

На правах рукописи

Рябинин Денис Геннадьевич

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕТВЕЙ НА ОСНОВЕ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 ДЛЯ ТЕРМОСТОЙКИХ
ОХЛАЖДАЮЩИХ МОДУЛЕЙ СО СТАБИЛЬНЫМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Специальность 05.27.06

«Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники»

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2011

Работа выполнена на кафедре «Технологии материалов электроники» Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»» и ООО НПО «Кристалл»

Научный руководитель:

Кандидат технических наук, доцент ЕВСЕЕВ Виктор Алексеевич

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор ИВАНОВ Юрий Михайлович

Кандидат технических наук ВОЛКОВ Михаил Петрович

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии РАН
им. Н.С.Курнакова

Защита диссертации состоится «__» _____ 2011 г. в ____ час. ____ мин. на заседании диссертационного совета Д212.132.06 в ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К-421.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «__» _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор физико-математических наук, профессор В.В.Гераськин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Термоэлектрические охлаждающие модули (ТОМ), изготовленные на основе низкотемпературных материалов систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$, широко используются в телекоммуникационной, оптоэлектронной и автомобильной технике, микроэлектронике и медицине. По оценкам ведущих специалистов, работающих на рынке термоэлектрических модулей и изделий, начиная с 2000 г. объем термоэлектрического рынка увеличивается примерно на 15–20% ежегодно. Увеличение применений термоэлектричества сопровождается ростом числа компаний, использующих термоэлектрическое охлаждение в своих изделиях. Сегодня в их число входят такие известные автомобильные концерны, как General Motors, Ford, Crysler, Toyota, Nissan, Honda, Hyundai, Kia, а также Matsushita Electric, Samsung, AMD, Ericsson, Komatsu, Osram, Toshiba,, Атлант, РЖД и др.

Одним из наиболее перспективных методов получения этих материалов является модифицированный метод Бриджмена, основанный на программируемом охлаждении расплава в зазорах между теплопроводящими пластинами. По сравнению с другими данным методом удастся достичь наибольшей производительности выращивания поликристаллических материалов р- и n-типа проводимости, имеющих высокую термоэлектрическую эффективность ($Z_p \approx 3,2 \times 10^{-3} \text{ 1/K}$, $Z_n \approx 3,0 \times 10^{-3} \text{ 1/K}$).

Основным требованием к ТОМ является надежность и стабильность их работы, в том числе в жестких температурных условиях. Например, международным стандартом Telcordia GR-468-CORE, разработанным применительно к телекоммуникационной аппаратуре, предписано, чтобы ТОМ выдерживали хранение при 85°C в течение не менее 2000 часов без

существенного (более 5%) изменения характеристик. Удовлетворение этих требований для материалов Р-типа в рамках метода Бриджмена без существенного снижения термоэлектрической эффективности само по себе является сложной задачей. Дополнительные трудности возникают вследствие директивы ЕС, запретившей с 01.06.2006 г. использование для сборки электронных изделий свинцовосодержащие припои. Заменявшие их припои, как правило, содержат в своем составе медь и серебро, которые являются электрически активными быстродиффундирующими примесями в материалах р- и n-типа проводимости. Поэтому разработка стабильных при повышенных температурах термоэлектрических ветвей с надежными барьерными покрытиями, защищающими их от диффузии примесей, является актуальной задачей для производства ТОМ.

Основная цель работы заключалась в получении с помощью модифицированного метода Бриджмена термоэлектрических ветвей с антидиффузионными металлическими покрытиями, нанесенными на поверхность этих материалов, и коммутации из них ТОМ с характеристиками, стабильными при заданных температурах до 150°C.

Конкретные задачи заключались в следующем:

- определение исходного состава расплава для выращивания кристаллов р-типа методом Бриджмена на основе исследований диаграммы состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$;

- определение условий диффузионного и стабилизирующего отжига выращенных кристаллов р-типа проводимости для стабилизации свойств;

- выбор состава, толщины и способа нанесения металлических слоев на поверхность материалов р- и n-типа проводимости;

- получение образцов ТОМ и проведение испытаний на устойчивость к длительному воздействию температуры (150 °С) в течение не менее 1000 часов.

Научная новизна работы:

1. Уточнена диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ на основании результатов ДТА с использованием электронно-аналитического комплекса.

2. Определена степень диссоциации соединений в жидкой фазе на основании рассчитанных значений радиусов кривизны линий ликвидуса. Проведен анализ межмолекулярного взаимодействия в системе Bi-Sb-Te, основанный на комбинировании элементов моделей простого и регулярного растворов с учетом определенной степени диссоциации соединений, растворяющихся друг в друге.

3. Установлено, что уменьшение предела растворимости теллура в неравновесном твердом растворе при понижении температуры является основным фактором, ухудшающим стабильность свойств термоэлектрических материалов р-типа проводимости при выращивании их методом Бриджмена вблизи состава $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$. Предложена методика количественной оценки влияния этого фактора – измерение изменения электросопротивления при отжиге.

4. На основании исследований изменения электрической проводимости материала при отжиге установлено, что частичное замещение теллура атомами более электроотрицательного элемента селен, позволяет улучшить стабильность материала р-типа проводимости более чем в 3 раза.

Практическая значимость работы:

1. Предложен режим дополнительного стабилизирующего отжига термоэлектрического материала р-типа нового состава $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, полученного методом Бриджмена. Длительность отжига составляет до 12 часов при 350 °С

2. Определены состав, толщина и способы получения многослойных покрытий ветвей п- и р-типа: барьерный слой молибдена ≈ 1 мкм, коммутационный слой никеля 4-6 мкм, нанесенные методом магнетронного распыления, и защитный слой олово – висмут (1%) толщиной 4-6 мкм, осажденный методом электроннолучевого испарения и конденсации в вакууме.

3. Установлено, что нанесение слоя молибдена толщиной не менее 1 мкм методом магнетронного распыления позволяет защитить термоэлектрические материалы от диффузии атомов меди и серебра.

4. Разработана методика получения ветвей малого сечения (менее $0,8 \times 0,8 \text{ мм}^2$) из объемных термоэлектрических материалов методом электрической эрозии, позволяющая свести к минимуму систематическую погрешность, проявляющуюся в образовании на боковой грани ветви так называемого заусенца.

Основные положения, выносимые на защиту:

- способ повышения стабильности свойств материала р-типа (электрической проводимости), полученного методом Бриджмена, более чем в 3 раза после отжига.

- Расчет коэффициентов активности компонентов тройной системы Bi-Te-Sb с использованием фазовых диаграмм состояния сопряженных бинарных систем и учетом диссоциации, позволяющий прогнозировать термодинамические свойства материалов аналогичной структуры.

- метод повышения стабильности свойств ТОМ, позволяющий уменьшить изменение характеристик модуля (электрическое сопротивление, термоэлектрическая добротность) путем отжига 150 °С в течение не менее 1000 часов с 20% до 5%.

Личный вклад Д.Г. Рябинина состоял в проведении технологических процессов выращивания термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , проведение технологических процессов резки и выходного контроля качества, проведении отжигов ТОМ и модернизации методики измерения ТОМ, что позволило значительно упростить процесс измерения ТОМ, проведении физико-химических исследований и расчетов, подготовки научных публикаций, в проведении расчетов систем фазовых равновесий и анализе полученных результатов.

Апробация работы:

Материалы диссертационной работы докладывались на следующих конференциях:

- 26-ая международная конференция по термоэлектричеству (03-07.06.2007 Корея, Жеджу);

- 27-ая международная конференция по термоэлектричеству (03-07.08.2008 США, штат Орегон, Корвалис);

- международная конференция «Вопросы инженерной нанотехнологии» 2008 г. (18-22.08.2008 Россия, г. Москва);

- международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» 2009 г. (08-12.06.2009 Россия, Волгоград).

Публикации

По материалам работы опубликовано 11 научных работ, в т.ч. 2 в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, получен 1 патент и подана 1 заявка на международный патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 117 наименований, содержит 77 рисунка и 33 таблицы и 1 приложение. Общий объем работы составляет 156 страниц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы их цель и задачи.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, описывающий физико-химические свойства соединений Bi_2Te_3 и Bi_2Sb_3 и твердых растворов на их основе. Отмечены следующие особенности диаграмм состояния Bi-Te и Sb-Te : соединения Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 имеют области гомогенности, причем максимумы линий ликвидуса в них смещены относительно стехиометрических составов.

Рассмотрены общие представления об экспериментальных методах построения диаграмм состояния и методах расчёта термодинамических параметров многокомпонентных систем.

Проанализированы составы расплавов и методы выращивания кристаллов р- и n-типа в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$. Отмечено, что для получения кристаллов р-типа с требуемыми термоэлектрическими свойствами используются расплавы состава $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ с избыточным сверх стехиометрии содержанием теллура. Так как избыточный теллур имеет коэффициент распределения намного меньше

единицы ($k < 1$) это приводит к неравномерному распределению состава и свойств в направлении роста кристаллов, что особенно характерно для направленной кристаллизации (методы Чохральского и Бриджмена). Показано, что для выравнивания состава и свойств кристаллов применяются различные способы подпитки, а также ускоренный рост кристаллов с последующим отжигом.

Отмечено, что медь и серебро являются быстродиффундирующими донорными примесями в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , которые существенно влияют как на свойства кристаллов, так и на температурную устойчивость этих свойств.

Глава 2. Методы исследования

Во второй главе рассмотрены объекты исследования – кристаллические материалы на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , термоэлектрические ветви и термоэлектрические охлаждающие модули.

Описаны основные этапы получения термоэлектрических материалов: синтез исходных сплавов, рост кристаллов, диффузионный и стабилизирующий отжиги материалов.

Синтез сплавов осуществляли в графитовых контейнерах установки роста, в атмосфере инертного газа.

Материалы n- и p-типа выращивали модифицированным методом Бриджмена. В установке роста создавали вертикальный температурный градиент, сплавы расплавляли и осуществляли программируемое охлаждение в специальной графитовой оснастке. В итоге получали профилированные поликристаллы в форме пластин заданной толщины.

Для получения необходимых свойств выращенного материала p-типа проводимости использовался высокотемпературный ($\approx 590^\circ\text{C}$) диффузионный отжиг.

Рассмотрены методы изготовления термоэлектрических ветвей и модулей: электроэрозионной резки материалов, нанесения металлических покрытий на поверхность материалов, сборки ветвей в модули.

Описаны методики и контрольно-измерительное оборудование для промежуточного и выходного контроля качества – геометрических размеров пластин, ветвей и модулей, электропроводности пластин и ветвей, термоэлектрической эффективности ветвей и модулей, а также смачиваемости металлических покрытий припоями, прочности сцепления покрытий с термоэлектрическими материалами.

Представлена методика определения средних значений параметров партий термоэлектрических ветвей – электропроводности и термоэлектрической эффективности. Применяемые в данной методике объекты – спаянные между собой ветви использовались также для проведения испытаний на устойчивость ветвей к повышенным температурам.

Подробно описан метод дифференциального термического анализа (ДТА) для исследования фазового равновесия рассматриваемых материалов.

Глава 3. Исследование фазового равновесия в трехкомпонентной системе Bi-Te-Sb с использованием ДТА

В третьей главе приведены результаты исследования фазового равновесия в трехкомпонентной системе Bi-Te-Sb. На основании экспериментальных данных о положении линий ликвидуса и солидуса, полученных методом ДТА, построен квазибинарный политермический разрез системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (рис. 1).

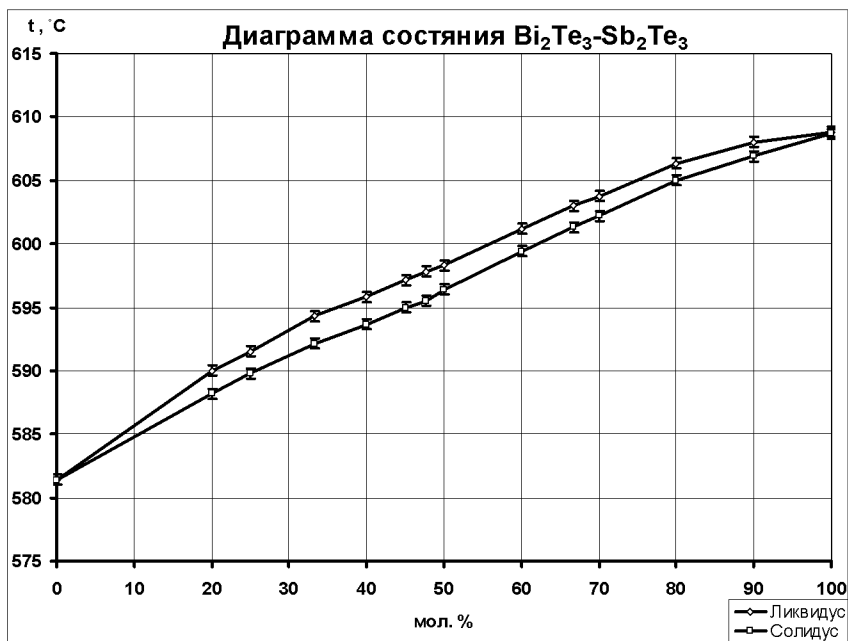


Рис.1. Равновесная фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

Оценка погрешности определения температуры фазовых превращений составила $\Delta t_{\text{max}} = \pm 2^\circ \text{C}$.

Результаты исследований диаграммы состояния позволяют предположить, что отмеченное ранее (M.J. Smith, R.J. Knight, C.W. Spencer, J. Appl. Phys. 34, 1398 (1963)) полное смыкание линий ликвидуса и солидуса вблизи 33 и 66 мол.% Sb_2Te_3 маловероятно. Полученные данные согласуются с результатами работы Н.Х. Абрикосова с сотрудниками (Н. Х. Абрикосов, Банкина В.Ф., и др. «Полупроводниковые соединения. Их получение и свойства.» 176, 1967). На рис.1 видно, что разность температур между ликвидусом и солидусом в области этих составов составляет $1,5\text{-}2^\circ \text{C}$. Однако, учитывая погрешность в определении этих температур, следует заключить, что для

получения окончательного вывода необходимы более тщательные исследования данных составов.

Для систем Sb-Te и Bi-Te по кривизне линии ликвидус произведена оценка степени диссоциации соединений Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (0,22 и 0,24 соответственно). Найденные значения использованы для расчета термодинамических параметров тройной системы Te-Sb-Bi.

В приближении модели простого раствора рассчитаны параметры взаимодействия систем Te – Sb_2Te_3 и Te – Bi_2Te_3 в зависимости от температуры. С использованием модели регулярных растворов рассчитаны параметры взаимодействия систем Te – Sb, Te – Bi, Sb-Bi, Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 в зависимости от состава.

На основании полученных расчетных данных выведены выражения зависимости параметров смещения от температуры и состава для сторон Te – Bi_2Te_3 и Te – Sb_2Te_3 в системах Te-Bi и Te-Sb:

$$\alpha_{\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3} = 27,3 \cdot T_{\text{lik}} - 1,1 \cdot X_{\text{Te}} - 25688$$

$$\alpha_{\text{Te-Sb}_2\text{Te}_3} = 22,9 \cdot T_{\text{lik}} + 2497 \cdot X_{\text{Te}} - 24538,$$

Установлена температурная зависимость параметра взаимодействия компонентов квазибинарной системы Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 .

Расчет гетерогенных равновесий в системе Te- Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 проведен с использованием численного метода – значения параметра взаимодействия в выбранной точке (в 3-х компонентной системе) рассчитываются из параметров сопряженных двойных систем.

Полученные соотношения позволили рассчитать коэффициенты активности тройной системы Bi-Te-Sb.

Результаты исследования диаграммы состояния системы Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 позволили уточнить температурные режимы выращивания термоэлектрических материалов p-типа проводимости.

Глава 4. Исследование температурной устойчивости термоэлектрического материала

В четвертой главе изучены факторы, влияющие на температурную устойчивость ТОМ, материалы, для которых изготовлены с помощью модифицированного метода Бриджмена, и описаны пути повышения этой устойчивости.

Установлено, что температурная устойчивость ТОМ определяется:

- температурной стабильностью свойств термоэлектрических материалов п- и р-типа проводимости;
- антидиффузионными свойствами металлических покрытий, т.е. способностью покрытий препятствовать диффузии электрически активных компонентов припоя в материалы;
- качеством сборки ТОМ.

Для изучения устойчивости термоэлектрических материалов использовали хранение их на воздухе при 150 °С с периодическим измерением электропроводности σ . Материалы были выращены модифицированным методом Бриджмена с последующим высокотемпературным ($\approx 590^\circ\text{C}$) диффузионным отжигом (только для р-типа). Использовали материалы п-типа состава $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})$, легированные йодом, и материалы р-типа состава $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ с добавлением избыточного теллура. Результаты приведены на рис.2.

Из рисунка видно, что электропроводность п-типа практически не изменяется (кривая 1), в то время как электропроводность р-типа падает в среднем более чем на 20% после 1000 часов и на 25% после 3000 часов хранения (кривая 2).

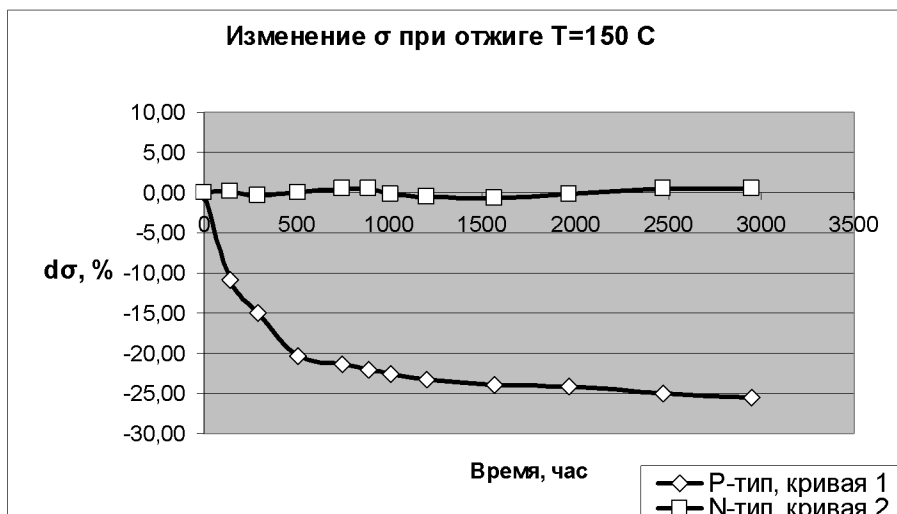


Рис.2 Изменение электропроводности n- и p-типа в результате хранения при 150°C

Столь значительное изменение электропроводности p-типа можно объяснить уменьшением предела растворимости теллура в неравновесном твердом растворе при понижении температуры. При этом происходит выделение мелкодисперсных частиц теллура, что влечет за собой уменьшение подвижности дырок и, следовательно, их электропроводности.

Для повышения температурной устойчивости p-типа проводимости предложено вносить в твердый раствор стабилизирующие добавки, а также вместе с диффузионным отжигом использовать дополнительный стабилизирующий отжиг.

В качестве стабилизирующей добавки предложено вводить в твердый раствор вместо теллура небольшое количество селена. Селен является изовалентной примесью, замещающей теллур. Поскольку селен является более электроотрицательным элементом, чем теллур, то он должен

несколько уменьшить смещение стехиометрии, и, следовательно, способствовать стабилизации свойств.

Одновременно с этим предложено ввести дополнительный стабилизирующий низкотемпературный отжиг р-типа. Из рис.2 видно, что основной спад электропроводности происходит в первые 500 часов отжига, а в дальнейшем скорость изменения электропроводности уменьшается, то есть свойства постепенно стабилизируются. Можно предположить, что увеличение температуры стабилизирующего отжига свыше 150°C должно способствовать снижению времени стабилизации свойств.

Экспериментальные исследования составов р-типа и режимов отжига показали, что введение в первоначальный сплав небольшого количества селена до состава $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ и применение дополнительного стабилизирующего отжига при 350°C длительностью 12 часов позволяет уменьшить изменение электропроводности р-типа в среднем на 7% после 1000 часов хранения при. При этом термоэлектрическая эффективность Z_p лишь незначительно снижается – в среднем с $3,2 \times 10^{-3}$ до $3,1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Для исследования влияния металлических покрытий на температурную устойчивость ТОМ использовали оптимизированные по составу и режиму отжига материалы р-типа. На поверхность материалов п- и р-типа различными методами наносили многослойные металлические покрытия. Первоначально использовали трехслойные покрытия следующего состава: молибден ($\approx 0,05$ мкм), никель (4-6 мкм) и сплав олово (99%) – висмут (1%) толщиной 4-6 мкм, полученные методом электроннолучевого испарения и конденсации в вакууме. Далее из материалов с покрытиями вырезали ветви, из которых собирали стандартные ТОМ компании «Кристалл» типа S-127-14-15. Для сборки использовались припойные пасты двух типов: содержащие припой состава олово (95%)–сурьма (5%) с температурой плавления около 235°C

(кривые 1,3) и припой олово (96.5%)–серебро (3%)–медь (0.5%) с температурой плавления 217°C (кривые 2,4).

Изготовленные модули подвергали хранению на воздухе при 150°C с периодическим измерением электрического сопротивления R и термоэлектрической эффективности Z . Результаты измерений приведены на рис.3,

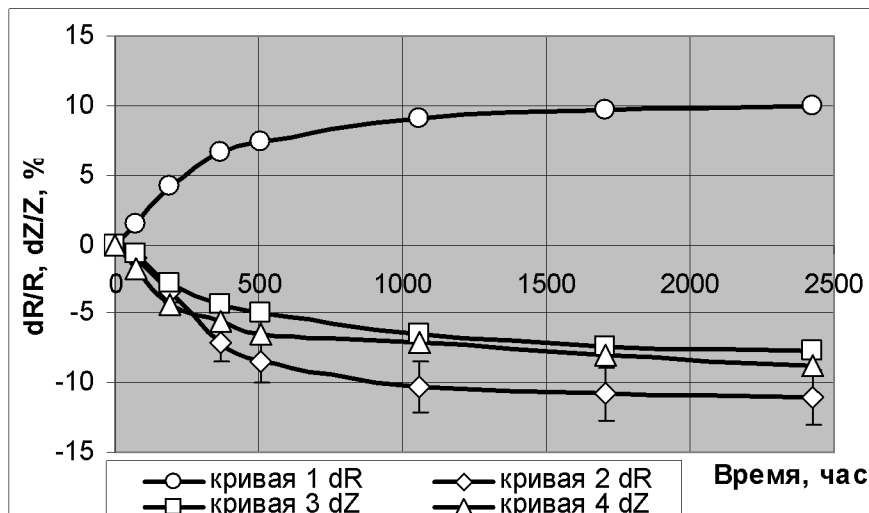


Рис.3. Изменение электрического сопротивления и термоэлектрической эффективности ТОМ S-127-14-15 в результате хранения при 150°C:

- вакуумные покрытия, припой Sn-Sb (кривая 1, 3);
- вакуумные покрытия, припой Sn-Ag-Cu (кривая 2, 4);

из которого видно, что характер изменения сопротивления ТОМ для разных припоев различен. Такие результаты указывают на то, что используемые покрытия оказались проницаемыми для диффузии компонентов припоев в материалы. В случае припоя, содержащего серебро и медь (кривая 2), в процессе 150-градусного хранения

происходит легирование ветвей ТОМ этими быстродиффундирующими донорными примесями. В результате электрическое сопротивление ТОМ падает, что объясняется более значительным легирующим воздействием серебра и меди на n-тип, чем на p-тип.

При использовании припоя Sn-Sb наблюдается не уменьшение, а увеличение сопротивления ТОМ (кривая 1). Более того, при времени отжига 1000 часов это увеличение в среднем превышает 5%, что не может быть связано только с собственной нестабильностью Р-типа. Добротность (кривые 3 и 4) падает в обоих случаях. По всей вероятности, дополнительная деградация характеристик ТОМ может быть отнесена на счет диффузии в термоэлектрические материалы атомов олова.

Таким образом, для защиты материалов n- и p-типа проводимости от диффузии компонентов припоя необходимо более надежное барьерное покрытие.

С этой целью предложено в качестве барьерного слоя использовать более толстый слой молибдена, полученный методом магнетронного распыления. Известно, что слои молибдена являются хорошим антидиффузионным барьером для многих химических элементов; помимо этого, атомы молибдена электронейтральны в твёрдых растворах на основе теллурида висмута. При осаждении молибдена наиболее целесообразным представляется использование метода магнетронного распыления, что одновременно со сплошностью покрытия обеспечивает и высокую прочность сцепления с термоэлектрическими материалами.

Модули ТОМ S-127-14-15 с металлическими покрытиями ветвей (барьерный слой молибдена 1,0 мкм и коммутационный слой никеля 8-10 мкм, нанесенные методом магнетронного распыления, и защитный слой олово – висмут (1%) толщиной 4-6 мкм, осажденный методом электроннолучевого испарения и конденсации в вакууме) подвергли хранению на воздухе при 150°C. Периодически модули изымались и

контролировались параметры ТОМ (сопротивление R и термоэлектрическая эффективность Z). На рис.4 (кривые 1 - 4) представлены результаты наблюдения параметров изделий в процессе температурного воздействия на них.

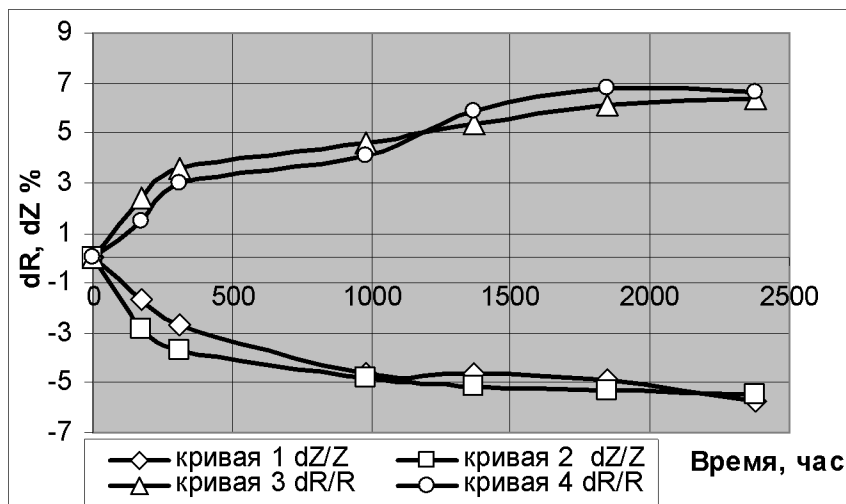


Рис.4. Изменение электрического сопротивления и термоэлектрической эффективности ТОМ S-127-14-15 в результате хранения при 150°C:

- магнетронное покрытие, припой состава олово (95%)–сурьма (5%) (кривая 1, 3);

- магнетронное покрытие, припой олово (96,5%)–серебро (3%)–медь (0,5%) (кривая 2, 4);

Видно, что при использовании этих покрытий практически исчезает влияние типа припоя на характер изменения сопротивления. Увеличение электрического сопротивления для обоих припоев при времени отжига

1000 часов составляет в среднем 4,7%, уменьшение термоэлектрической эффективности – 5,0%.

Основные выводы:

1. Разработан технологический процесс изготовления ветвей термоэлектрических материалов для ТОМ, который характеризуется устойчивостью ветвей и ТОМ к повышенным температурам (до 150°C) за счет оптимизации состава и введения дополнительного стабилизирующего отжига материала р-типа проводимости.

2. На основании экспериментальных исследований фазового равновесия в системе Bi-Te-Sb методом ДТА уточнен квазибинарный политермический разрез $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

3. Разработан алгоритм расчета параметров смешения бинарных систем и коэффициентов активности в тройной системе Bi-Te-Sb с использованием приближения Колера. Предложен новый метод расчёта параметра смешения, основанный на комбинировании элементов моделей простого и регулярного растворов, позволяющий учесть диссоциацию соединений, растворяющихся друг в друге.

4. На основании результатов исследований фазового равновесия в системе Bi-Te-Sb и экспериментальных данных по устойчивости кристаллов к повышенным температурам найден оптимальный состав р-типа – $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_{2,94}\text{Se}_{0,06}$. Показано, что использование этого состава позволяет увеличить температурную стабильность материала р-типа при незначительном снижении его эффективности ($Z_p \approx 3,1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

5. Показано, что дополнительный стабилизирующий отжиг термоэлектрического материала р-типа состава $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_{2,94}\text{Se}_{0,06}$ при 350°C в среде инертного газа в течение не менее 12 часов не приводит к снижению термоэлектрической эффективности материала.

6. Для создания надежного барьера для диффузии примесей в основной материал предложено использовать слой молибдена толщиной ~ 1 мкм, нанесенный на поверхность материалов методом магнетронного распыления. Показано, что сочетание коммутационного слоя никеля толщиной 4-6 мкм и защитного слоя олово – висмут (1%) толщиной 4-6 мкм, нанесенных в едином технологическом процессе, позволяет устранить влияние состава припоев на температурную устойчивость ТОМ.

7. Разработанный процесс получения ветвей термоэлектрических материалов был использован для изготовления ТОМ типа S-127-14-15. Испытания на устойчивость ТОМ к хранению при 150°C в течение 1000 часов показали, что итоговое изменение электрического сопротивления составило не более 4,7 %, а термоэлектрической эффективности – не более 5%.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. «Stability Evaluation of n- and p- type (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃ solid solutions» Y. Belov, D. Ryabinin, I. Marakushev, V. Barabash, V. Ponomarev. Proc. of ICT'2007, Jeju, Korea, p.93

2. «Cooling modules thermal stability investigation» Y. Belov, D. Ryabinin, V. Lipatov, V. Barabash, V. Ponomarev. Proc. of ICT'2007, Jeju, Korea, p. 198

3. «Influence of Molybdenum magnetron layer on cooling modules thermal stability» D. Ryabinin, Y. Belov, V. Ponomarev, Y. Maslyakov, V. Evseev. Proc. of ICT'2008, Corvalis, Oregon, USA.

4. «К вопросу о применении антидиффузионных покрытий в термоэлектрических модулях» А.О. Беляева, Ю.М. Миронов, Ю.Н. Литвак, Д.Г. Рябинин. Сборник докладов международной конференции «Вопросы инженерной нанотехнологии» 2008г

5. «The influence of the cutting technology on damaged layers depth in large-grain ingots of thermoelectric materials with grown texture» A. Telyshev, D. Ryabinin, V. Bublik, N. Tabachkova, V Evseev. Proc. of ICT'2008, Corvallis, Oregon, USA

6. «Влияние условий кристаллизации на структуру пластин твердых растворов термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 выращенных из расплава». Ю.М. Белов, В.Т. Бублик, А.И. Воронин, В.Ф. Пономарев, Д.Г. Рябинин, Н.Ю. Табачкова. Журнал «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» №2/2008

7. «Экспериментальное исследование диффузионных процессов меди и олова через защитное покрытие в полупроводниковой ветви термоэлектрических модулей». Беляева А.О., Рябинин Д.Г., Нарайкин О.С., Федотов А.А. Журнал «Вестник МГТУ им.Н.Э.Баумана. Серия «Приборостроение» 2010. Специальный выпуск «Нанотехнологии».

8. «Выявление вида зависимости параметра смещения как функции состава и температуры в квазибинарной системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ ». Бикчентай А.В. , Рябинин Д.Г.: 64е дни науки студентов МИСИС международные, межвузовские, институтские научно-технические конференции. Москва, 2009. –с. 253.

9. «Установка для исследования температурной зависимости поверхностного сопротивления пластин и тонких слоев полупроводниковых материалов». Тимиршин Ю.В., Д.Г. Рябинин, В.А., Евсеев. «65-е дни науки МИСИС. Международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции», Москва, 2010 - 429с.

10. «Исследование и термодинамический анализ фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Bi-Sb-Te ». Евсеев В.А., Бикчентай А.В., Рябинин Д.Г. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические

системы для материаловедения и наноматериалов» Труды конференций – М.: МГИУ, 2009 – с. 693

11. «Технологии создания материалов и структур и их применение в электронике». Беляева А.О., Рябинин Д.Г., Аленков В.В., Евсеев В.А. Материалы III международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик 11-16 октября 2010.

12. Патент «Электроискровой способ резки кристаллических пластин» (решение о выдаче патента от 25.05.2009 г. на заявку №2008131326/02). Авторы Рябинин Д.Г., Санеев С.В.

13. Заявка на международный патент PCT/RU2009/000320 «Кристаллическая пластина, прямоугольный брусок, компонент для производства термоэлектрических модулей и способ получения кристаллической пластины». Дата приоритета 18.07.2008. Дата международной подачи 30.06.2009.