

МРНТИ 29.19.24; 29.19.31; 29.19.09.

РОЛЬ ДИФФУЗИИ В РАЗРУШЕНИИ КОНТАКТОВ В ТЕТРИМИТОВЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

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

¹PhD доктор, и.о. доцента,

²PhD доктор, и.о. доцента,

³магистрант 2-года обучения

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

²Национальный Исследовательский Технологический Университет МИСИС,
Москва, Россия, email: Aisulu-us1980@yandex.ru

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 припой SnSb протекает в незащищенную боковую поверхность термоэлемента и контактирует с плоскостями расщепления, вдоль которых олово может диффундировать в объем термоэлемента. В противоположность этому, контакты р-типа не были разрушены припоем. Различие воздействия припоя на термоэлементы n- и р-типа объяснялось в рамках теории функционала плотности (DFT). Моделирование процессов диффузии в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 позволило расширить представления о процессе пайки термоэлементов.

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

Введение

Полупроводниковые твердые растворы на основе систем Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 в настоящее время являются наиболее часто используемыми материалами в промышленности для термоэлектрического (ТЭ) преобразования в температурном диапазоне 200-500 К [1-5]. Термоэлектрические устройства / модули способны напрямую переводить тепловую энергию в электроэнергию и наоборот. Они могут иметь много потенциальных 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. Кроме того, ТЭ модули должны иметь термически стабильные электрические соединения между термоэлектрическими элементами, высокую механическую стабильность и широкий диапазон рабочих температур, а также способность работать при значительном температурном градиенте. Высокий термоэлектрический КПД материалов, связанных с Bi_2Te_3 , был достигнут в объемных монокристаллах. Однако из-за слоистой структуры механическая прочность этих монокристаллов уменьшается [8]. В этой работе поликристаллические образцы n-типа $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ и р-типа $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ были получены модифицированной техникой Бриджмена (рост термоэлектрических пластин в плоской полости). Дезориентация кристаллитов вдоль оси кристаллизации не превышала 5°, что позволяет (i) максимизировать анизотропию транспортных свойств, которая обычно наблюдается в монокристаллах твердого раствора теллурида висмута, и (ii) для повышения механической прочности образцов [9]. Учитывая режимы рабочих температур, качество припоя, используемого в термоэлектрическом модуле, имеет решающее значение. Припой на основе Sn являются наиболее подходящими для изготовления модулей на основе Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3 из-за их температуры плавления (232 °С для чистого Sn) и способности выполнять процесс пайки в окружающей атмосфере. Кроме того, при использовании высокотемпературных припоев на основе Sn без Pb, термоэлектрические элементы на основе Bi_2Te_3 могут работать до 250 °С. Чтобы избежать диффузии паяных элементов в объем термоэлектрических элементов, в качестве диффузионного барьера обычно используется металлизация никеля [10-13].

В этой работе мы использовали металлизацию никеля в сочетании с припоем SnSb для соединения поликристаллических n- и р-типов ножек термоэлектрического модуля на основе изученных материалов. Было обнаружено, что после отжига при 170 °С в условиях, близких к рабочим, на границах элементов были трещины и деформации, что в ряде случаев приводило к

полному разрушению соединений (рис.1). Примечательно, что деформации и трещины происходят только на границе раздела припоя и элементов n-типа. Были проведены систематические экспериментальные и теоретические исследования для изучения диффузии на границе раздела припоя и термоэлемента n-типа и p-типов.

Теоретические расчеты

В качестве отправной точки наших расчетов была использована экспериментальная кристаллическая структура Bi_2Te_3 [14] и Sb_2Te_3 [15] 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 [16] (см. Рис. 3, plane 1), между этими QL преобладают Ван-дер-Ваальсово взаимодействие (рис.3, plane 2). Стабильность исследованных соединений анализировали при нулевой температуре и атмосферном давлении. Суперячейки $4 \times 2 \times 1$, содержащие 121 атомов, один из которых имплантирован (помечен звездочкой), были построены для моделирования диффузии Sn^* и Bi^* в Bi_2Te_3 и диффузии Sn^* или Bi^* в решетках Sb_2Te_3 , как показано на рис.2b, позиция 00.

Результаты и обсуждения

После 1000 часов отжига спаянных термоэлементов при 170°C были обнаружены геометрические неоднородности, трещины и деформации в зоне соприкосновения припоя SnSb и элементов n-типа, в то время как поверхность стыков p-типа и припоя не была подвержена отжигу (рис.1). Наши эксперименты показали, что для термоэлементов n-типа разрушение началось после 40 часов отжига при режиме, близком к реальным условиям эксплуатации (рис. 1, б). Было проведено множество попыток протестировать микромодуль с использованием разных температур, не было никаких видимых изменений на интерфейсах для соединений, отожженных при 150°C ; для микромодуля, нагретого до 200°C , разрушение контакта элемента n-типа было более значительным, в то же время контактная зона p-типа не изменялась.

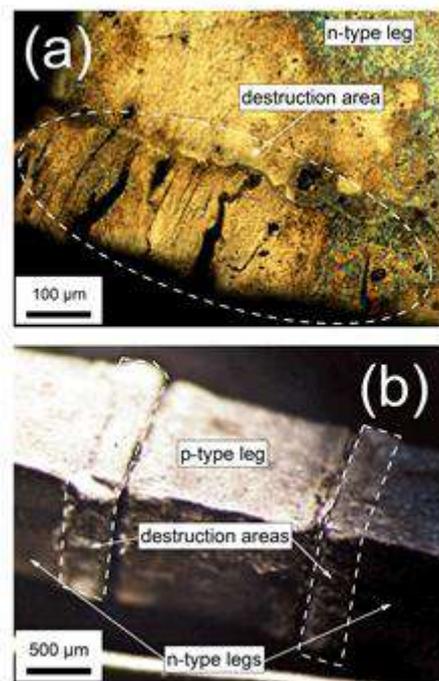


Рис. 1 Микрофотографии (а) n-типа и (б) собранная термопара после отжига при 170°C в течение 1000 часов

На рис.2 изображены изображения сканирующего электронного микроскопа (SEM) для контакта между элементами n- и p-типа после отжига и EDX-картирование контактной зоны элементов n-типа. Анализ EDX предполагает, что площадь разрушения была обогащена Sn, а

концентрация Bi была уменьшена (рис. 2b). Это распределение указывает, что разрушенный слой был изменен на матрицу типа Bi₂ (Te_{0.95}Se_{0.05})₃ n. Полученные термоэлементы n-типа и p-типа имеют четко выраженную текстуру, в которой находится расщепление. Таким образом, трещины не могут расти перпендикулярно расщеплению плоскостей в недеформированной структуре. Они могут расти вдоль нарушенного слоя, образовавшегося при электроискровом разрезе [17]. Кроме того, можно предположить, что припой не диффундирует через слой металлизации Ni, а течет со стороны поверхности термоэлементов и диффундирует непосредственно в объем при контактной области n-типа (рис. 2a). Это можно объяснить поверхностной диффузией в твердой фазе при 170 ° C. В n-типе Bi₂ (Te_{0.95}Se_{0.05})₃ имеется гораздо больше висмута по сравнению с p-типом (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ где процесс разрушения не наблюдался.

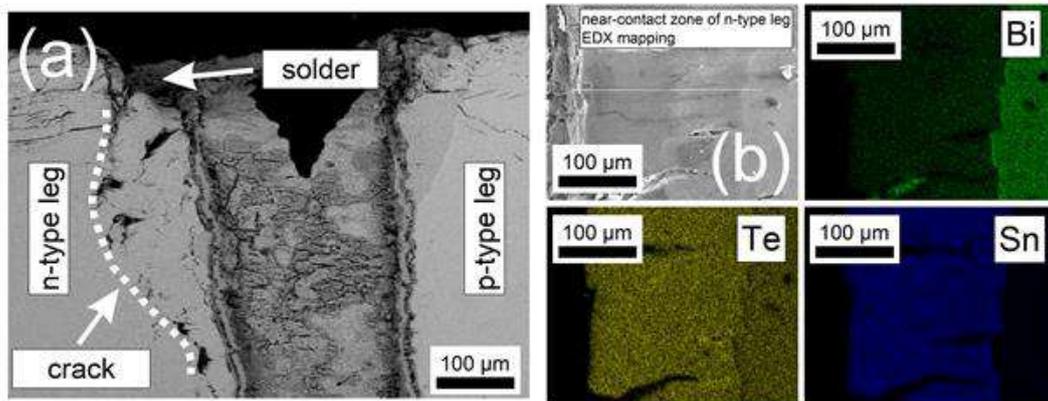


Рис. 2 - Изображение с поверхности образца, полученное в растровом электронном микроскопе в лучах висмута, олова и теллура

Таким образом, атомы висмута могут играть ведущую роль в поверхностной диффузии, приводя к разрушению термоэлементов. Чтобы объяснить наблюдаемое повреждение области контакта с теоретической точки зрения, несколько возможных процессов были смоделированы с использованием вычислений первого принципа.

Диффузия Sn, Sb и Bi

В первую очередь мы смоделировали поведение системы, в случае имплантации Bi* в QL-слои, где преобладают ковалентно-ионные связи, рисунок 3, а Plane 1. В процессе оптимизации выяснилось, что имплантированный атом Bi* вытесняет соседний атом Bi в пространство Ван-дер-Ваальсовых связей, рисунок 3а, plane 2. Это позволяет нам игнорировать все процессы диффузии вне межплоскостного Ван-лер-Ваальсового пространства.

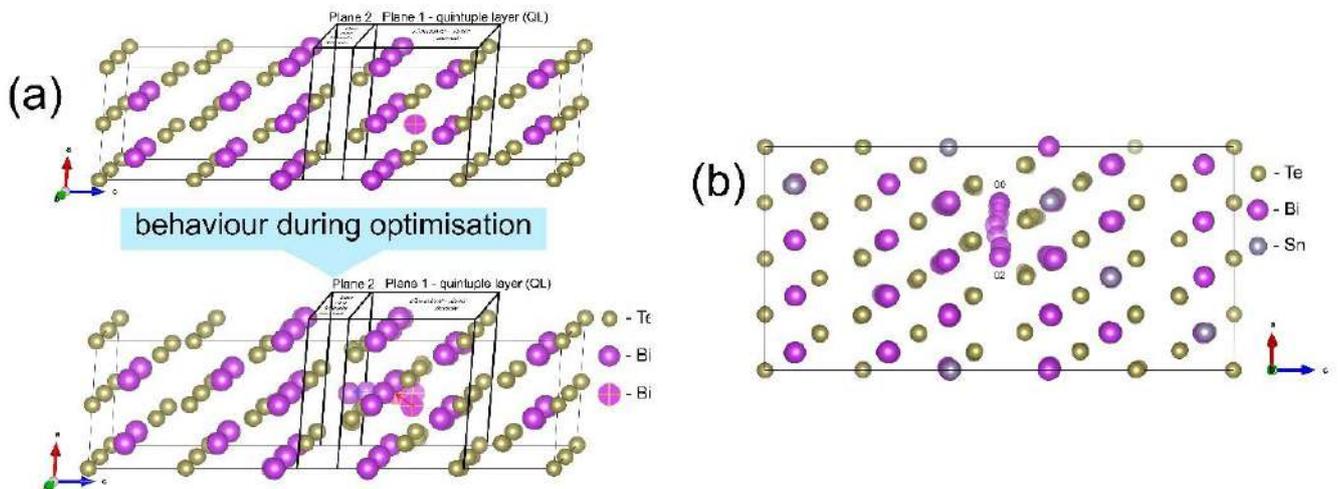


Рис. 3 атомная структура (а) $\text{Bi}_{24}\text{Te}_{36}$ с имплантированным атомом Bi^* (сверху – начальная структура, снизу – поведение структуры в процессе оптимизации); (б) диффузия атома Bi^* в структуре

Расчет энергий потенциальных барьеров для диффузии Bi^* в $\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$, и Sb^* диффузии в $\text{Sb}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ ($x = 0, 10, 20$), а также диффузии Sn^* в обеих структурах в межплоскостных, Ван-дер-Ваальсовых пространствах показан на рисунке 4б. Согласно Таблице I для энергии потенциального барьера диффузии Sb^* в Sb_2Te_3 $E_{00 \rightarrow 02}(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 0,43$ эВ и диффузии Bi^* в Bi_2Te_3 $E_{00 \rightarrow 02}(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 0,44$ эВ. Таким образом, атомы Sn^* могут диффундировать как в сплавах Sb_2Te_3 , так и в Bi_2Te_3 с равной вероятностью.

При увеличении концентрации атомов Sn до 20 в суперячейках $\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ и $\text{Sb}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ ($x = 0, 10, 20$) потенциальные барьеры увеличиваются и диффузия вытесненных атомов Bi и Sb в пространстве Ван-дер-Ваальсовых (рис. 4), не становится легче. Потенциальные барьеры для диффузии ниже в $\text{Sb}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ (см. Табл. II и рис.5а).

Таким образом, потенциальная энергия барьеров диффузии вытесненных атомов в пространстве Ван-дер-Ваальса (рис.4а) не может объяснить, почему поверхность Bi_2Te_3 была разрушена после отжига. С другой стороны, постоянные решетки уменьшаются с увеличением концентрации Sn в $\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ (рис.5б). Уменьшение объема $\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ почти в три раза интенсивнее, чем у $\text{Sb}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ ($x = 0, 10, 20$). Эти изменения могут быть причиной роста трещин и дальнейшего разрушения.

Таблица II. Энергии потенциальных барьеров диффузии Sb в $\text{Sb}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$, диффузии Bi в $\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ ($x = 0, 10, 20$) и диффузии Sn в обоих суперячейках при $x = 0$

структура	$\text{Sb}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$	$\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$	$\text{Sb}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$	$\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$
x	+ Sn^* диффузия, eV	+ Sn^* диффузия, eV	+ Sb^* диффузия, eV	+ Bi^* диффузия, eV
0	0.43	0.44	0.31	0.28
10			0.56	0.84
20			0.57	0.63

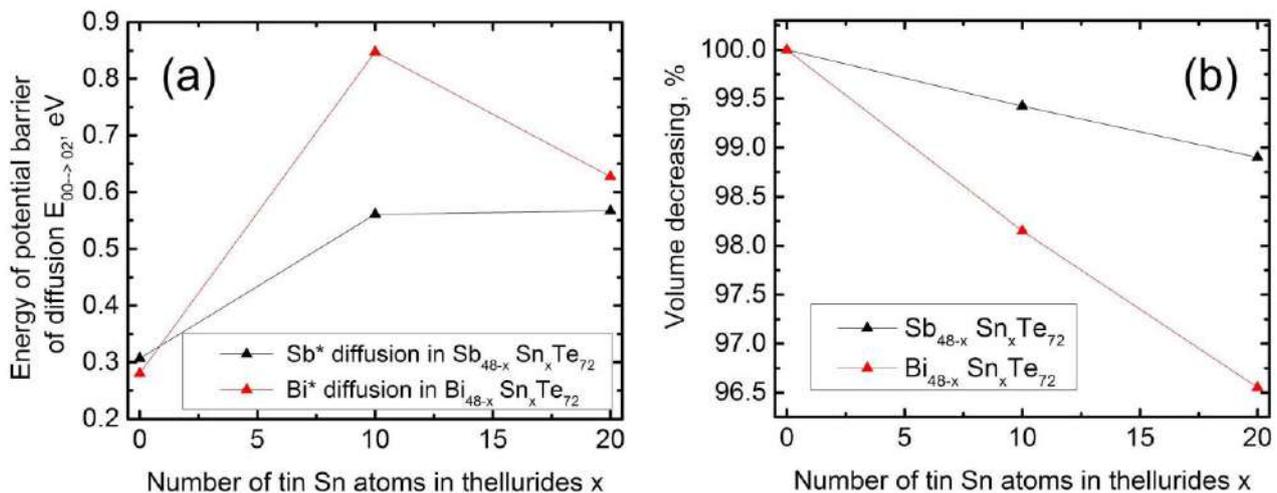


Рис. 5. (а) Энергии потенциальных барьеров диффузии Sb в $\text{Sb}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$, диффузии Bi в $\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ ($x = 0, 10, 20$), (б) зависимость объема $A_{48}\text{Te}_{72} + A$ (%) от концентрации Sn в $A_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ ($A = \text{Bi}, \text{Sb}$ and $x = 0, 10, 20$)

Заключение

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 с последующей электроискровой резкой. Изученные термоэлементы были собраны в микромодуль, состоящий из 12 термоэлементов с антидиффузионным барьером Ni и высокотемпературным припоем SnSb между ними. Было отмечено, что после отжига при 170°C в вакууме происходит разрушение зоны контакта с n-типом

(рис.1). Механизм такой деградации был исследован экспериментальными и теоретическими методами. Было показано, что основной причиной разрушения термоэлементов n-типа было взаимодействие между термоэлектрическим элементом и припоем SnSb, которое стекало в незащищенную боковую поверхность термоэлемента во время отжига и контактировало с плоскостями расщепления, вдоль которых олово может диффундировать из припоя в объем термоэлемента (рис.2). Более того, это привело к образованию трещин и полному разрушению n-p-перехода. Однако следует отметить, что в приконтактной области р-типа не наблюдался отжиг даже после 1000-часового отжига, что хорошо согласуется с теоретическим моделированием, изложенным ниже.

Энергии потенциальных барьеров для диффузии Sn в обоих Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 были почти равны (табл. II), поэтому атомы Sn могут диффундировать в обоих соединениях с равной вероятностью. Однако постоянные решетки $\text{Bi}_{48-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{72}$ резко уменьшались с увеличением содержания Sn (рис. 5b), который в макроскопическом масштабе может приводить к образованию трещин, тем самым увеличивая проникновение олова в объем термоэлемента.

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, *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 R. P. Gupta, K. Xiong, J. B. White, K. Cho, H. N. Alshareef, and B. E. Gnade. Low Resistance Ohmic Contacts to Bi_2Te_3 Using Ni and Co Metallization. *J. Electrochem. Soc.* 157, H666 (2010).
- 13 Y. C. Lan, D. Z. Wang, G. Chen, and Z. F. Ren. 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.* 92, 101910 (2008).
- 14 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).
- 15 S. A. Semiletov. *Kristallografiya* 1, 403 (1956).
- 16 A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling* (Infosearch, London, 1957).

- 17 A. Voronin, V. Bublik, N. Tabachkova, and Y. Belov. Structure of profiled crystals based on solid solutions of Bi_2Te_3 and their X-ray diagnostics. J. Electron. Mater. 40, 794 (2011).

ТЕТРАМИТ ТЕРМОЭЛЕКТРЛІК ЭЛЕМЕНТТЕРІНДЕГІ БАЙЛАНЫСТАРДЫ БҰЗУДАҒЫ ДИФФУЗИЯНЫҢ РӨЛІ

*А.У. Абуова*¹, *Ф.У. Абуова*², *Е.Ж. Әшім*³

^{1,2}PhD докторы доцент м.а.,

³курс 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

Термоэлементтерді жұмыс жағдайына жақын жағдайда зерттеу үшін микромодуль 1000 сағат бойы 170°C температурада күйдірілді. Белгілі болғандай, 40 сағаттан артық күйдіргеннен кейін n-типті байланыс аймағының бұзылуы байқалады, бұл контактлі микромодульдердің толық үзілуіне алып келеді. Біздің нәтижелері көрсеткендей, күйдірген кезде дәнекер Sn Sb термоэлементтің қорғалмаған бүйір бетімен өтетінін және термоэлементтің көлемінде қалайының секіруі мүмкін болатын жазықтықтармен байланысқа түседі. Бұған карама-қарсы осы, байланыстар р-типті байланыстар үзілген жоқ. емес, бұзылған припоем. Ұзартқыштың n- және р-типті термоэлементтерге әсерінің айырмашылығы тығыздық функционалдық теориясының (DFT) шеңберінде түсіндірілді. Bi_2Te_3 және Sb_2Te_3 тегі диффузиялық процестерді моделдеу біздің термоэлементтерді дәнекерлеу процесі туралы түсінігімізді кеңейтуге мүмкіндік берді.

Түйін сөздер: висмут трипурид, диффузия, анизотропия, функционалдық тығыздығы теориясы, Бриджмен әдісі, қатты ерітінділер, термоэлектрлік материалдар

THE ROLE OF DIFFUSION IN THE DESTRUCTION OF CONTACTS IN TETRAMITE THERMOELECTRIC ELEMENTS

*A.U. Abuova*¹, *F.U. Abuova*², *E. Ashim*³

^{1,2}PhD doctor, acting Associate Professor,

³Master of 2 years of study

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

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

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). Simulation of the diffusion processes in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 allowed us to expand our understanding of the process of soldering thermoelements.

Keywords: bismuth telluride, diffusion, anisotropy, density functional theory, Bridgman method, solid solutions, thermoelectric materials