

П.В. Горський

Сублімація легкої компоненти як можливий механізм деградації термоелектричного матеріалу

Інститут термоелектрики НАН і МОН України, Чернівці, Україна, ite.inst@cv.ua
Чернівецький національний університет, Чернівці, Україна

Розроблено фізичну модель сублімації легкої компоненти з термоелектричного матеріалу. На її основі запропоновано два варіанти математичного опису процесу деградації термоелектричного матеріалу. Перший з них враховує виключно дифузію телуру як легкої домішки до поверхні сублімації, тиск, а, отже і концентрація атомів легкої компоненти на якій вважаються відомими. Другий враховує у явному вигляді легкість компоненти, яка випаровується, і, отже, граничний потік на поверхні випаровування. У обох випадках отримано аналітичний розв'язок одновимірного рівняння дифузії з урахуванням наявності градієнту температури по довжині гілки. Далі комп'ютерними методами у середовищі Mathcad визначено часову залежність товщини шару зі зниженою у порівнянні з основним матеріалом концентрацією легкої компоненти та характер розподілу концентрації цієї компоненти в ньому. На цій основі оцінено час деградації термоелектричного матеріалу внаслідок втрати легкої компоненти і встановлено вимоги до захисного покриття термоелектричних гілок.

Ключові слова: сублімація, дифузія, легкість, шар зі зниженою концентрацією легкої компоненти, гранична концентрація легкої компоненти, розподіл легкої компоненти у шарі з її зниженою концентрацією, час деградації термоелектричної гілки.

Подано до редакції 21.12.2021; прийнято до друку 14.04.2022.

Вступ

Одним з важливих факторів деградації термоелектричних гілок з напівпровідникових матеріалів у процесі їх функціонування у складі генераторних термоелектричних модулів є сублімація легких компонент з даних матеріалів. Наприклад, у матеріалах на основі $Bi-Te$ такою компонентою є телур. Однак у даному матеріалі ця легкість виявляється в основному у разі надлишку телуру понад стехіометричний склад Bi_2Te_3 , оскільки «стехіометричний» телур зв'язаний у кристалі Bi_2Te_3 у вигляді квінтетів шарів вісмуту і телуру і здатен до сублімації лише за температури близько 700 К, яка істотно перевищує верхню температурну межу експлуатації гілок з даного матеріалу в разі їх функціонування у складі генераторних термоелектричних модулів. Так само телур є легкою домішкою у середньотемпературному матеріалі $PbTe$,

а кремній – у високотемпературному матеріалі $Si-Ge$. Втрата цих компонент або домішок внаслідок сублімації не завжди сприятливим чином змінює термоелектричні характеристики матеріалу а також у ряді випадків псує термоелектричний модуль в цілому внаслідок хімічної взаємодії домішки, що випаровується з термоелектричних гілок, з іншими елементами конструкції модуля. Це змушує розробників генераторних термоелектричних модулів вживати спеціальних заходів для придушення сублімації легких домішок з матеріалів термоелектричних гілок. До цих заходів належить заповнення корпусу термоелектричного модуля інертним газом або покриття бічних поверхонь термоелектричних гілок, які не прилягають до контактних структур, різними покриттями, наприклад полімерами [1, 2], склоемаллю [3, 4], керамікою [5], або навіть часткове покриття їх металом [6].

Отже, метою даної статті є побудова фізичної

моделі сублімації леткої компоненти або домішки, її математичний опис як без явного врахування так і з врахуванням леткості цієї компоненти, оцінка часової зміни товщини шару зі зниженою концентрацією леткої компоненти або домішки і розподілу концентрації цієї компоненти або домішки в ньому та орієнтовна оцінка часу деградації термоелектричної гілки на прикладі гілки з Bi_2Te_3 та розробка вимог до захисного покриття термоелектричних гілок.

I. Фізична модель термоелемента з незахищеними гілками у режимі генерування електричної енергії

Схематичне зображення термоелемента з незахищеними гілками і фізичну модель процесу сублімації леткої компоненти наведено на рис. 1.

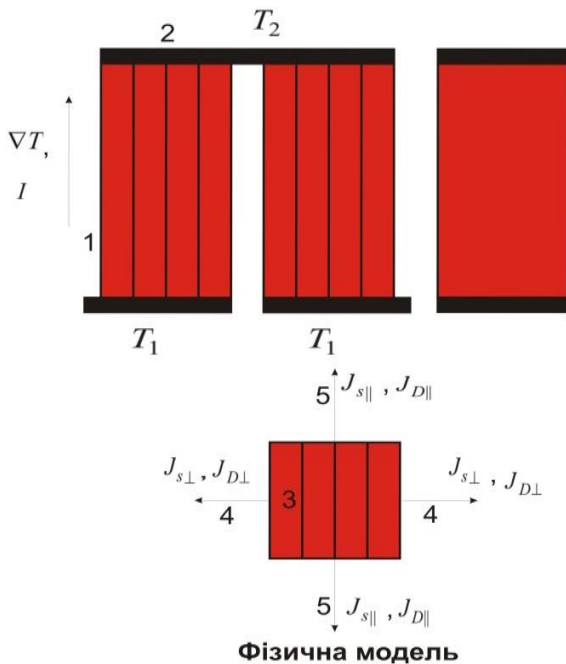


Рис.1. Схематичне зображення термоелемента та фізична модель процесу сублімації леткої компоненти термоелектричного генераторного модуля з незахищеними гілками: 1 – термоелектрична гілка, 2 – контакти, 3 – поперечний розріз гілки та шари термоелектричного матеріалу, 4 – сублімаційний та дифузійний потоки, перпендикулярні до шарів, 5 – сублімаційний та дифузійний потоки, паралельні до шарів.

В рамках моделі основними фізичними процесами, які визначають деградацію термоелектричної гілки в процесі функціонування у складі термоелемента вважаються сублімація телуру через бічні грані гілки і його дифузія до цих граней внаслідок утвореного градієнту концентрації телуру. Дані процеси характеризуються відповідними сублімаційними та дифузійними потоками $J_{s||}, J_{s\perp}, J_{D||}, J_{D\perp}$, позначеними на схемі. Додатковими чинниками можливого впливу на процес вважаються градієнт температури ∇T та електричний струм I . Математичний опис даної

фізичної моделі здійснюється у двох варіантах, у відповідності з якими робляться різні модельні припущення. У першому варіанті леткість леткої компоненти або домішки, у даному разі – телуру, явно не враховується, у другому вона враховується шляхом введення граничного потоку атомів леткої компоненти або домішки через незахищені бічні грані термоелектричної гілки

II. Математичний опис фізичної моделі без явного врахування леткості леткої компоненти або домішки та його наслідки

Якщо леткість легуючої домішки у явному вигляді не враховується, то в моделі припускається, що:

1) пара телуру поблизу поверхонь випаровування є насиченою, і, отже, граничні потоки атомів через бічні грані відсутні;

2) у процесі росту шару зі зниженою концентрацією переважна дифузія телуру до бічних граней гілки відбувається у напрямку, паралельному до шарів матеріалу, оскільки відповідний коефіцієнт дифузії на 7 порядків більший, ніж коефіцієнт дифузії у перпендикулярному напрямку і вважається таким, що дорівнює коефіцієнтові самодифузії телуру;

3) вплив градієнта температури вздовж висоти гілки на зростання товщини шару зі зниженою концентрацією леткої компоненти або домішки в кожному з поперечних перерізів гілки має місце внаслідок температурних залежностей коефіцієнта дифузії леткої компоненти або домішки, та тиску її насиченої пари, а, отже, і концентрації атомів телуру на поверхнях випаровування;

4) градієнт температури вздовж гілки визначається виключно температурами на кінцях гілки та температурною залежністю теплопровідності термоелектричного матеріалу.

В моделі нехтується:

1) впливом концентрації телуру, як легуючої домішки або компоненти, на його коефіцієнт дифузії;

2) впливом концентрації телуру, як легуючої домішки або компоненти, на розподіл температури вздовж гілки, оскільки цей вплив змінює температуру вздовж гілки менше ніж на 1 %;

3) впливом електричного струму на розподіл температури вздовж гілки, оскільки теплові потоки, створені електричним струмом, вважаються малими у порівнянні з тепловим потоком, який споживає термоелемент.

Розподіл концентрації леткої компоненти або домішки, яка сублімується, у відповідності з викладеною вище фізичною моделлю в одновимірному наближенні задовольняє рівнянню:

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

де D – коефіцієнт дифузії леткої домішки у матеріалі, n – її концентрація, t – час, x – координата, відрахована від поверхні, з якої відбувається сублімація, вглиб матеріалу.

Граничні умови для рівняння (1) у відповідності з рис.1 наступні:

$$n(0, t) = n_s \quad (2)$$

$$n(l, t) = n_0 \quad (3)$$

де n_0 – концентрація компоненти, яка сублімується, у вихідному матеріалі, l – товщина шару сублімації.

Розв’язок рівняння (1) можна подати у вигляді:

$$n(x, t) = n_0 \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (4)$$

де $\operatorname{erf}(\dots)$ – так званий інтеграл похибок.

Тоді з умов (2, 3) випливає, що товщина l шару сублімації і час не є незалежними, а пов’язані наступним співвідношенням:

$$\operatorname{erf}(l/2\sqrt{Dt}) = n_s/n_0 = v \quad (5)$$

Якщо сублімація відбувається у вакуум, то концентрація атомів на поверхні буде зростати від нуля лише до того часу, поки пара домішки, яка сублімується, не стане насиченою. У довіднику [7] вказано, що тиск насиченої пари телуру за температури $t_s^0 = 329^\circ\text{C}$ складає $h_s = 10^{-3}$ мм рт.ст. Тоді відношення v , розглядаючи насичену пару телуру як ідеальний газ, можна обчислити так:

$$v = \frac{\rho_{Hg} g h_s M_{sc}}{R(t_s^0 + 273) \rho_{sc} v_{ms}}, \quad (6)$$

де ρ_{Hg} – густина ртуті, g – прискорення вільного падіння, M_{sc} – молекулярна маса напівпровідника, ρ_{sc} – густина напівпровідника, V_{ms} – атомна частка домішки, яка сублімується. Отже, $v = 4.5368 \cdot 10^{-9}$. Підставляючи це значення v у рівняння (6), отримаємо такий закон руху нижньої межі шару випаровування:

$$l = 8.2922\sqrt{Dt}, \quad (7)$$

звідки випливає, що в разі наявності насиченої пари легкої компоненти на поверхні випаровування товщина шару зі зниженою концентрацією цієї компоненти зростає принаймні удвічі швидше, ніж це вказано у праці [8].

Але навіть коли ступінь вакуумування поверхні випаровування відповідає наявності, наприклад, усього однієї частинки на кубічний сантиметр (а такий вакуум вважається екстремальним), то замість закону (7) для випадку Bi_2Te_3 ми отримаємо такий закон зростання товщини шару зі зниженою концентрацією легкої домішки або компоненти з часом:

$$l = 13,7278\sqrt{Dt}, \quad (8)$$

Тому для довільної концентрації атомів на поверхні закон руху нижньої межі шару сублімації зі зниженою концентрацією легкої домішки або компоненти такий:

$$l = K\sqrt{Dt}, \quad (9)$$

Залежність коефіцієнта K від відносної концентрації атомів легкої домішки або компоненти на поверхні зображено на рис. 2.

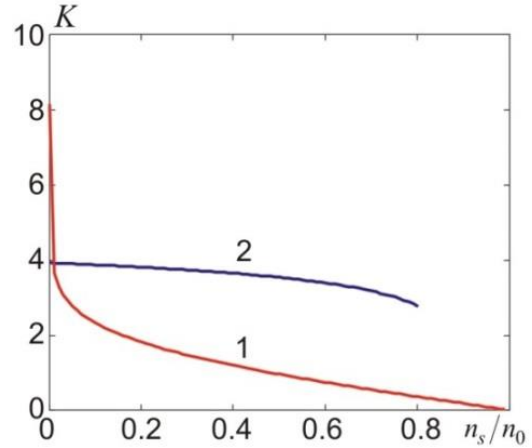


Рис. 2. Залежність коефіцієнта K від відносної концентрації атомів на поверхні випаровування для Bi_2Te_3 : 1 – у відповідності з пропонованим модельним підходом; 2 – у відповідності з результатами праці [8].

З рисунка видно, що у відповідності з пропонованим підходом швидкість росту шару зі зниженою концентрацією легкої компоненти в разі вакууму на поверхні принаймні удвічі більша, ніж за результатами праці [8], але з іншого боку зі зростанням концентрації атомів легкої компоненти на поверхні ця швидкість у рамках пропонованого підходу спадає істотно різкіше, ніж у відповідності з [8]. Основна похибка праці [8] з цієї точки зору полягає у припущенні про незалежність швидкості дифузійного руху атомів легкої домішки до поверхні, яка контактує з вакуумом або насиченою парою цієї домішки у процесі сублімації від концентрації атомів домішки поблизу поверхні випаровування.

Можливі розподіли атомів телуру у шарі термоелектричного матеріалу, в якому їх концентрацію знижено, у разі сублімації у вакуум та виходу на поверхню з поверхневою концентрацією $0.9n_0$ зображено на рис. 3.

З рисунка видно, що розподіли атомів телуру у шарі зі зниженою концентрацією у відповідності з пропонованим підходом та результатами праці [8] істотно відрізняються між собою у разі вакууму на поверхні, але майже не відрізняються за $n_s = 0.9n_0$. У разі вакууму на поверхні шар зі зниженою концентрацією легкої домішки або компоненти росте істотно швидше і концентрація цієї домішки або компоненти має істотно більш різкий розподіл в шарі, ніж це передбачає праця [8].

З такого математичного опису даної фізичної моделі випливає висновок про можливість придушення сублімації двома шляхами. Перший полягає у закачуванні у вільний простір повітря або інертного газу під достатнім тиском. Другий шлях полягає у обмеженні цього вільного простору

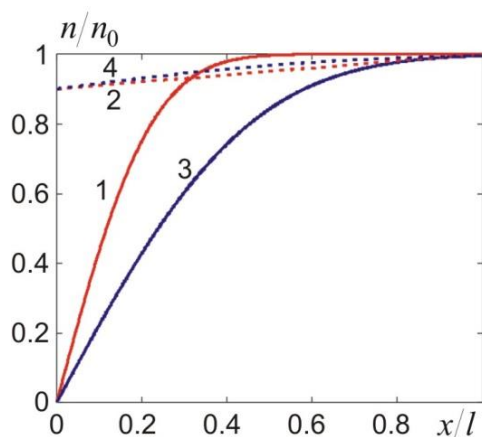


Рис. 3. Можливі розподіли атомів телуру у шарі зі зниженою концентрацією: 1 – в разі випаровування у вакуум у відповідності з пропонуваним модельним підходом; 2 – в разі випаровування за $n_s = 0.9n_0$ у відповідності з пропонуваним модельним підходом; 3 – в разі випаровування у вакуум у відповідності з [8]; 4 – в разі випаровування за $n_s = 0.9n_0$ у відповідності з [8].

шляхом вкриття вільної від контактів частини поверхні термоелектричної гілки таким захисним шаром, який би практично не пропускав через себе атомів летючої легуючої домішки. Однак, оскільки в реальних умовах функціонування вздовж термоелектричної гілки наявний градієнт температури, а коефіцієнт дифузії леткої домішки і тиск її насиченої пари істотно залежать від температури [7, 9], має певний зміст дослідження залежності товщини шару зі зниженою концентрацією леткої домішки або компоненти від координати, відрахованої вздовж висоти гілки починаючи, наприклад, від її холодного кінця. Не зупиняючись на деталях такого дослідження, додатково зауважимо, що у процесі цього дослідження розподіл температури вздовж гілки ми визначали як ґрунтуючись на експериментальних даних, так і розрахунковим шляхом, використовуючи для визначення температурної залежності теплопровідності матеріалу відомі підходи і формули мікроскопічної теорії. В

результаті дослідження ми отримали ряд залежностей товщини шару зі зниженою концентрацією телуру від координати вздовж висоти гілки для різних моментів часу, відрахованих від початку процесу сублімації. Ці залежності зображено на рис. 4.

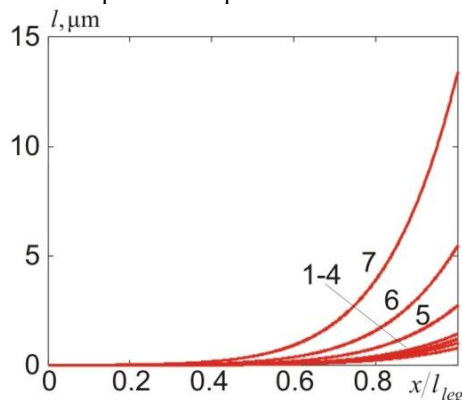


Рис. 4. Розподіл товщини шару зі зниженою концентрацією телуру вздовж висоти гілки через: 1 – 300 с, 2 – 500 с, 3 – 700 с, 4 – 1000 с, 5 – 1 год, 6 – 4 год, 7 – 1 добу.

З рисунка видно, що приблизно після 0.5 висоти гілки, починаючи від гарячої сторони, товщина шару зі зниженою концентрацією телуру різко спадає. Саме тому можливе нанесення антисублімаційного покриття лише на частину гілки, як це зроблено у патенті [6] для випадку скутерудитів, легкою компонентою яких є сурма.

III. Математичний опис фізичної моделі за явного врахування летючості легуючої домішки та наслідки з нього

Враховуючи обумовлені сублімацією граничні потоки J_s на бічних гранях термоелектричної гілки, розв'язок рівняння (1) шляхом застосування перетворення Фур'є за координатою і перетворення Лапласа за часом можна отримати у вигляді:

$$n(x, t) = n_0 \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) + \frac{2J_s\sqrt{Dt}}{D\sqrt{\pi}} \left[1 - \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \right] + \frac{J_s x}{D} \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}), \quad (10)$$

Прирівнюючи ліву частину формули (10) до n_0 знайдемо закон руху нижньої межі шару випаровування. У цьому випадку в границі $t \rightarrow \infty$ закон розподілу концентрації леткої домішки або компоненти у шарі з її зниженою концентрацією стає лінійним:

$$n(x, \infty) = \frac{J_s x}{D}, \quad (11)$$

Тому усталена товщина Δ шару зі зниженою концентрацією леткої домішки або компоненти

дорівнює:

$$\Delta = \frac{Dn_0}{J_s}, \quad (12)$$

Таким чином, вона тим більша, чим більші коефіцієнт дифузії та концентрація леткої компоненти і чим менший граничний потік цієї домішки. Якщо припустити, що зростання товщини шару зі зниженою концентрацією леткої домішки або компоненти відбувається за законом вигляду (9), то для коефіцієнта K отримаємо рівняння:

$$\operatorname{erf}(K/2) + \frac{2\sqrt{Dt}}{\Delta\sqrt{\pi}} \left[1 - \exp\left(-\frac{K^2}{4}\right) \right] + \frac{K\sqrt{Dt}}{\Delta} \operatorname{erfc}(K/2) = 1, \quad (13)$$

З (13) видно, що за відсутності граничного потоку усталена товщина шару зі зниженою концентрацією легкої домішки або компоненти стає безмежно великою, і отже, рівняння (13) набуває вигляду:

$$\operatorname{erf}(K/2) = 1, \quad (14)$$

і формально задовольняється лише за $K = \infty$. А це просто означає, що для утворення безмежно товстого шару зі зниженою концентрацією домішки за скінчений час потрібна безмежна швидкість дифузії легкої домішки або компоненти до поверхні випаровування. Тобто, за відсутності граничного потоку формальним розв'язком рівняння (10) для всіх моментів часу є $x = \infty$. Тому у разі нехтування граничним потоком доводиться або розв'язувати дане рівняння не точно, а з певною похибкою, яка довільно призначається дослідником, аби уникнути нефізичних результатів, і тоді виходить, що швидкість росту шару зі зниженою концентрацією домішки також по суті призначається дослідником, що невірно, або істотно залежить від умов на поверхні, що цілком зрозуміло.

Точного значення граничного потоку J_s для телуру у нашому розпорядженні немає, як і даних про його анізотропію. Але розрахунки свідчать, що якби вона дорівнювала, наприклад, леткості кадмію у $CdSb$, визначеній на основі наведеного у праці [8] розрахункового значення втрати маси, яке, як зазначено у цій же праці, задовільно співпадає з експериментом, то слід було б покласти $J_s = 3 \cdot 10^{18} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, і, отже, усталена товщина шару зі зниженою концентрацією телуру складала б 7.1 мкм. Але, оскільки режим дифузії стає стаціонарним, то у цьому режимі летка складова втрачається вже зі сталою швидкістю і шар зі зниженою концентрацією легкої домішки або компоненти, не змінюючи товщини, опускається як єдине ціле. Тому, наприклад, за сталого граничного потоку і товщини термоелектричної гілки, рівної 3 мм повна втрата легкої складової настала б приблизно через 100 дб. Для того, щоб вона настала, наприклад, лише через 100 років, захист поверхні матеріалу слід організувати таким чином, щоб граничний потік зменшився принаймні у 365 разів. Зауважимо, що при розрахунках було прийнято наступні значення інших параметрів, які входять у співвідношення (10): $n_0 = 8.6923 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $D = 2.465 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Зниженому вказаним чином граничному потокові відповідає усталена товщина шару зі зниженою концентрацією телуру рівна приблизно 2.6 мм. Закон зміни товщини шару з часом для цього випадку наведено на рис. 5.

Розподіл телуру у шарі зі зниженою його концентрацією через різні часові проміжки зображено на рис. 6.

На перший погляд може видатись, що розподіли, зображені на рис.6 для різних моментів часу, не відповідають початковій умові $n(x,0) = n$. Але слід мати на увазі, що при феноменологічному розгляді фізичних процесів атомна структура матерії ігнорується. Тому певному значенню координати відповідає безмежно тонкий шар, кількість атомів у якому за їх скінченної концентрації буде щезаюче малою. А гранична умова до рівняння (1) у цьому

випадку відповідає миттєвому «ввімкненню» граничного потоку скінченної величини. Тому ясно, що цей шар миттєво випарується. Граничний потік, як явна кількісна характеристика леткості домішки або компоненти, істотно впливає на стаціонарну товщину шару зі зниженою концентрацією зазначеної домішки або компоненти та час її досягнення, та на деградацію термоелектричної гілки в цілому внаслідок руху зазначеного шару як цілого углиб від поверхні, з якої відбувається випаровування. Чим меншим є граничний потік, тим більша усталена товщина шару зі зниженою концентрацією.

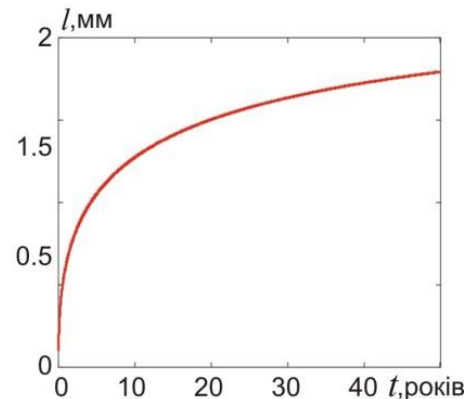


Рис. 5. Закон зростання товщини шару зі зниженою концентрацією телуру.

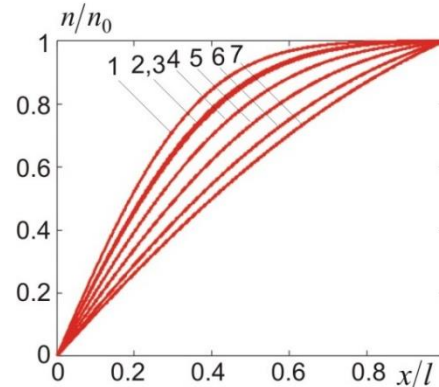


Рис. 6. Розподіл телуру у шарі зі зниженою його концентрацією через: 1 – 5 хв, 2 – 4 год, 3 – 1 добу, 4 – 1 місяць, 5 – 1 рік, 6 – 10 років, 7 – 50 років.

Отже, ми приходимо до висновку, що захисний шар повинен бути виготовленим з такого матеріалу, щоб він був здатен послабити граничний потік принаймні у 400 разів або більше, враховуючи, що леткість є зростаючою функцією температури.

IV. Вимоги до захисного покриття термоелектричних гілок

Таким чином, з результатів досліджень випливають наступні вимоги до захисного покриття термоелектричних гілок:

- 1) воно повинно послаблювати сублімацію летких компонент або домішок не менше, ніж у 400 разів;
- 2) коефіцієнт дифузії летких домішок крізь матеріал покриття повинен бути якомога нижчим;

3) воно повинне бути по можливості електроізолюючим і мати низьку теплопровідність, аби не шунтувати термоелектричні гілки за електричним струмом та тепловим потоком;

4) воно повинне володіти достатньою адгезією до матеріалу термоелектричних гілок, щоб не відшаровуватись у процесі виготовлення та експлуатації термоелектричних генераторних модулів;

5) воно повинно бути нетоксичним;

6) воно повинно бути хімічно інертним до матеріалу термоелектричних гілок та інших елементів конструкції термоелектричного генераторного модуля.

одного з можливих механізмів його деградації.

2. У рамках розробленої моделі досліджено зміну товщини шару зі зниженою концентрацією леткої компоненти у матеріалі з часом на прикладі телуру у матеріалі на основі *Bi-Te* з врахуванням впливу градієнта температури вздовж гілки на процес сублімації. При цьому дане дослідження проведено як без явного врахування так і з врахуванням леткості леткої компоненти. Показано, що для того, щоб деградація термоелектричної гілки внаслідок втрати телуру як компоненти тривала не менше 100 років, граничний потік атомів телуру через бічні грані термоелектричної гілки не повинен перевищувати $J_s = 7.5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$.

3. На основі результатів розрахунків визначено вимоги до захисного покриття термоелектричних гілок.

Висновки

1. Розроблено фізичну модель процесу сублімації леткої компоненти термоелектричного матеріалу як

Горський П.В. — д.ф.-м.н., старший науковий співробітник підгрупи 1.1.

- [1] E.P. Sabo, *J. Thermoelectricity, Mechanisms that determine the resource capabilities of thermoelectric converters* 2, 59 (2006).
- [2] A.I. Markoliia, N.M. Sudak, E.P. Sabo, *Atomic Energy, Creation and improvement of modules of thermoelectric generator of space NPP* 89(1), 74 (2000) [in Russian].
- [3] D.Sh. Abdinov, D.N. Atamova, A.A. Movsum-zade et al., A method for manufacturing a thermopile and a protective coating for implementing same [in Russian]. Author's Certificate № 821871 (1981).
- [4] V.I. Grishin, D.V. Kotlov, Method for manufacturing semiconductor legs for thermoelectric module and thermoelectric module. Patent WO/2015/126272 (2015).
- [5] M. Salvo, F. Smeacetto, F. D'Isanto et al., Journal of European Ceramic Society, *Glass-ceramic oxidation protection of higher manganese silicide thermoelectric* 39(1), 66 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.007>.
- [6] J.S. Sakamoto, T. Caillat, J.-P. Fleurial, G.J. Snyder, Method of suppressing sublimation in advanced thermoelectric devices. US patent No US 7480984 B1 (2009).
- [7] B.N. Nikolskii, *Chemist's handbook. Vol.1 (Khimia, Moscow, 1965)*.
- [8] L.I. Anatyshuk, V.M. Kondratenko, O.J. Luste, P.T. Khavruniak, *Inorganic Materials, Effect of evaporation of a volatile component on the electrical properties of CdSb* VIII(4), 653 (1972).
- [9] D.M. Chizhikov, V.P. Schastlivyi, *Tellurium and tellurides (Nauka, Moscow, 1966)* [in Russian].

P.V. Gorskyi

Sublimation of a Volatile Component as a Possible Mechanism for Thermoelectric Material Degradation

A physical model of the sublimation of a volatile component from a thermoelectric material has been developed. On its basis, two versions of the mathematical description of the degradation process of thermoelectric material are presented. The first of them takes into account only the diffusion of tellurium as a volatile impurity to the evaporation surface, on which the pressure and, consequently, the concentration of atoms of the volatile component are considered to be known. The second explicitly takes into account the volatility of the evaporating component and, hence, the boundary flux on the evaporation surface. In both cases, an analytical solution of the one-dimensional diffusion equation is obtained taking into account the presence of a temperature gradient along the length of the leg. Further, by computer methods in the Mathcad environment, the time dependence of the thickness of the layer with a reduced concentration of the volatile component and the nature of the distribution of the concentration of this component in it was determined. On this basis, the degradation time of thermoelectric material due to the loss of volatile components is estimated and the requirements for the protective coating of thermoelectric branches are established.

Key words: sublimation, diffusion, volatility, layer with a reduced concentration of volatile component, limiting concentration of volatile component, distribution of volatile component in a layer with its reduced concentration, degradation time of thermoelectric leg.