: Aisulu-us1980@yandex.ru

Polycrystalline thermoelectric elements of the n-type Bi₂ (Te_{0.95}Se_{0.05})₃ and p-type (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ were fabricated using the modified Bridgman technique followed by electric spark cutting. A thermoelectric micromodule consisting of 12 thermoelements with an antidiffusion barrier Ni and a high-temperature SnSb interlayer was assembled. To study the thermocouples under conditions close to the working ones, the micromodule was annealed at 170 °C for 1000 hours. It was found that, after annealing for more than 40 hours, disruptions of the contact zone of the n-type are observed, which leads to a complete rupture of the contacts of the micromodules. Our results showed that during annealing the SnSb takes place in the unprotected side surface of the thermoelement and contacts the cleavage planes along which the tin can diffuse into the volume of the thermoelement. In contrast, p-type pins were not destroyed by solder. The difference in the effect of the solder on the n- and p-type thermoelements was explained within the framework of the density functional theory (DFT). Calculations for substitution, diffusion, and thermodynamic stability have shown that the replacement of Bi-Sn is four times more advantageous than the substitution of Sb-Sn. In addition, it was calculated that for the Bi₂Te₃ + Sn system it is more advantageous to form TeSn and Bi-phase, and the Sb₂Te₃ + Sn system is thermodynamically stable.

Key words: bismuth telluride, anisotropy, density functional theory, Bridgman method, solid solutions, thermoelectric materials

ТЕТРИМИТТЕЛГЕН ТЕРМОЭЛЕКТРЛІК ЭЛЕМЕНТТЕРІНІҢ БАЙЛАНЫСТАРЫНЫҢ ЖОЙЫЛУ СЕБЕБІН ЗЕРТТЕУ

А. У. Абуова¹, А. У. Абуова², Е. А. Әшім³

¹PhD докторы, доцент м.а.,

²PhD докторы, доцент м.а.,

³2-курс магистранты

¹ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, физика-техникалық факультеті,
Астана қаласы, Қазақстан

² МБЖҚИ ұлттық ғылыми-технологиялық университеті,
Мәскеу, Ресей, email: Aisulu-us1980@yandex.ru

n-типті поликристалл термоэлектрлік элементтерінің Bi₂ (Te_{0.95}Se_{0.05})₃ және P-типті (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ модификацияланған Бриджмен әдісімен дайындалған. 12 термоэлементтерден құралған Ni диффузиялық кедергісі және арасы SnSb жоғары температура дәнекерлеуішісі бар термоэлектрлік микромодуль құрастырылды. Жұмыс жағдайларына жақын шарттарда термоэлементтерді зерттеу үшін, микромодуль 170 °

С температурада 1000 сағатқа жуық қыздырылды. 40- сағаттан астам уақыттан кейін n-типті аймағының байланыс аймағының микромодульдер контактілерінің толық үзілуіне әкелетін бұзылу байқалды. Дәнекерлеушінің n- және р-типті термоэлементтерге әсерінің айырмашылығы тығыздық функционалдық теориясының (DFT) шеңберінде түсіндірілді. Ауыстыру, диффузия және термодинамикалық тұрақтылық үшін есептеулер Bi-Sn ауыстыру Sb-Sn ауыстыру қарағанда төрт есе тиімді екенін көрсетті. Бұдан басқа, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sn}$ жүйесі үшін TeSn және Bi-фазаларын құру тиімдірек, ал $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Sn}$ жүйесі термодинамикалық тұрақтылы болып есептеледі.

Түйін сөздер: висмут теллуридi, анизотропия, тығыздық функционалды теориясы, Бриджмен әдісі, қатты ерітінділер, термоэлектрлік материалдар