

П.В. Горський

Типові механізми деградації термоелектричних матеріалів та шляхи зниження їх впливу на надійність термоелектричних модулів

*Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, ite.inst@cv.ua
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, 58012, Чернівці, Україна*

У огляді розглянуто ряд типових механізмів деградації термоелектричних матеріалів у процесі їх функціонування у складі термоелектричних генераторних модулів. Серед них дифузія та самодифузія у термоелектричних матеріалах та контактних структурах, втрата легуючих домішок термоелектричними матеріалами внаслідок сублімації, утворення інтерметалічних сполук у контактних структурах, накопичення структурних дефектів під впливом теплових та механічних навантажень, механічне руйнування термоелектричних гілок, контактних структур та інших елементів конструкції модулів, хімічна взаємодія складових термоелектричних матеріалів з іншими елементами конструкції модулів. Також розглянуто основні конструктивні та технологічні шляхи і методи зниження негативного впливу цих механізмів на надійність термоелектричних матеріалів і модулів

Ключові слова: дифузія, самодифузія, сублімація, контактні інтерметаліди, накопичення структурних дефектів, механічна міцність, хімічна взаємодія, конструктивно-технологічні шляхи і фактори підвищення надійності.

Стаття надійшла до редакції 22.12.2021 р.; прийнята до друку 12.07.2022 р.

Вступ

Надійність термоелектричних генераторних та охолоджувальних модулів є навіть більш важливим фактором, ніж їх споживчі показники. Значна увага до надійності термоелектричних генераторних та охолоджувальних модулів зумовлена застосуванням їх у складі таких виробів та об'єктів і в таких умовах, коли заміна модулів, які відмовили, є неможливою або істотно утрудненою. Це космічні апарати, військова техніка, деякі медичні прилади, зокрема кардіостимулятори, тощо. Це змушує розробників генераторних та охолоджувальних модулів вивчати і досліджувати механізми деградації термоелектричних матеріалів та модулів та вживати спеціальних конструктивно-технологічних заходів для зниження їх негативного впливу на надійність. До основних механізмів деградації термоелектричних матеріалів і модулів належать дифузія та самодифузія у термоелектричних матеріалах та контактних структурах, втрата легуючих домішок термоелектричними матеріалами внаслідок сублімації, утворення інтерметалічних сполук у контактних структурах, електроліз у твердій фазі, накопичення структурних дефектів під впливом теплових та механічних навантажень, механічне руйнування термоелектричних гілок, контактних структур та інших елементів конструкції модулів, хімічна взаємодія складових термоелектричних матеріалів з навколишнім середовищем або іншими елементами конструкції модулів.

Отже, метою даної статті є стислий огляд і аналіз основних механізмів деградації термоелектричних матеріалів і модулів та конструктивно-технологічних шляхів і методів зниження їх впливу на надійність модулів.

Отже, метою даної статті є стислий огляд і аналіз основних механізмів деградації термоелектричних матеріалів і модулів та конструктивно-технологічних шляхів і методів зниження їх впливу на надійність модулів.

I. Зміна характеристик термоелектричних матеріалів і модулів внаслідок сублімації летких легуючих домішок і складових та взаємодії матеріалу гілки з навколишнім середовищем

У багатьох напівпровідникових термоелектричних матеріалах легуючі домішки або й компоненти вихідних матеріалів володіють здатністю до сублімації [1, 2], особливо за високих температур. Сублімація створює певну недостачу атомів легуючої домішки. Внаслідок дифузії домішки з глибини кристалу підходять до поверхні випаровування і теж випаровуються. Внаслідок цього відбувається або зміна складу основного матеріалу, або його збіднення легуючою домішкою, що може не лише змінити термоелектричні характеристики матеріалу, а й інколи навіть тип його провідності. До таких компонент або домішок належать телур та селен у сплавах системи $Bi(Sb)-Te(Se)$, телуридах та селенідах свинцю та олова, галогени як легуючі домішки, кадмій у сплавах системи $Cd-Sb$, кремній у системі $Ge-Si$ тощо. Розглянемо даний механізм більш докладно.

Почнемо зі сплавів системи $Bi(Sb)-Te(Se)$. У праці [3] було встановлено, що стехіометричний Bi_2Te_3 завжди володіє провідністю p -типу і лише вміст телуру понад 63% ат.% дає провідність n -типу, що означає відносний надлишок телуру близько 5%. Саме цей надлишковий телур і може частково сублімувати, якщо термоелектричні гілки n -типу провідності функціонують у складі термоелектричних генераторних модулів. Стехіометричний телур в інтервалі застосування сплавів даної системи не сублімує, оскільки він міцно зв'язаний у шарах телуру. Для отримання гілок p -типу Bi_2Te_3 легують надлишком вісмуту, який не сублімує. Так само для отримання гілок n -типу телур частково заміщують селеном, так що частина телурових шарів у квінтетах заміщується селеновими шарами [2]. Таким чином отримуються, наприклад, матеріали n -типу складів $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$, $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$, $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$, $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,9}$. Але оскільки усі ці матеріали є низькотемпературними, то спеціальних покриттів бічної поверхні гілок з таких матеріалів саме з метою попередження сублімації не застосовують. Тим не паче полімерні покриття бічної поверхні таких гілок застосовуються, наприклад, з метою попередження пошкодження напівпровідникових термоелектричних матеріалів у процесі виготовлення термоелектричних модулів. Так, наприклад, у авторському свідоцтві на винахід [4] з метою покращення технології виготовлення термоелектричних батарей запропоновано на поверхні кожної гілки, які не піддаються обробці та з'єднанню безпосередньо після різання термоелектричного матеріалу на гілки, наносити захисне покриття, яке містить епоксидну смолу та каталізатор і відрізняється тим, що воно додатково містить полінафтол за такого співвідношення інгредієнтів у масових відсотках: епоксидна смола – 62,9, полінафтол – 35,2, їдкий калій – 1,9. З аналогічною метою у патенті [5] запропоновано вкривати бічну поверхню термоелектрич-

них гілок спеціальним електроосадуваним лакофарбним покриттям зі фторкаучуком, яке твердне за високої температури. У цьому випадку підвищення надійності термоелектричного модуля за рахунок: зменшення швидкості його термодеградації і підвищення стійкості до циклічних температурних впливів; збільшення стійкості напівпровідникових термоелектричних гілок до хімічних, термічних та механічних впливів під час виготовлення та експлуатації модулів; підвищення адгезії та еластичності полімерного покриття термоелектричних гілок та виключення його відшарування у режимі температурних циклів. Це досягається тим, що стрижні з термоелектричного матеріалу виготовляються методом гарячої екструзії, після чого провадиться підготовка бічної поверхні стрижнів і на неї методом катодного чи анодного осадження наносять лакофарбну водну композицію зі фторкаучуком з отриманням захисного полімерного покриття, далі проводять промивання стрижнів та їх термообробку з метою затверднення покриття, розрізають стрижні з метою отримання напівпровідникових термоелектричних гілок заданої довжини, після чого на торцеві поверхні термоелектричних гілок наносять антидифузійні шари так, щоб їх кромки дотикались до захисного покриття, але не перетинали його.

Інша ситуація, однак, має місце у середньотемпературних термоелектричних матеріалах, зокрема телуридах та селенідах свинцю та олова. Внаслідок більш високих температур їх застосування попередження сублімації з них телуру та селену, і, більше того, сублімації їх в цілому набуває принципового значення. Так, наприклад, в разі зміни температури телуриду свинцю від 780 до 960 К пружність його пари зростає від $9,8 \cdot 10^{-5}$ до $4,8 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. Це змушує вживати спеціальних заходів для попередження сублімації як таких термоелектричних матеріалів в цілому так і їх компонентів. Ще більш істотним є цей фактор для системи $Ge-Si$, яка експлуатується за більш високої температури. Слід зазначити, що найбільш сильно здатність напівпровідникових матеріалів до сублімації виявляється в разі знаходження їх у вакуумі. Компоненти, які сублімують, конденсуються на інших елементах конструкції термоелектричних модулів та перетворювачів енергії в цілому, які мають нижчу температуру, у тому числі на відкритих ділянках електричної ізоляції. Зокрема, у праці [6] зазначено, що під час стендових випробувань реактора-перетворювача установки «Ромашка» було виявлено істотне зменшення опору ізоляції за рахунок підвищення поверхневої провідності. Відновити ізоляцію значною мірою вдалося напуском у розігріту камеру на нетривалий час повітря, кисень якого окислив конденсат і зменшив поверхневу провідність електроізоляційних вузлів. А у процесі стендових ресурсних випробувань термоелектричних батарей зі сплаву кремній-германій РІТЕГ «Оріон» у перепаді температур $\sim 440^\circ\text{C}$ (з підтримкою температури гарячих сплавів не вище 1000°C за середньої близько 970°C) після 11407 годин у результаті взаємодії з парами сплаву вийшов з ладу молібденовий нагрівач. Після установки нового нагрівача і заміни всіх термопар випробування було продовжено. Виявилось, що опір у сталому режимі зростає майже лінійно приблизно на 1% за 1000 годин. Зростання

термоЕРС якщо і має місце, то воно на порядок менше, ніж зростання опору. Як захист від сублімації зазвичай використовуються склоподібні емалі, зокрема для захисту віток зі сплавів *p*-типу на основі телуриду германію застосовується покриття з боросилікатного скла. Незважаючи на те, що тиск насиченої пари телуриду свинцю на два порядки менший, ніж телуриду германію, вітки термоелемента *n*-типу також покриваються боросилікатною емаллю.

Аналіз причин виходу з ладу термоелектричних батарей РІТЕГ, що містять вітки термоелементів з телуриду свинцю і сплаву на основі телуриду германію, показав, що причиною є руйнування срібних чи мідних комутаційних шин. Руйнування шин було викликано взаємодією з парами телуру, що сублімує з віток *p*-типу на основі телуриду германію через дефекти емалевого покриття, виявлені поблизу комутаційних шин, що вийшли з ладу. Порушення емалевого покриття може відбуватися під дією термічних напруг. Чималу роль у їх появі відіграють адсорбовані термоелектричним матеріалом молекули кисню, води і вуглекислого газу. Щоб запобігти згубній дії дефектів емалевого покриття, на нього наносять додаткові шари емалі, у тому числі кремнійорганічні. Ефективною виявляється й міжелементна порувата теплоізоляція, що перешкоджає проходженню парів елементів, які сублімують, до комутаційних шин і відкритих ділянок електричної ізоляції.

Зі сплаву кремній-германій за високих температур сублімують насамперед легуюча домішка фосфору і кремній, що, конденсуючись, знижують опір електричної ізоляції. Присутність кисню, адсорбованого чи наявного в навколишньому середовищі, прискорює процес сублімації. У процесі окислення сплаву утворюються легкі молекули монооксидів кремнію та германію (*Si*, *Ge*) [6, 7]. Монооксиди в конденсаті розпадаються ($2SiO \rightarrow Si_2 + O_2$), формуючи електропровідний шар. За високих температур можливий і зворотний процес, тому антисублімаційне покриття зі скла на сплаві кремній-германій недовговічне. У результаті взаємодії двоокису з кремнієм і германієм під покриттям підвищується тиск монооксидів, які сублімують, що сприяє руйнуванню і відшаруванню скляного покриття.

Як антисублімаційний захист сплаву кремній-германій використовується нітрид кремнію (Si_3N_4). Як і в будь-якому покритті, у ньому можливі дефекти у вигляді тріщин і пор. У зв'язку з цим його послідовно наносять у вигляді тонких шарів, нарощуючи до оптимальної товщини близько 1 мкм. За наявності такого покриття на кремнії втрати його ваги скорочуються на порядок. Термін служби покриття залежить від середовища і домішок у матеріалі. Адсорбований у матеріалі кисень і волога взаємодіють з компонентами матеріалу, підвищуючи тиск сублімуючих елементів під покриттям і руйнуючи його. Руйнівню діє на покриття і домішка в навколишньому середовищі окису вуглецю (*CO*).

У праці [8] повідомлялось про успішне покриття керамікою термоелектричних гілок з силіциду марганцю. Досліджувався вплив складу склокераміки на зміну термоелектричних властивостей покритих мате-

ріалів у порівнянні з непокритими у процесі термоциклювання між кімнатною температурою і температурою 600°C. Склад склокераміки у масових відсотках такий: SiO_2 – 66,3, Al_2O_3 – 1,8, Li_2O – 2,3, Na_2O – 2,7, K_2O – 9,8, B_2O_3 – 1,2, BaO – 15,9. Покриття готувалось шляхом змішування порошку зазначеної склокераміки з етанолом. Провадилось 10 циклів між кімнатною температурою і температурою 600°C за швидкості нагріву (охолодження) 1000 град/год з інтервалом 1 год. Показано, що термоелектричні характеристики покритого матеріалу після термоциклювання практично дорівнюють характеристикам вихідного непокритого матеріалу, у той час, як за відсутності покриття характеристики матеріалу істотно знижуються.

Відомий також патент [9], суть якого полягає у покритті частини поверхні гілки на основі скутерудиту металеву фольгою з метою попередження сублімації з термоелектричного матеріалу, яка, як вважається, може призвести до падіння потужності та ККД термоелектричного генератора з такими гілками.

Придушує сублімаційні явища деградації також створення навколишнього середовища з чистих інертних газів, і тим краще, чим вищий їх тиск.

II. Дифузія основних компонент та легуючих домішок у матеріалах термоелектричних гілок

На деградацію параметрів термоелектричних матеріалів і модулів істотний вплив справляє дифузія легуючих домішок та основних компонент напівпровідникових матеріалів термоелектричних гілок. Найбільш істотним фактором, який впливає на даний механізм деградації термоелектричних матеріалів і модулів є температура та її градієнт, оскільки температурна залежність коефіцієнтів дифузії як легуючих домішок так і основних компонент напівпровідникових матеріалів термоелектричних гілок підлягає законам Ареніуса, з якого випливає істотне зростання коефіцієнтів дифузії при підвищенні температури. При цьому на характер зміни параметрів термоелектричних матеріалів істотну роль може справляти анізотропія коефіцієнта дифузії, яка має місце, зокрема у монокристалах телуриду вісмуту та сплавів на його основі, які мають шарувату структуру, складену з гексагональних шарів. Так дослідження, виконані автором праці [10] засвідчили, що для таких домішок у телуриді вісмуту, як мідь, золото і кадмій істотна анізотропія притаманна як передекспоненціальному множникові, так і енергії активації дифузії, а для срібла передекспоненціальні множники у напрямках паралельно та перпендикулярно до шарів майже не відрізняються, а енергії активації відрізняються приблизно у 2,5 рази. Таблиця 1 дає приблизне уявлення про те, на яку глибину могли б дифундувати певні домішки у телурид вісмуту протягом 20 років, якби ця глибина не обмежувалась, припустимо, довжиною термоелектричних гілок у реальному модулі.

З цієї таблиці ми бачимо, що такі домішки як мідь, золото, срібло і кадмій за цей час і навіть раніше здатні

Глибина проникнення деяких домішок у телурид вісмуту протягом 20 років.

Домішка	Глибина дифузії паралельно шарам за 300К, мм	Глибина дифузії паралельно шарам за 500К, мм	Глибина дифузії перпендикулярно до шарів за 300К, мм	Глибина дифузії перпендикулярно до шарів за 500К, мм
Cu	$2,325 \cdot 10^3$	$9,347 \cdot 10^3$	0,287	69,433
Ag	21,114	542,57	$1,097 \cdot 10^{-5}$	0,093
Au	$1,04 \cdot 10^3$	$4,18 \cdot 10^3$	0,653	45,839
Cd	9,783	399,712	$1,181 \cdot 10^{-8}$	0,013
Te			$1,302 \cdot 10^{-13}$	$6,846 \cdot 10^{-6}$

проникнути на всю довжину термоелектричної гілки. Таким чином, необхідно застосовувати спеціальні антидифузійні шари при створенні контактних структур, на чому ми зупинимось нижче.

Було знайдено такі закономірності дифузії зазначених у таблиці домішок у монокристалах Bi_2Te_3 :

а) різка анізотропія коефіцієнта дифузії, яка зростає зі зниженням температури;

б) аномально високий коефіцієнт дифузії у напрямку площин спайності (шарів), особливо для міді і золота, який за 500°C досягав близько $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$;

в) аномально низькі енергії активації дифузії у напрямку площин спайності (шарів), особливо для міді і золота (близько 0,18 eV);

г) відсутність кореляції між швидкістю дифузії (енергією активації) та величиною іона, що дифундує: мідь дифундує з такою самою швидкістю, як і золото, хоч їх іонні радіуси відрізняються майже у півтора рази, складаючи, відповідно, 0,096 та 0,137 нм. З іншого боку радіуси іонів кадмію і срібла, складаючи відповідно 0,097 та 0,126 нм, розрізняються менше, а їх дифузійні параметри розрізняються між собою більш істотно;

д) розподіл домішок за глибиною дифузійної зони як у площині шарів, так і перпендикулярно до них описується законом Фіка.

Виняток складав йод. Виявилось, що його розподіл систематично відхиляється від теоретичної залежності у бік більших концентрацій. Було висловлено припущення про обумовленість зазначеного відхилення залежністю коефіцієнта дифузії йоду від концентрації. Підґрунтям для такого припущення слугувала висока розчинність йоду у телуриді вісмуту аж до утворення потрійної сполуки $BiTeI$, яка є структурно ізоморфною до Bi_2Te_3 . Концентраційна залежність коефіцієнта дифузії йоду у Bi_2Te_3 розраховувалась так званним методом Матано. Розрахунок показав, що коефіцієнт дифузії йоду на переважній частині глибини дифузійного проникнення є обернено пропорційним до квадрату концентрації йоду.

Анізотропний характер дифузії було пояснено особливостями шаруватої структури Bi_2Te_3 та так званним гетеродесмічним характером зв'язку між атомами Bi і Te .

Велика швидкість та низька енергія активації дифузії вздовж площин спайності (площин шарів) зумовлені значними віддалами між шарами і слабким зв'язком між квінтетами атомів вісмуту та телуру ($Te_{II} - Bi - Te_I - Bi - Te_{II}$), а також високою однорідністю потенціального поля атомів кристалічної ґратки у

цьому напрямку.

З іншого боку у матеріал можуть проникати також компоненти припою, які також здатні небажаним чином змінювати термоелектричні характеристики напівпровідникових матеріалів термоелектричних гілок. Це важливо для термоелектричних охолоджувачів, у яких комутація, принаймні з холодного боку, робиться без антидифузійного шару. Тому, наприклад, у праці [9] було досліджено коефіцієнти дифузії срібла і сурми у твердих розчинах $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ та $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$. Встановлено, що відповідні коефіцієнти дифузії в інтервалі температур 100 – 500°C підлягають таким залежностям:

$$D_{Sb \rightarrow Bi_2Te_3 \rightarrow Sb_2Te_3} = 2.5 \cdot 10^{-7} \exp(-0.51/kT), \quad (1)$$

$$D_{Ag \rightarrow Bi_2Te_3 \rightarrow Bi_2Se_3} = 3.9 \cdot 10^{-4} \exp(-0.36/kT). \quad (2)$$

У формулах (1) і (2) числові значення передекспоненціальних множників дано у $\text{см}^2/\text{с}$, а числові значення енергій активації – у eV. Порівняно низькі значення енергії активації дифузії було пояснено міжкристалітним характером дифузії, оскільки досліди виконувались на полікристалічних зразках. Також було виявлено і досліджено редифузію (вихід на поверхню) срібла у твердому розчині $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$. У процесі досліджень було встановлено, що причиною редифузії є окиснення сплаву $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ і перерозподіл домішкових іонів між об'ємом речовини та оксидною плівкою. В інертному або відновлюваному середовищі (аргон, вакуум, водень) процес редифузії послаблюється.

З точки зору математичного опису такої фізичної моделі процесу редифузії задача про перерозподіл домішки між об'ємом речовини та оксидною плівкою на поверхні у першому наближенні зводиться до задачі про дифузію з напівобмеженого тіла з межею, яка переміщується за наявності повного зв'язування на цій межі тих часток, які дифундують. У такому разі розподіл концентрації срібла N за глибиною описується рівнянням:

$$N(x,t) = \frac{N_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(-\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (3)$$

де N_0 – початкова концентрація срібла, рівномірно розподіленого по об'єму зразка, v – середня швидкість руху зв'язуючої межі, x – глибина, t – час, D – кое-

фіцієнт дифузії легуючої домішки. При цьому для срібла у відпалених на повітрі зразках Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 величина зазначеного коефіцієнта дифузії за $300^{\circ}C$ складає $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Також було встановлено, що попереднє легування твердих розчинів Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 йодом істотно знижує редифузію. Було зроблено припущення, що йод накладає додатковий зв'язок на іони срібла, перешкоджаючи їх виходу на поверхню. Цю особливість йоду як легуючої домішки було запропоновано використати для підвищення стабільності твердих розчинів на основі Bi_2Te_3 , легуваних металами підгрупи міді.

Вважається, що дифузія домішок у площині шарів відбувається істотно швидше, ніж у перпендикулярному напрямку тому, що іон, який дифундує, взаємодіє з потенціальним полем кристалічної ґратки. На цей процес впливає не лише кулонівська енергія притягання або відштовхування, але й енергія відштовхування, зумовлена перекриттям електронних оболонок атомів, які зближуються та енергія поляризації зарядженого іона оточуючими диполями. Рух іона у напрямку, перпендикулярному до шарів, відбувається у неоднорідному потенціальному полі. При цьому найбільша глибина потенціальної ями, і, отже, найстійкіше положення іона, має місце у міжвузлі $Bi-Te_{II}$ (на краю квінтету). Такий результат зумовлений найбільшою асиметрією сил, які діють на домішковий іон у цьому міжвузлі з боку оточуючих атомів. Дослідження дифузії, наприклад, золота у кристалах на основі телуриду вісмуту, засвідчило, що при охолодженні зразків після дифузійного відпалу відбувається інтенсивний розпад твердого розчину золота у телурид вісмуту (випадіння преципітату). У місцях виділення преципітату електронографічним аналізом виявлено великі скупчення дислокацій. Отже, явище преципітації також здатне істотно змінювати термоелектричні характеристики кристалів. Окрім того преципітація веде до виникнення істотних пластичних напружень, які викликають утворення нових дислокацій, їх скупчення у місцях виділення преципітату та прискорення процесу дифузії. Таким чином преципітація істотно впливає на механічні характеристики кристалів і на швидкість зміни їх термоелектричних характеристик внаслідок дифузійних процесів.

Характерним прикладом нестабільності термоелектричного матеріалу є сильно легований сплав кремній-германій, витримка якого за різних температур призводить до зміни концентрації носіїв струму і відповідної зміни пов'язаних з нею інших властивостей. Це явище, що зветься преципітацією, продовжують вивчати для різних складів. Зокрема, дослідження преципітації в термоелектричному матеріалі $Si_{0,68}Ge_{0,32}$ p - і n -типу, легуваному відповідно бором і фосфором, як і матеріалів інших складів, проводилося за зміною концентрації носіїв струму, коефіцієнта термоЕРС і питомого електричного опору для кімнатної температури після ізотермічного відпалу за різних температур тривалістю до 5 000 годин. Максимальне зростання опору за рахунок преципітації в матеріалі n -типу спостерігалось за температури $450^{\circ}C$, а за температури вище $800^{\circ}C$ опір знижується відносно вихідного значення. У матеріалі p -типу спостерігалось лише зростання електричного опору за температур, вищих

$700^{\circ}C$ з максимумом за температури близько $850^{\circ}C$. У матеріалах p - та n -типу, що витримувались в градієнті температур, процеси преципітації протікали по різному, в результаті чого після витримки термоелектричних гілок у перепаді температур $400^{\circ}C$ для них отримався різний розподіл питомого опору по довжині гілки. А саме, у матеріалі p -типу найвищий питомий опір спостерігався поблизу гарячого спаю, а для n -типу – поблизу холодного спаю.

За експериментальними даними для деяких, застосовуваних у реальних виробках, складів було встановлено залежність швидкості деградації від вмісту у сплаві германію. Ця залежність, визначалась на зразках сплаву кремній-германій n -типу з різним вмістом германію, що пройшли ресурсні випробування тривалістю до одного року, за зміною їх термоелектричної ефективності протягом часу відпалу в перепаді температур 500 - 1000 К, у тому числі за значеннями термоелектричної ефективності, прогнозованими на довший термін. Після відпалів впродовж приблизно року параметр термоелектричної ефективності зразків досяг одного значення. Ці дані вказують на те, що для перетворювачів із тривалим терміном служби недоцільно використовувати багаті германієм сплави. Це підтверджує висловлену у працях [11,12] думку, що оптимальним за термоелектричною ефективністю, технологічністю і стабільністю є сплав $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, що використовується в РІТЕГ, які експлуатуються у космосі. Зміна складу сплаву, технології й умов роботи термоелектричного матеріалу в перепаді температур може внести корективи у зміну властивостей за рахунок преципітації. Зокрема, дослідження зразків сплаву кремній-германій, що відпалювалися за різних температур в умовах реакторного опромінення, свідчать про прискорення процесів преципітації. У легуваних фосфором пресованих зразках сплаву $Si_{0,92}Ge_{0,08}$, отриманих з використанням механоактивації, досягнута максимальна концентрація електронів знаходиться в межах $(2,84 \div 3,26) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ і знижується до значень близько $1,0 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ після 24 годин відпалу за температури 700 К за рахунок переходу частини атомів фосфору в неактивний стан. Вочевидь, у зразках сплаву кремній-германій, легуваних одночасно фосфором і галієм, висока концентрація електронів встановлюється завдяки використанню технології механоактивації. Якщо в процесі високотемпературного відпалу дрібнозернистих зразків легуваного твердого розчину кремній-германій, крім небажаного процесу вторинної рекристалізації, відбуваються позитивні процеси, пов'язані з гомогенізацією матеріалу і збільшенням у ньому концентрації активного фосфору, то відпал за низьких температур викликає тільки перехід фосфору в неактивний стан. Наприклад, у зразках $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, що містять 3 мол. % Ga , у яких після гарячого пресування оптимальна концентрація електронів установа на 8-годинним відпалом за температури 1500 К, у процесі відпалу за 873 К, 723 К й навіть 525 К концентрація електронів монотонно знижувалася до значень, набагато нижчих ніж оптимальне [13]. У зразках $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ з добавкою 2 мол. % Ga питомий опір й коефіцієнт термоЕРС неперервно росли упродовж 4000 годин відпалу за 973 К, а в разі 1273 К ріст цих параметрів спостері-

гався тільки в перші 600 годин відпалу, а потім змінився зниженням [14]. Стабільність матеріалу на основі твердого розчину кремній-германій з добавкою фосфіду галію протягом тривалішого терміну можна оцінити, порівнявши характер зміни питомого електричного опору залежно від температури тривалого ізотермічного відпалу з аналогічними залежностями для «стандартного», легованого тільки фосфором, матеріалу [15,16].

Термоелектричні матеріали на основі твердого розчину кремній-германій призначені для стабільної роботи в області високих температур. Для космічних генераторів перепад температур 1273÷873 К найперспективніший [12]. Зміни концентрації носіїв струму в процесі витримки матеріалів у робочому перепаді температур для телуридів сурми, вісмуту й свинцю не помічено. Виняток – тверді розчини на основі телуриду германію, що можуть розпадатися за температур, нижчих температури поліморфного перетворення цього матеріалу (600÷650 К). Зокрема, для легованих міддю сплавів, що випробовувалися у перепаді температур, було встановлено концентрування міді в області температури ~600 К. Слід зазначити, що цей перерозподіл міді не призводить до істотної зміни параметрів, що встановилися у перші години роботи матеріалу в робочому перепаді температур, і до зниження його термоелектричної ефективності за подальшої витримки.

Термоелектричні матеріали, використовувані для перетворення тепла радіаційних джерел, якоюсь мірою піддавалися радіаційному випромінюванню. Відомо, що α -випромінювання легко екранується, а дія β - і γ -випромінювання мало впливає на матеріал порівняно з впливом температури, тому зміни властивостей термоелектричних матеріалів під їх впливом не виявлено. Вплив на матеріал мають нейтрони ядерних реакторів, що викликають ядерні реакції й утворення в результаті каскаду зіткнень радіаційних дефектів, що можуть, взаємодіючи з атомами легуючих домішок, переводити їх у неактивний стан. Виявлено це явище на легованому сплаві кремній-германій у процесі розробки та випробувань реактора-перетворювача установки «Ромашка». Концентрація носіїв струму в легованих сплавах кремній-германій у разі збільшення дози нейтронного опромінення знижувалася, а питомий електричний опір й коефіцієнт термоЕРС збільшувались навіть в області невисоких температур, де процес преципітації у випадку відсутності опромінення практично не відбувається. За підвищених температур відбувається відпал радіаційних дефектів, й експериментально встановлено, що реакторне опромінення сплаву кремній-германій за температур, вищих 820 К не призводить до зміни термоелектричних параметрів за рахунок появи радіаційних дефектів

III. Механізми деградації контактних структур

Комутація гілок термоелемента зазвичай складається з електропровідних комутаційних шин і набору шарів різномірних матеріалів, що вводяться для узо-

дження термоелектричного матеріалу з комутаційними шинами, а іноді утворених у процесі витримки контактів за підвищених температур. Електричний і тепловий опір комутації складається з параметрів комутаційних шин, усіх наявних у контактні шарів і переходів між ними. Контактний опір визначає втрати термоелектричної добротності, що оцінюються за параметром термоелектричної добротності матеріалу в складі перетворювача Z' . Зв'язок цього параметра з параметром добротності самого матеріалу Z визначається формулою:

$$Z' = \frac{Z}{1 + \rho_c / \rho_M l_M}. \quad (4)$$

де ρ_c – питомий електричний контактний опір, ρ_M – питомий опір термоелектричного матеріалу, l_M – довжина термоелектричної гілки.

Отже, деградація термоелектричного пристрою в цілому може бути істотно обумовленою деградацією контактної структури, яка веде до істотного збільшення питомого контактного опору, або й до повного руйнування структури. Контактні структури можуть створюватись як без антидифузійних шарів так і з ними. Електричний контактний опір складається з двох основних частин: бар'єрної та об'ємної. Бар'єрна частина зумовлена потенціальним бар'єром на межі поділу термоелектричний матеріал – метал. Величина цієї частини опору залежить від температурного режиму роботи термоелемента, який і визначає домінуючий режим проходження струму через контакт. Якщо температура низька, то переважає суто тунельний механізм. Якщо ж температура висока, то переважає емісійний механізм. Але реальний режим роботи термоелементів на основі низькотемпературних матеріалів такий, що внесок у повний електричний контактний опір дають обидва механізми. Таку ситуацію детально розглянуто у праці [17]. У ній, зокрема, визначено бар'єрну складову електричного контактного опору на межі нікелевого антидифузійного шару з матеріалами $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ n - типу та $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ p - типу. Встановлено, що ця складова спадає з температурою, змінюючись у інтервалі від 200 до 300 К в межах від $2 \cdot 10^{-7}$ до $2,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·см². Ця складова різко зменшується, якщо здійснити підлегування приконтактної області з метою істотного збільшення концентрації носіїв заряду відповідного типу у ній. З іншого боку збільшення контактного опору може бути навпаки, зумовленим зменшенням концентрації носіїв заряду у приконтактній області та збільшенням величини потенціального бар'єру внаслідок тривалого впливу високої температури, який може призвести до перерозподілу легуючої домішки як в об'ємі термоелектричної гілки так і у приконтактній області. Добрі результати з точки зору зниження початкового значення контактного опору, і, отже, зниження негативного впливу його деградації на вихідні параметри термоелектричних модулів може дати створення надграткової структури у приконтактній області, оскільки така структура має істотно нижчий потенціальний бар'єр на межі з металом. Таким чином можна понизити бар'єрну складову електричного контактного опору до так званої межі

детектування, яка складає 10^{-9} Ом·см². В якості легуючих домішок можна використати, наприклад, йод або срібло [18,19]. Можливості зниження бар'єрної складової електричного контактного опору розглянуто також у працях [20,21].

Розглянемо тепер об'ємну складову контактного опору. Вона зумовлена суто омичним опором перехідного шару між металом і термоелектричним матеріалом. В разі відсутності антидифузійного шару цей перехідний шар зумовлюється двома факторами – шорсткістю поверхні напівпровідника і дифузійним проникненням компонент контактного сплаву (припою) у напівпровідник з утворенням певних сполук [22]. В останньому випадку об'ємна складова електричного контактного опору визначається добутком товщини шару утвореної сполуки на її питомий опір. Інша ситуація реалізується за наявності антидифузійного шару. В цьому випадку об'ємна складова електричного контактного опору може визначатись як дифузійною матеріалу антидифузійного шару, наприклад нікелю, у термоелектричний матеріал, так і дифузійною однієї з компонент термоелектричного матеріалу, наприклад телуру з $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ або селену з $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ у нікель з утворенням інтерметалідів, а також шорсткістю поверхні напівпровідника. Вплив дифузії нікелю у термоелектричний матеріал на електричний контактний опір розглядався для двох випадків: стаціонарної дифузії з джерела сталої інтенсивності [17,23-25] та нестационарної дифузії, у тому числі з утворенням інтерметалідів [26]. Перший випадок реалізується, наприклад, при створенні антидифузійних шарів шляхом наплення [27], другий реалізується безпосередньо у процесі функціонування термоелектричних модулів. Так, у праці [17] показано, що при зміні товщини перехідного шару в інтервалі 20-150 мкм об'ємна складова електричного контактного опору в інтервалі температур 200 – 300 К змінюється від 10^{-7} до

$2,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² у випадку $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ та від 10^{-7} до $2,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² у випадку $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$. Внаслідок цього величина загального електричного контактного опору змінюється від $4 \cdot 10^{-7}$ до $2,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² у випадку $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ та від 10^{-7} до $2,4 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² у випадку $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$. Більш детально, а саме за довільної інтенсивності джерела надходження металу, об'ємну складову контактного опору розглянуто у працях [21-23]. Зазначений розгляд виконувався у рамках теорії композитів. Неодмінною умовою її застосовності є припущення про те, що всі складові (у даному випадку це термоелектричний матеріал і нікель) при входженні до складу композиту зберігають притаманні їм термоелектричні характеристики включно з їх температурними залежностями. Розглядався також вплив контактного опору на ККД термопарного термоелемента у режимі генерування електричної енергії. Було показано, що якщо перехідний контактний шар не містить кластерів, то в інтервалі температур 200 – 400 К та товщин перехідних контактних шарів електричний контактний опір змінюється від $1,8 \cdot 10^{-7}$ до $4,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², тепловий контактний опір змінюється від 0,02 до 0,34 К·см²/Вт. Зростання інтенсивності надходження металу у ТЕМ знижує електричний і тепловий контактні опори. За наявності кластерів у тому ж інтервалі

температур та товщин перехідних контактних шарів електричний контактний опір змінюється від $7 \cdot 10^{-7}$ до майже $2 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², а тепловий контактний опір змінюється від 0,05 до 0,95 К·см²/Вт. Таким чином, наявність кластерів у перехідному контактному шарі істотно збільшує електричний та тепловий контактні опори. З такої точки зору вирівнювання концентрації частинок металу у перехідному шарі мало б істотно знижувати величину електричного та теплового контактних опорів, і, отже, істотно сповільнювати деградацію контактних структур у процесі функціонування термоелектричних модулів. Але дослідження, виконані, зокрема, у праці [28] та ряді інших праць, показали, що насправді, наприклад, у процесі витримки контактних структур з нікелевими антидифузійними шарами за підвищеної температури їх деградація відбувається не так внаслідок дифузії нікелю у термоелектричний матеріал, як внаслідок дифузії телуру або селену, в залежності від типу провідності термоелектричної гілки, у термоелектричний матеріал з утворенням телуридів або селенідів нікелю, або й більш складних сполук. При цьому деградація пов'язана з ростом шарів цих сполук у часі. Спрощено у рамках теорії композитів цю ситуацію було розглянуто у праці [26]. З отриманих результатів випливає, що за наявності шару інтерметалідів товщиною 20 мкм електричний контактний опір в інтервалі температур від 200 до 400 К змінюється від $1,1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см², тепловий – від 0,09 до 0,155 К·см²/Вт. Якщо ж товщина шару інтерметаліду дорівнює 150 мкм, то електричний контактний опір змінюватиметься у межах від $8,25 \cdot 10^{-6}$ до $2,48 \cdot 10^{-5}$ Ом·см². Отже, ріст шару інтерметаліду на межі поділу термоелектричний матеріал – метал у процесі функціонування термоелектричних модулів може бути істотним чинником їх деградації. Зокрема, у праці [29] показано, що при витримці контактної пари Ni/(Bi_{0,25}Sb_{0,75})Te₃, в якій початкова товщина шару нікелю складала 70 мкм, за температури 250°C протягом 750 год перехідний контактний шар телуриду нікелю досягав 110 мкм. При цьому електронографічне дослідження фіксувало наявність пор і тріщин у цьому шарі, що безумовно вказувало на початок процесу руйнування контакту. Аналогічна дифузійна поруваність і навіть поява тріщин спостерігалась шляхом прямих електронно-мікроскопічних досліджень і у шарах сполук, утворених на межі поділу нікелю з матеріалами $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ та $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ [30].

Однак величину об'ємних складових електричного та теплового контактних опорів можна істотно знизити, якщо максимально наблизити питомий опір напівпровідника у приконтактній області до питомого опору металу. А це можна зробити шляхом створення у приконтактній області надграткового гетероконтактного шару, зонний спектр якого описується моделлю Фіваза. Така можливість зумовлена тим, що обмеження неупорядкованого руху вільних носіїв заряду у напрямку, перпендикулярному до площини шарів термоелектричного матеріалу здатне ефективно блокувати їх розсіювання, що і веде до різкого зниження питомого опору термоелектричного матеріалу у площині шарів. А в такому разі вплив конкретного розташування металевих часток у перехідному шарі, а, отже і

наявності кластерів на електричний та тепловий контактні опори істотно нівелюється. Але позитивний вплив непараболічності зонного спектру термоелектричного матеріалу, описуваної моделлю Фіваза, на електричний та тепловий контактні опори виявляється тим краще, чим більшим є ступінь цієї непараболічності, який характеризується відношенням енергії Фермі ідеального двовимірного газу з параболічним зонним спектром до ширини вузької мінізони, яка визначає рух вільних носіїв заряду у напрямку, перпендикулярному до шарів. В цьому випадку, як показано у працях [31,32] за товщини перехідного шару рівної 20 мкм електричний контактний опір в інтервалі температур від 200 до 400 К змінюється від $8 \cdot 10^{-9}$ до $3,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·см². За товщини перехідного шару, рівної 150 мкм контактний опір змінюється від $6 \cdot 10^{-8}$ до $2,8 \cdot 10^{-7}$ Ом·см². А це зниження також повинно б сприяти зменшенню впливу процесів деградації контактних структур на параметри термоелементів та термоелектричних модулів.

У праці [6] наведено результати дослідження температурної та часової залежностей електричного опору контактів вольфраму з термоелектричним сплавом кремній-германій *n*-типу з різним масовим вмістом германію. Встановлено, що зі зростанням вмісту германію температура залежність контактного опору стає більш різкою. Також встановлено, що, наприклад контактний опір пари $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ з вольфрамом зростає тим різкіше, чим вища температура витримки контактів. Зростання контактного опору деякою мірою пов'язане зі зменшенням у приконтактній області концентрації носіїв струму внаслідок дифузії і сублімації легкої домішки фосфору [33]. Крім того, у контакті сплаву кремній-германій з вольфрамом за підвищених температур спостерігається взаємодія кремнію з вольфрамом. У результаті на границі утворюється шар силіциду вольфраму, а суміжна область сплаву збагачується германієм і збільшується енергетичний бар'єр для електронів. Шар силіциду вольфраму виконує антидифузійну функцію, але реакція продовжується за рахунок проникнення атомів кремнію до вольфраму крізь цей шар. Слід відзначити, що швидкість дифузії кремнію крізь шар силіциду вольфраму істотно більша, ніж швидкість дифузії вольфраму в зворотному напрямку. У результаті в термоелектричному матеріалі поблизу контакту утворюється дифузійна поруваність, яка веде до збільшення контактного опору, і, врешті рещт, до повного руйнування контакту. Аналогічне утворення дифузійної поруваності спостерігається й у контакті сплаву кремній-германій *p*-типу з вольфрамом за підвищених температур [34].

Контактний опір в разі високотемпературного відпалу також може збільшуватись за рахунок появи дифузійної поруваності. Після відпалу за температури 1070 К впродовж ~375 годин контакт вольфраму зі сплавом кремній-германій руйнується. Тривалість роботи контакту залежить від температури експлуатації.

У разі використання як антидифузійного шару карбідів кремнію чи вольфраму термін служби контакту сплаву кремній-германій з вольфрамом для заданої температури збільшується за рахунок того, що швидкість дифузії кремнію і вольфраму в карбідах істотно менша ніж у силіцидах.

Слід зазначити, що у високотемпературних комутаційних переходах до сплаву кремній-германій, де використовуються графіт як електрод, а як антидифузійний шар – карбід кремнію або карбосиліцид титану, за температур, що перевищують температуру початку взаємодії кремнію з вуглецем, також можливе руйнування контакту внаслідок утворення дифузійної поруваності в графіті, оскільки швидкість дифузії вуглецю в карбідах вища, ніж швидкість зустрічної дифузії атомів кремнію

IV. Механічна деградація термоелектричних матеріалів і модулів

Механічна деградація термоелектричних матеріалів і модулів обумовлена двома основними чинниками: термічним розширенням матеріалів термоелектричних гілок, контактних матеріалів та інших матеріалів, з яких виготовлено термоелектричний модуль в цілому та зовнішніми механічними навантаженнями, яким піддається модуль у процесі експлуатації. До таких навантажень належать лінійні прискорення, вібрація і удари. Механічними навантаженнями супроводжується і циклічний температурний вплив, який створює деформації, а, отже, і відповідні їм механічні напруги змінного у часі знаку і величини. А динамічні напруги, як правило, істотно перевищують статичні [35]. Окрім того деформації та механічні напруги у нерівномірно нагрітих тілах є іншими, ніж у випадку їх рівномірного нагріву [36]. А це створює додаткові навантаження і механічні напруги в основному у термоелектричних гілках. Якщо усі перелічені напруги навіть не супроводжуються безпосереднім руйнуванням термоелектричних гілок та інших елементів конструкції модулів, викликані ними деформації ведуть до появи у термоелектричному матеріалі активних структурних дефектів, зокрема дислокацій [37], які можуть непередбачуваним чином змінити як характеристики цих матеріалів, так і швидкість їх деградації. Тому удосконалення конструкцій термоелектричних модулів з цієї точки зору ведеться такими основними шляхами як: узгодження коефіцієнтів лінійного розширення і пружних характеристик матеріалів, які безпосередньо контактують між собою і спеціальний підбір параметрів термоелектричних матеріалів; підвищення міцності термоелектричних матеріалів та адгезійної міцності контактних з'єднань; вибір такої геометрії модуля, яка б за даних вихідних характеристик модуля дозволяла мінімізувати механічні напруги у термоелектричних гілках; застосування демпфуючих пристроїв, які знижують механічне навантаження на елементи конструкції модуля.

Циклічна стійкість є фундаментальним експлуатаційним параметром як модулів охолодження так і генераторних модулів. Останнім часом увага дослідників зосереджена, зокрема на підвищених вимогах до циклічної стійкості у зв'язку зі створенням апаратури, де використовується багаторазове охолодження, а також позиційне регулювання температури. Результати численних випробувань показали, що звичайні однокаскадні модулі Пельтьє розмірами 40 × 40 × 4 мм при циклічних впливах температури в інтервалі 0÷100°C

руйнуються після декількох сотень циклів. З цього погляду підвищення циклічної стійкості термоелектричних модулів охолодження, та й генераторних модулів, безсумнівно є актуальним [38]. Тому виникає питання про шляхи підвищення цієї стійкості без істотних втрат вихідних параметрів модулів. З результатів досліджень пружних властивостей монокристалів Bi_2Te_3 , виконаних у працях [39-41] випливає, що легування їх ізовалентними домішками з метою зниження теплопровідності веде до зниження їх механічної міцності.

Аналогічно у праці [42] описано спосіб керування теплопровідністю наноструктурованого термоелектричного матеріалу з метою її зниження до такої межі, за якої ще можливо запобігти зниженню надійності термоелектричного генераторного модуля внаслідок термомеханічної деградації матеріалу. Зокрема, встановлено залежність між мінімальною висотою термоелектричної гілки і теплопровідністю матеріалу. Встановлено також граничну нижню межу теплопровідності матеріалу, за якої можна забезпечити надійність термоелектричного генераторного модуля. Причому для статичного режиму ця межа вища, ніж для динамічного. Встановлення нижньої межі теплопровідності на думку авторів даної праці дасть можливість створювати термоелектричні генераторні модулі, які б поєднували високу механічну міцність з високим коефіцієнтом корисної дії. Необхідність встановлення нижньої межі теплопровідності зумовлена тим, що за інших рівних умов деформації і механічні напруги у нерівномірно нагрітих тілах є істотно більшими ніж у рівномірно нагрітих. Тому обмеження нижньої межі теплопровідності еквівалентне зменшенню верхньої межі градієнта температури вздовж термоелектричних гілок за заданої теплової потужності, споживаної термоелектричним генераторним модулем.

Поряд з цим існують інші шляхи зниження механічних напруг у термоелектричних гілках та контактних структурах за рахунок обмеження градієнта температури або зниження його негативного впливу. Так, у патенті [43] запропоновано термічно сполучати сукупність термоелектричних гілок модуля тепловими трубами з метою формування спеціальної, так званої каскадної структури, яка здатна ефективно і в той же час надійно працювати за великих температурних градієнтів. За рахунок теплових труб ці градієнти дещо знижуються, внаслідок чого така каскадна структура виступає як своєрідний «ізолятор» від механічних напруг.

У патенті [44] запропоновано конструкцію термоелектричного джерела енергії для супутників, у якій зниження термічних напруг у термоелектричних гілках по їх довжині досягається за рахунок сполучення гарячої сторони зі спеціально вигнутими охолоджувачими трубами, а зниження цих напруг у перпендикулярних напрямках досягається за рахунок наявності вільного простору між гілками. За рахунок цього також досягається необхідна для космічних застосувань компактність пристрою.

У патенті [45] з метою компенсації негативного впливу градієнта температури на механічну міцність, і, отже, надійність термоелектричного охолоджувача, запропоновано керувати ним за допомогою сигналів трапецеївидної форми.

У праці [46] з метою зниження кількості відходів термоелектричного матеріалу при розрізанні монокристалічних зливків на гілки запропоновано вирощувати термоелектричні матеріали у контейнерах з плоскими щілинами методом Бріджмена, внаслідок чого монокристалічні зливки отримуються у вигляді плоских пластин визначеної товщини, а не циліндрів. З метою підвищення механічної міцності таких термоелектричних гілок спеціально вибирається швидкість кристалізації. Але при вирощуванні методом Бріджмена отримується більший розкид термоелектричних параметрів по довжині зливку, ніж при вирощуванні методом зонного плавлення.

У працях [47, 48] підкреслено важливість узгодження між собою певних параметрів термоелектричного матеріалу з метою досягнення необхідної механічної стійкості стабільності термоелектричних матеріалів і модулів. В якості критерію механічної стійкості вибрано так званий параметр термічного опору R_{Therm} . Цей параметр визначається так:

$$R_{Therm} = \frac{\sigma_{Tens} (1-\nu) \kappa}{\alpha_T E}, \quad (5)$$

де σ_{Tens} , ν , κ , α_T , E – відповідно міцність на розтяг, коефіцієнт Пуасона, теплопровідність, коефіцієнт лінійного термічного розширення та модуль Юнга термоелектричного матеріалу. Механічна стійкість вважається тим більшою, чим більшим є даний критерій. А це означає, що матеріал з меншою міцністю на розтяг повинен мати більшу теплопровідність. Тому, застосовуючи ті чи інші способи зниження граткової складової теплопровідності термоелектричного матеріалу необхідно враховувати їх вплив на міцність матеріалу. Високою міцністю, як відомо, володіють метали, але їх теплопровідність теж висока. Тому при розробці ефективних і в той же час надійних термоелектричних матеріалів, а, отже, і модулів, виникає необхідність вироблення певних компромісних конструктивно-технологічних рішень. Суперечність, закладена в умові (5), кладе певну межу підвищенню термоелектричної добротності та ефективності напівпровідникових матеріалів термоелектричних гілок. Враховуючи, що основним механізмом механічного руйнування термоелектричних матеріалів та контактних структур є їх поступове розтріскування, механічна міцність матеріалів визначається з використанням так званого критерію Грифітса, тобто таким чином:

$$\sigma_{Tens} = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{c}}, \quad (6)$$

де K_{Ic} , Y , c – відповідно міцність матеріалу, фактор форми тріщини і розмір тріщини за Грифітсом. Отже, завдання полягає у зменшенні розміру можливих тріщин.

У праці [49] наведено оптимізовані варіанти конструкції термоелектричного модуля, у якому мінімізовано механічні напруги у термоелектричних гілках без зниження вихідних параметрів і характеристик модуля. Це досягається за рахунок вибору оптимальної форми поперечного перерізу термоелектричних гілок

та оптимального їх розміщення у модулі.

У праці [50] для підвищення загальної міцності термоелектричного модуля запропоновано використовувати спеціальний каркас, елементи якого, будучи розташовані між гілками, обмежують їх переміщення та деформацію при дії навантажень, виконуючи одночасно функції захисного покриття. З метою мінімального шунтування гілок за тепловим потоком елементи каркасу виготовляються з полііміду

Висновки

1. Проаналізовано ряд механізмів деградації термоелектричних матеріалів і контактних структур, а саме: сублімацію летких легуючих домішок і компонентів, дифузійні механізми деградації термоелектричних матеріалів, механізми деградації контактних структур та механічну деградацію термоелектричних матеріалів та контактних структур.

2. За літературою встановлено, що сублімація летких легуючих домішок і компонентів найбільш інтенсивно відбувається у вакуумі, причому тим істотніше, чим вища температура. Найбільш розповсюдженим захистом від сублімації є заповнення вільного простору термоелектричних модулів інертним газом або повне чи часткове покриття бічної поверхні термоелектричних гілок матеріалом, що різко послаблює сублімацію, створюючи бар'єр для виходу летких домішок і компонентів з термоелектричних гілок. Такими матеріалами можуть слугувати полімери, склоемалі, боросилікатне скло, кераміка або металева фольга.

3. Основними механізмами дифузійної деградації термоелектричних матеріалів внаслідок дифузійних процесів є редифузія легуючих домішок, утворення преципітатів, а також утворення структурних дефектів, зокрема дислокації. Дифузійна деградація веде до непередбачуваної зміни термоелектричних характеристик матеріалів та зниження їх механічної міцності. Основним засобом запобігання редифузії є проведення процесів вирощування кристалів у вакуумі або інертному середовищі, спеціальний підбір швидкості вирощування а також обмеження виходу з кристалу летких домішок і компонентів.

4. Деградація контактних структур головним чином пов'язана з міжфазними реакціями на межі поділу контактного матеріалу або матеріалів з напівпровідниковими матеріалами термоелектричних гілок. Інтерметаліди, які утворюються в результаті цих реакцій, істотно збільшують питомий електричний опір контактів. Будучи крихкими, ці інтерметаліди з плином часу під дією градієнта температури набувають поруватої структури, більше того, стають здатними до

розтріскування. Це веде не лише до зростання електричних контактних опорів, а й до повного руйнування контактних структур. Якщо ж антидифузійного шару немає, то в разі створення контактів паянням компоненти припою можуть проникнути у термоелектричний матеріал, непередбаченим чином змінивши його термоелектричні властивості. Запобігти цьому можливо спеціальним вибором режимів попередньої обробки поверхні напівпровідника із забезпеченням оптимальної шорсткості його поверхні, створенням антидифузійного шару, нанесенням підшару, який сприяє збільшенню адгезії контактної структури з термоелектричним матеріалом та попереднім підлегуванням приконтантної області або створенням в ній надграткової гетероструктури, описуваної моделлю Фіваза з високим ступенем непараболічності зонного спектру.

5. Механічна деградація і руйнування термоелектричних матеріалів і модулів пов'язана з утворенням в них під дією прискорень, ударних навантажень, вібрації та циклічних температурних впливів структурних дефектів, як то дислокацій, пор, порожнин та тріщин, які ведуть до непередбачуваної зміни термоелектричних параметрів та характеристик матеріалів і контактних структур та їх руйнування. Наявність градієнта температури, який є необхідною умовою роботи термоелектричних пристроїв, створює особливі умови деформування термоелектричних гілок та інших елементів термоелектричних модулів, які не характерні для випадку рівномірного нагріву. Це примушує спеціальним чином узгоджувати між собою такі параметри як механічну міцність термоелектричного матеріалу, температурний коефіцієнт лінійного розширення, коефіцієнт Пуасона, модуль Юнга та теплопровідність. Це узгодження необхідне для обмеження шкідливого впливу великих градієнтів температури на міцність термоелектричних матеріалів і модулів. Зокрема важливим є забезпечення безпечної нижньої межі значення теплопровідності термоелектричного матеріалу, яке, забезпечуючи необхідні значення вихідних характеристик модуля, в той же час обмежувало температурні градієнти в ньому до значень, безпечних з точки зору механічної міцності. Іншими шляхами зниження швидкості механічної деградації термоелектричних матеріалів і модулів можуть бути спеціальний вибір геометрії термоелектричних гілок та способу розташування в модулі, застосування спеціальних каркасів, які б обмежували переміщення термоелектричних гілок під дією механічних та термічних навантажень, а також застосування демпфуючих пристроїв та пристроїв, які обмежують градієнти температури до безпечних значень.

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

- [1] Anatyshuk L.I. Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook. Kyiv: Naukova dumka [in Russian] (1979).
- [2] Anatyshuk L.I., Kondratenko V.M., Luste O.J., Khavruniak P.T. Effect of evaporation of a volatile component on the electrical properties of CdSb. Inorganic Materials, VIII (4), 653-658 (1972).
- [3] Satterwaite C., Ure R. Electrical and thermal properties of Bi₂Te₃. Phys.Rev, 108, 1164 (1957); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1164>.

- [4] Author's Certificate № 821871. 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] (1981).
- [5] Patent WO/2015/126272. V.I.Grishin, D.V.Kotlov. Method for manufacturing semiconductor legs for thermoelectric module and thermoelectric module (2015).
- [6] Sabo E.P. Mechanisms that determine the resource capabilities of thermoelectric converters. *J.Thermoelectricity*, 2, 59-70 (2006).
- [7] Markoliia A.I., Sudak N.M., Sabo E.P. Creation and improvement of modules of thermoelectric generator of space NPP. *Atomnaia energiiia- Atomic Energy*, 89(1), 74-77 [in Russian] (2000).
- [8] Salvo M., Smeacetto F., D'Isanto F. et al.. Glass-ceramic oxidation protection of higher manganese silicide thermoelectric. *Journal of European Ceramic Society* (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.007>
- [9] US patent No US 7480984 B1. J.S. Sakamoto, T. Caillat, J.-P. Fleurial, G.J. Snyder. Method of suppressing sublimation in advanced thermoelectric devices (2009).
- [10] Fedorovich N.A. Diffuziia primesei v termoelektricheskikh materialakh [Diffusion of impurities in thermoelectric materials]. Author's thesis of Cand.Sci (Phys.-Math.). Leningrad [in Russian] (1965).
- [11] Vining C.B. Silicon Germanium. In: *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*. D.M. Rowe (Ed.). Boca-Raton: CRC Press (1995).
- [12] Braun J. F. Application of silicon germanium thermoelectric devices for electrical power production in space. *Proc. of the XIV Intern. Conf. on Thermoelectrics* (St. Petersburg, Russia, 1995) (pp. 394-400) (1995).
- [13] Williams S.G.K., Rowe D.M., Min G. Effect of thermal annealing on the carrier concentration of n-type Silicon-Germanium-Gallium Phosphide. *Proc. XII International Conf. on Thermoelectrics* (Yokohama, Japan, 1993) (pp.181-183).
- [14] Fu L.W., Rowe D.M., Min G. Long term electrical power factor stability of high temperature annealed SiGe/GaP thermoelectric alloys. *Proc. XI International Conf. on Thermoelectrics* (Arlington, USA, 1992) (pp. 83-86) (1992).
- [15] Vining C., Fleurial J.P. Silicon Germanium – An overview of recent developments. *Proc. X International Conf. on Thermoelectrics* (Arlington, USA, 1991) pp. 1-14 (1991).
- [16] Tschetter M.J., Beaudry B.J. 25th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf. Reno NV, 2, 382-386 (1990).
- [17] Vikhor L.M., Anatyshuk L.I., Gorskyi P.V. Electrical resistance of metal contact to Bi₂Te₃ based thermoelectric legs. *J. Appl.Phys.* 126, 164503-1 – 164503-8 (2019); <https://doi.org/10.1063/15117183>.
- [18] Tailor P.J., Maddux J.R., Meissner G. et al. Controlled improvement in specific contact resistivity for thermoelectric materials by ion implantation. *Applied Physics Letters*, 103, 043902-1– 043902-4 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4816054>.
- [19] Kupka R.K., Anderson W.A. Minimal ohmic contact resistance limits to n-type semiconductors. *J. Appl. Phys.* 69(6) 3623-3632 (1991); <https://doi.org/10.1063/1.348509>.
- [20] Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Mitskaniuk N.V. Contact resistance due to potential barrier at thermoelectric material-metal boundary. *J. Thermoelectricity* 4, 74-88 (2019).
- [21] Anatyshuk L.I., Vikhor L.M. Limiting possibilities of reducing contact resistance thermoelectric material-metal". XVIII International Forum on Thermoelectricity. Abstracts (2020).
- [22] Aliieva T.D., Barkhalov B.Sh., Abdinov D.Sh. Structure and electrical properties of interfaces between crystals Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and Bi₂Te_{2.7}Se₃ with some alloys. *Inorganic Materials* 31(2), 194-198 (1995).
- [23] Gorskyi P.V. Estimation of the electrical and thermal contact resistances and thermoEMF of transient contact layer "thermoelectric material-metal" based on the theory of composites. *J.Thermoelectricity* 2, 5-12 (1918).
- [24] Gorskyi P.V., Mytskaniuk N.V. On the temperature dependences of thermoelectric characteristics of thermoelectric material-metal transient layer without regard to percolation effect. *J.Thermoelectricity* 2, 5-23 (2019).
- [25] Gorskyi P.V., Mytskaniuk N.V. On the temperature dependences of thermoelectric characteristics of thermoelectric material-metal transient layer with regard to percolation effect. *J.Thermoelectricity* 3, 5-22 (2019).
- [26] Gorskyi P.V. On the effect of intermetallics on the electrical and thermal contact resistances thermoelectric material-metal. *J.Thermoelectricity* 5, 26-35 (2019).
- [27] Kuznetsov G.D., Polystanskiy Y.G., Evseev V.A. The metallization of the thermoelement branches by ionic sputtering of the nickel and cobalt. *Proc. XIV International Conference on Thermoelectrics* (St. Petersburg, Russia, June 27-30, 1995) (pp.166-167) (1995).
- [28] Chuang C.-H., Lin Y.-C., Lin C.-W. Intermetallic reactions during the solid-liquid interdiffusion bonding of Bi₂Te_{2.55}Se_{0.45} thermoelectric materials with Cu electrodes using a Sn interlayer. *Metals* 6(92), 1-10 (2016); <https://doi.org/103390/met.6040092>.
- [29] Chen S.-W., Yang T.-R., Wu C.U. et al.. Interfacial reactions in the Ni/(Bi_{0.25}Sb_{0.75})Te₃ and Ni/Bi₂(Te_{0.9}Se_{0.1}) couples. *J. of Alloys and Compounds* 686, 847-853 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.207>.
- [30] Jing H., Li Ju, Xu L. et al.. Interfacial reaction and shear strength of SnAgCu/Ni/Bi₂Te₃-based TE materials during aging. *JMEPEG* 1-9 (2015); <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1809-2>.
- [31] Gorskyi P.V. Effect of nonparabolicity described by the Fivaz model on the electrical resistance of thermoelectric material-metal contact. *J.Thermoelectricity* 5, 5-16 (2019).
- [32] Gorskyi P.V. The effect of nonparabolicity described by Fivaz model on the electrical contact resistance thermoelectric material – metal. – In: XVII Freik international conference ICPTTFN-XVII. (Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2019). Abstract book. pp.46-47 (2019).

- [33] Barbakadze K.G., Vekua T.S., Krivoruchko S.P., Sabo E.P., Сабо Е.П., Shvangiradze R.R. Electrical resistance of interconnect transitions tungsten-silicon-germanium alloy (0-75 mas. % Ge). *Inorganic Materials* 39(12), 1422-1427 (2003).
- [34] Barbakadze K.G., Vekua T.S., Krivoruchko S.P., Sabo E.P., Shvangiradze R.R. Change of electrophysical properties of silicon-germanium alloy as a result of interaction with titanium disilicide. In: *Thermoelectrics and their applications*, pp.172-177 (2000).
- [35] Pysarenko H.S., Kvitka O.L., Umanskyi H.S. Resistance of materials. Kyiv: Vyshcha shkola [in Ukrainian] (2004).
- [36] Landau L.D., Lifshits E.M. Elasticity theory. Moscow: Nauka [in Russian] (1987).
- [37] Kittel Ch. Introduction into solid state physics. Moscow: Nauka [in Russian] (1978).
- [38] Anatyshuk L.I., Luste O.J. The effect of degradation on the service life properties of thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity* 5, 84-96 (2017).
- [39] Anatyshuk L.I., Luste O.J. Peculiarities of reliability theory using in thermoelectricity. *J. Thermoelectricity* 1, 63-69 (2001).
- [40] Anatyshuk L.I., Balazyuk V.N., Luste O.J., Malyshko V.V., Mikhalchenko V.P. About increase of thermoelectric cooling modules cyclic stability. *J. Thermoelectricity* 2003, 71-75 (2003).
- [41] Click P., Marlow R. Reliability and failure modes of thermoelectric heat pumps. *Proc. 2nd Intl. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion* (Arlington, Texas, USA, 1978) pp. 115-120 (1978).
- [42] Kim H.S., Wang T., Liu W., Ren Z. Engineering thermal conductivity for balancing between reliability and performance of bulk thermoelectric generators. *Advanced Functional Materials* 26, 3678-3686 (2016).
- [43] Patent of USA No 4011104. A. Basilius. Thermoelectric system (1977).
- [44] Patent of USA No 4802929. A. Shock. Compliant thermoelectric converter (1989).
- [45] Patent of USA No 6266962 B1. U.S.Ghoshal. Highly reliable thermoelectric cooling apparatus and method (2001).
- [46] Voronin A.I., Osipkov A.S., Gorbatovskaia T.A. Mechanical strength of thermoelement legs with different methods of their preparation. *Nano-i Mikrosistemnaya Tekhnika №2* (115), 17-21 [in Russian] (2010).
- [47] Wereszczak A.A., McCarty R., Thompson A., Sharp J. Thermoelectric mechanical reliability. 2012 Vehicle technologies annual merit review and peer evaluation meeting (Arlington VA., 15 May 2012) (2012).
- [48] Liu W., Jie Q., Kim H.S., Ren Z. Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: from materials to devices. Preprint of department of physics and Texas center for superconductivity (TcSUH) (University of Houston, Texas 77204, USA).
- [49] Karri N.K., Mo C. Reliable thermoelectric module design under opposing requirements from structural and thermoelectric considerations. *Journal of Electronic Materials* 1-10 (2017); <https://doi:10.1007/s11664-017-5934-6>.
- [50] Yan Yi. Vertical self-defined thermoelectric legs for use in thin-film micro thermo electric generators (μ -TEG). A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Electrical Engineering) in the University of Michigan (2019).

P.V. Gorskyi

Typical mechanisms of degradation of thermoelectric materials and ways to reduce their impact on the reliability of thermoelectric modules

*Institute of thermoelectricity NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky Street, Chernivtsi, 58029, Ukraine, ite.inst@cv.ua
Uriy Fed'kovich Chernivtsi national university, 2 Kotsubinsky, Street, Chernivtsi, 58012, Ukraine*

The review considers a number of typical mechanisms of degradation of thermoelectric materials in the process of their functioning as a part of thermoelectric generator modules. Among them are diffusion and self-diffusion in thermoelectric materials and contact structures, loss of dopants by thermoelectric materials due to sublimation, formation of intermetallic compounds in contact structures, accumulation of structural defects under the influence of thermal and mechanical loads, mechanical destruction of thermoelectric legs, contact structures and other structural members of modules, chemical interaction of thermoelectric materials with other structural members. The main design and technological ways and methods of reducing the negative impact of these mechanisms on the reliability of thermoelectric materials and modules are also considered.

Keywords: diffusion, self-diffusion, sublimation, contact intermetallic compounds, accumulation of structural defects, mechanical strength, chemical interaction, constructive and technological ways and factors of increasing reliability.