УДК 538.9:621.382

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕТВЕЙ (НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ві₂Te₃-Bi₂Se₃) И АДГЕЗИЮ КОММУТАЦИОННЫХ СЛОЕВ

© 2019 г. Е. К. Белоногов^{1, 2}, В. А. Дыбов^{1, *}, А. В. Костюченко¹, С. Б. Кущев^{1, **}, Д. В. Сериков¹, С. А. Солдатенко¹

¹Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия ²Воронежский государственный университет, 394036 Воронеж, Россия *E-mail: dybovvlad@gmail.com **E-mail: kushev_sb@mail.ru Поступила в редакцию 10.10.2018 г. После доработки 15.11.2018 г. Принята к публикации 18.11.2018 г.

Проведены сравнительные исследования фазового состава, морфологии и твердости полупроводниковых ветвей на основе твердого раствора $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ *n*-типа проводимости, полученных методом горячего прессования, после модификации поверхности (механическая обработка, импульсная фотонная обработка некогерентным светом). Испытанием на сдвиг определена величина адгезии коммутационных и барьерных слоев Mo/Ni на модифицированных поверхностях полупроводниковых ветвей. Установлено, что импульсная фотонная обработка стимулирует локальную рекристаллизацию дефектного слоя у поверхности образцов твердого раствора $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ на глубину 100–200 нм, повышая твердость приповерхностных слоев. Показано, что механическая полировка и последующая импульсная фотонная обработка термоэлектрических ветвей повышает адгезию коммутационных и барьерных слоев Mo/Ni в 3–4 раза, что может способствовать эффективной и стабильной работе термоэлектрической генераторной батареи.

Ключевые слова: термоэлектрический генератор, Bi₂Te₃-Bi₂Se₃, импульсная фотонная обработка, модификация поверхности, механические свойства. **DOI:** 10.1134/S0207352819050056

DOI: 10.1134/S020/352819050056

введение

Увеличение эффективности термоэлектрических устройств наряду с поиском новых материалов включает разработку новых технологий реализации коммутационного соединения металл—полупроводник. На сегодняшний день в области коммутации основная технологическая проблема — создание контактов, обеспечивающих высокую адгезию при низком контактном сопротивлении, являющихся необходимым условием обеспечения надежности и долговечности термоэлектрических генераторных батарей [1].

Величина адгезии зависит от толщины, состава и структуры нарушенного слоя, а также морфологии и рельефа поверхности. Например, электрохимическая полировка, ультразвуковая обработка, сушка в парах толуола или изопропилового спирта и отжиг в вакууме позволили увеличить адгезию металлизации на образцах твердых растворов халькогенидов висмута, полученных зонной перекристаллизацией, до 19 Н/мм² и получить сопротивление контакта не более 10⁻¹⁰ Ом/м² [2]. В работе [3] показано, что комплексное применение различных видов и режимов полировки позволяет снизить до 2 нм шероховатость поверхности полупроводниковой ветви. Однако создание гладкой и химически чистой поверхности полупроводниковых ветвей само по себе не является достаточным условием для надежных, прочных и воспроизводимых электрических характеристик контакта. Низкая шероховатость, достигнутая в работе [3] целесообразна, в первую очерель, в микроэлектронике, а в ветвях мощных силовых термогенераторных батарей, напротив, умеренно развитый рельеф поверхности предпочтителен, так как позволяет увеличить адгезию барьерного слоя и повысить добротность термоэлемента [4, 5]. Несмотря на успехи в области повышения адгезии металлизации на лабораторных образцах монокристаллических [2] и нанокристаллических

[3] халькогенидов висмута, проблема малой адгезии металлизации к генераторным термоэлектрическим материалам, полученным методами порошковой металлургии, остается актуальной, а ее решению уделяется недостаточное внимание. В научной литературе практически отсутствуют систематические исследования зависимости величины адгезии от чистоты, структуры, морфологии и шероховатости поверхности таких материалов. Решая задачу повышения адгезии, следует уделить внимание потенциальной возможности упрочнения приповерхностных слоев полупроводниковых ветвей за счет модификации поверхности. В этом аспекте возникают задачи: выбор оптимального состава барьерного слоя и методики его нанесения. поиск новых способов термомеханической и химической обработки поверхности полупроводниковых ветвей, разработка альтернативных способов модификации поверхности термоэлектрических ветвей, например, лазерная, фотонная, плазмохимическая и электронная обработка. Так в работах [6, 7] была показана эффективность лазерной обработки поверхности образцов на основе Ві2Те3 в "залечивании" трещин и пор в приповерхностном слое, образованных в результате резки прессованных образцов. Ранее авторами данной статьи была показана принципиальная возможность и эффективность метода импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением мощных ксеноновых ламп для повышения твердости приповерхностных слоев термоэлектрических ветвей [8].

Из халькогенидов висмута термоэлектрические ветви пригодные для изготовления термогенераторных батарей получают методом экструзии [9, 10] и прессования [11, 12]. Для достижения добротности термоэлектрических высокой устройств на основе таких поликристаллических образцов необходимо реализовать максимальную анизотропию электрофизических свойств ромбоэдрической кристаллической решетки. Эта задача решается технологическими режимами экструзии. В процессе прессования формируется такая кристаллографическая текстура, при которой кристаллографические плоскости с высокой ретикулярной плотностью атомов и плоскости спайности в соседних кристаллитах располагаются в объеме материала преимущественно нормально оси прессования. В приповерхностном слое в процессе горячего прессования вследствие трения о стенки матрицы происходит перемещение слоев материала в плоскости поверхности образца и формирование текстуры, характеризующейся расположением плоскостей спайности вдоль поверхности образца. Такая текстура ухудшает механические свойства термоэлектрической ветви, т. к. происходит образование микротрещин по плоскостям спайности и расслоение образца. Эффективность (надежность, долговечность, коэффициент полезной деятельности) термоэлектрического генератора (помимо добротности материала) существенно зависит от величины контактного сопротивления и адгезии на границе раздела полупроводник—металл [13, 14]. Последние в свою очередь задаются свойствами материала, структурой коммутационных и антидиффузионных слоев, параметрами физико-химического взаимодействия на межфазной границе твердый раствор халькогенида висмута—коммутационный контакт, условиями модификации поверхности полупроводника перед нанесением металлических слоев.

Цель работы состояла в установлении результативности метода фотонной обработки некогерентным светом полупроводниковых термоэлектрических ветвей твердого раствора Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ (*n*-типа) для повышения их твердости и увеличения адгезии барьерных и коммутационных слоев.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полупроводниковые ветви на основе твердого раствора Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 были получены путем изостатического прессования порошков соответствующего состава в атмосфере аргона при температуре 650 К. После прессования все образцы до получения зеркальной поверхности полировали на диске с наждачной бумагой с карбидокремниевым абразивом зернистостью (от Р2000 до Р5000). После механической обработки поверхность очищали от примесей методом ультразвукового диспергирования в дистиллированной воде.

Импульсную фотонную обработку (ИФО) образцов проводили двукратным облучением (2 × 0.8 с) пакетами одиночных импульсов длительностью по 10^{-2} с каждый в атмосфере Ar, что соответствовало энергии излучения, поступающей на образец $E_{\rm H} \sim 125$ Дж/см². Режим был выбран на основании ранее проведенных исследований по влиянию режимов ИФО на морфологию, фазовый состав и механические свойства поверхностных слоев полупроводниковых образцов Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ *n*-типа [8].

В качестве коммутационного слоя использовали пленки никеля, а в качестве барьерного слоя использовали пленки молибдена. Послойное нанесение металлических слоев Мо и Ni на подготовленные поверхности полупроводниковых ветвей производили на установке УВН-74М магнетронным распылением соответствующих мишеней в среде Ar (4.2×10^{-4} мм рт. ст.). Нагрев образцов в процессе магнетронного распыления производили до 470 К с помощью ИК-ламп. Мощность магнетрона с мишенью из Мо составляла 900 Вт, с Ni-мишенью — 600 Вт, скорость наращивания слоя молибдена при этих параметрах составляла

3.3 нм/с, никеля — 1.8 нм/с. Толщина слоя Мо составила 270 нм, Ni — 250 нм.

Для установления последствий взаимной диффузии атомов коммутационных барьерных слоев и полупроводниковых ветвей *n*-типа все гетероструктуры $Bi_2Te_3 + Bi_2Se_3/Mo/Ni$ подвергали изотермическому отжигу в вакуумированных (0.13 Па) колбах при температуре 570 К в течение 24 ч.

Исследование фазового состава образцов производили методом рентгеновской дифрактометрии (Bruker D2 Phaser). Элементный состав поверхности образцов исследовали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (JEOL JSM6380LV с приставкой ЭДС-анализа Oxford Instruments). Рельеф и шероховатость поверхности образцов исследовали методами атомно-силовой микроскопии (NT-MDT Solver P47) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM6380LV и Quanta 600 3D). Твердость образцов исследовали методом измерительного наноиндентирования на нанотвердомере Nano Hardness Tester (CSM Instruments) с алмазным индентором Берковича. Максимальная величина нагрузки на индентор составляла 10.0 и 200.0 мН. Скорость нагружения при индентировании составляла 15 и 300 мН/мин соответственно. Измерение каждого образца производили не менее восьми раз. Значения твердости по Мейру поверхностного слоя и модуль Юнга образцов определяли по методу Оливера и Фара согласно ГОСТ Р 8.748-2011. Адгезию покрытий оценивали методом испытаний на сдвиг на разрывной машине Instron 5982.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология, фазовый состав и механические свойства поверхности полупроводниковых ветвей после обработки. Фазовый состав. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы, характеризующие фазовый состав приповерхностных слоев полупроводниковых ветвей до и после разных вариантов обработки поверхности.

На дифрактограмме исходной ветви (кривая *I*) присутствуют отражения, соответствующие фазе Bi_2Te_2Se с ромбоэдрической решеткой ($R\overline{3}m$) [15]. Относительно высокая интенсивность отражений (006) и (0015) Bi_2Te_2Se свидетельствует о наличии преимущественной текстуры с осью зоны (0001).



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ветвей на основе твердого раствора $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ до (кривая *1*), после механической полировки (кривая *2*) и после механической полировки + ИФО (кривая *3*).

Как видно на рис. 1, фазовый состав приповерхностных слоев полупроводниковых ветвей после механической полировки и ИФО существенно не изменился. Наблюдается снижение относительной интенсивности отражений (006) и (0015) Bi₂Te₂Se как после механической полировки, так и после ИФО. Для образцов после механической полировки наблюдается уширение дифракционных пиков, что свидетельствует о напряжениях, возникающих при деформации приповерхностного слоя. После ИФО ширина пика (как правило) совпадает с соответствующей величиной для образца до механической полировки. Поскольку при использованных режимах ИФО в приповерхностном слое ветвей возникает эффективная температура ~800 К [8], очевидно, что уменьшение ширины дифракционного максимума обусловлено рекристаллизацией зерен, приводящей к уменьшению напряжений в приповерхностных слоях. Относительное снижение интенсивности отражений (006) и (0015) Bi₂Te₂Se, также, может быть следствием рекристаллизации.

Морфология поверхности. На рис. 2 приведены АСМ-изображения и гистограммы распределения высот для исходных образцов и после обработки. Данные анализа рельефа поверхности приведены в табл. 1.

Как видно на рис. 2, исходная поверхность образцов имеет бимодальный характер неоднородностей рельефа. Во-первых, это неоднородности с размерами существенно более 3 мкм (как в лате-

Таблица 1. Параметры рельефа поверхности полупроводниковых ветвей теллурида висмута до и после обработки

| Обработка поверхности | Перепад высоты, нм | Шероховатость на площади 0.01 мм ² , нм |
|------------------------------|--------------------|--|
| Исходный образец | 1508 | 137 |
| Механическая полировка | 1074 | 23 |
| Механическая полировка + ИФО | 363 | 22 |



Рис. 2. АСМ-изображения и гистограммы распределения высоты рельефа поверхности ветви теллурида висмута после прессования (а, б), механической полировки (в, г), механической полировки + ИФО (д, е).

ральном направлении, так и по высоте), а во-вторых, неоднородности размером до 1 мкм в плоскости и не более 0.3 мкм по вертикали. Очевидно, что дефекты первого типа обусловлены дисперсностью исходного порошка твердого раствора $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ и морфологией кристаллитов, формируемой в процессе изостатического прессования.

Дефекты второго типа — места концентрации напряжений в результате пластической деформации (экструзии), приводящей к изменению геометрии и размеров кристаллитов, структуры и шероховатости поверхности. На рис. 2а представлено ACM-изображение области, которая содержит только дефекты второго типа. Морфология поверхности ветвей Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ наследует неровности (шероховатость) пресс-формы.

Асимметрия гистограммы распределения высоты рельефа (рис. 2б) указывает на превалирование впадин над выступами, т.е. дефектов, обусловленных экструзией материала по плоскостям спайности, не выявлено.

После механической полировки поверхность ветви $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ имеет неоднородный рельеф (рис. 2в), перепад высоты не превышает 0.15 мкм, что существенно меньше размеров зерен абразивов Р2000 и Р5000, используемых при полировке. Асимметрия гистограммы указывает на доминирование впадин над выступами, что свидетельствует о том, что полировка приводит к устранению дефектов, выступающих над поверхностью материала. Артефактами механической полировки служат царапины, а также мелкие фрагменты на поверхности ветви, которые в процессе УЗД успешно удаляются.

После ИФО происходит изменение характера рельефа: формируется однородный рельеф (рис. 2д), содержащий однотипные дефекты, морфология которых указывает на возможную природу их появления — рекристаллизацию кристаллитов и изменение структуры приповерхностного слоя полупроводника. Перепад высоты не превышает 0.1 мкм, гистограмма (рис. 2е) отражает нормальное распределение неоднородностей по высоте, что свидетельствует об однородной кристаллической структуре поверхностного слоя материала.

Механические свойства. В табл. 2 представлены твердость *H* и модуль упругости *E* приповерхностного слоя полупроводниковых ветвей после обработки.

Известно, что твердость высокодисперсных покрытий из твердых растворов на основе теллурида висмута до 2.5 раза выше твердости монокристаллов соответствующего состава [16]. Модуль Юнга в крупнозеренном (размер зерен около 20 мкм) теллуриде висмута с одноосной текстурой [0001] минимален вдоль направления [0001] и составляет около 32 ГПа, а при высокой дисперсно-

Таблица 2. Твердость и модуль упругости приповерхностного слоя полупроводниковой ветви, прошедшей различные виды обработки

| Вид обработки | F = 10 MH | | F = 200 MH | |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | <i>Н</i> , ГПа | <i>Е</i> , ГПа | <i>Н</i> , ГПа | <i>Е</i> , ГПа |
| Без обработки | 1.1 | 29.7 | 0.9 | 29.5 |
| Механическая полировка | 1.3 | 26.9 | 0.7 | 21.6 |
| Механическая полировка + ИФО | 1.3 | 31.2 | 0.9 | 32.8 |

сти зеренной структуры (средний размер зерен около 0.2 мкм) и произвольной ориентации зерен модуль Юнга теллурида висмута составляет около 48 ГПа [17].

Как следует из табл. 2, в результате механической полировки наблюдается возрастание твердости и модуля Юнга приповерхностного слоя ветвей при нагрузке 10 мН и их снижение при нагрузке 200 мН. Наблюдаемый результат можно связать с удалением в процессе механической полировки находящегося в приповерхностной области исходных ветвей нарушенного слоя, отличающегося от внутренних областей, как химическим составом, так и отсутствием текстуры [0001]. Вместо удаленного слоя формируется относительно тонкий деформированный слой, имеющий дисперсную зеренную структуру. Полученные при малой нагрузке на индентор (10 мН) величины Н и Е характеризуют только приповерхностный слой, а при нагрузке 200 мН в случае полированной ветви вклад в величины Н и Е вносят внутренние слои с крупнозеренной структурой и текстурой [0001].

ИФО механически полированных ветвей приводит к формированию приповерхностных слоев с произвольной ориентацией зерен относительно большой по сравнению с глубиной проникновения индентора толщины. Следствием этого являются близкие для обеих нагрузок индентирования и возросшие по сравнению с механически полированными ветвями величины *E* и возросшая при нагрузке 200 мН величина *H*.

Адгезионные свойства приповерхностного слоя ветвей. Исследование методом рентгеновской дифрактометрии гетероструктур Bi₂Te₃—Bi₂Se₃/Mo/Ni показало, что фазовый состав для всех видов обработки поверхности полупроводниковых образцов одинаковый. На рис. 3 представлен характерный фрагмент рентгеновской дифрактограммы от полупроводникового образца после механической полировки и ИФО с нанесенными коммутационными и барьерными слоями Ni и Mo.

Анализ показал, что коммутационные, барьерные и приповерхностные слои полупроводникового образца содержат только чистые металлические фазы Mo, Ni и фазу Bi_2Te_2Se . Полученные данные свидетельствуют о том, что при использо-



Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма от полупроводниковой ветви после механической полировки и ИФО с нанесенными металлическими слоями Ni и Mo.

вании метода магнетронного распыления молибдена, никеля и конденсации их при температуре 470 К на поверхность полупроводника на межфазных границах гетероструктуры $Bi_2Te_2Se/Mo/Ni$ химическое взаимодействие компонентов с образованием новых кристаллических фаз не происходит.

Путем испытаний на сдвиг было установлено, что на поверхности гетероструктуры в области отрыва металлизации выявлена только фаза Bi₂Te₂Se, что свидетельствует о разрушении гетероструктуры по межфазной границе (адгезионное разрушение) или по объему полупроводника (когезионное разрушение). В табл. 3 представлены величины адгезии покрытий и характер разрушения гетероструктуры Bi₂Te₂Se/Mo/Ni, установленный по результатам ACM-исследования поверхности разрушения (отрыва) со стороны покрытия.

Для покрытий, полученных на немодифицированной (исходной) поверхности ветвей, величина адгезии наименьшая, что обусловлено загрязнением и высокой плотностью объемных дефектов (трещины, поры) в приповерхностном слое. Адгезия покрытий на поверхности ветвей, после механической полировки, а также механической полировки и ИФО, более чем в четыре раза превышает адгезию покрытия на исходной ветви. Повышение величины адгезии коррелирует с данными наноиндентирования, что может быть

Таблица 3. Величины адгезии покрытий ($R_{cдвиг}$) и характер разрушения гетероструктуры Bi₂Te₂Se/Mo/Ni

| Вид обработки | <i>R</i> _{сдвиг} , МПа | Характер разрушения |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Без обработки | 1.3 | Когезионный |
| Механическая полировка | 5.6 | Смешанный |
| Механическая полировка + ИФО | 5.5 | Адгезионный |



Рис. 4. РЭМ-изображение (a, б) и элементный состав (в, г) профиля гетероструктуры $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3/Mo/Ni$ (механически полированный твердый раствор $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3/Mo/Ni$) после термообработки при T = 500 K в течение 24 ч: a – механически полированная поверхность, б – механическая полировка + ИФО.

связано с наличием в приповерхностной области полупроводника упрочненного слоя с высокодисперсной зеренной структурой.

Взаимная диффузия атомов гетероструктуры $Bi_2Te_3 + Bi_2Se_3/Mo/Ni$. Исследования методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронно-зондового микроанализа поверхности гетероструктур $Bi_2Te_3 + Bi_2Se_3/Mo/Ni$, прошедших изотермический отжиг в вакууме при температуре 570 К в течение 24 ч, выявили на поверхности гетероструктуры неоднородные области с латеральными размерами от 40 до 250 нм, которые содержат атомы Se и Te.

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения и профили элементного состава после изотермического отжига гетероструктур Bi₂Te₃-Bi₂Se₃/Mo/Ni, созданных разными способами модификации поверхности ветвей.

На поперечном срезе гетероструктуры, полученной в результате вакуумной конденсации металлов (Мо и Ni) на поверхность ветви, которая предварительно была механически полирована (рис. 4a), структурное разрешение позволяет выделить области и межфазные границы, разделяющие тонкие слои металлизации и массивный полупроводник твердого раствора $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$. Для полупроводника характерна крупноблочная кристаллическая структура с размерами кристалитов от 0.3 до 3.0 мкм. Пористость и формирование трещин наблюдается (как правило) по границам зерен в приповерхностной области ветви твердого раствора $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$. Градиент элементного состава в приповерхностной области

гетероструктуры Bi₂Te₃-Bi₂Se₃/Мо/Ni иллюстрируется на рис. 4в. Металлизация Мо/Ni с толщиной каждого слоя ~250 нм полностью закрывает поры и трещины в приповерхностном слое механически полированного твердого раствора Ві₂Те₃-Ві₂Se₃. Как видно, верхний слой никелевой металлизации имеет высокодисперсную зеренную структуру (средний размер зерна ~50 нм) и закрытые поры такого же размера. Поскольку слой никеля после нанесения не содержал пор, их образование обусловлено диффузионными и рекристаллизационными процессами при изотермическом отжиге в приповерхностном слое металлизации на межфазной границе никель-теллур, который сформирован при десублимации. Десублимация является экзотермическим фазовым переходом, поэтому возможно повышение эффективной температуры и активация физикохимического взаимодействия на межфазной границе. Нижний слой молибдена сплошной (без пор), зеренная структура не разрешима методом РЭМ, так как является нанокристаллической.

Исследование элементного состава показало, что взаимная диффузия элементов гетероструктуры Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 /Mo/Ni в процессе отжига (при температуре 300°C в течение 24 ч) не приводит к существенному изменению элементного состава отдельных слоев гетероструктуры. В то же время у металлизированной поверхности гетероструктуры отмечается повышенное содержание селена и теллура, что обусловлено не объемной диффузией атомов, а массопереносом Те и Se в процессах сублимации с боковой поверхности и последую-

23

щей десублимации на металлизированной поверхности. Механизм формирования в слое металлизации неоднородных пористых областей (до 100 нм) обусловлен массопереносом никеля в десублимированный на его поверхности слой теллурида селена. На глубине около 600 нм от внешней поверхности гетероструктуры атомная концентрация висмута, а затем селена и теллура достигают значений, отвечающих стехиометрии твердого раствора Bi₂Te_{2.4}Se_{0.6}. С учетом толщины металлизации (~500 нм), отклонение атомной концентрации элементов от стехиометрии в объеме твердого раствора Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ наблюдается на толщине не более 100 нм. Таким образом, нанесение на поверхность твердого раствора Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ методом магнетронного слоя молибдена толщиной 250 нм служит достаточным условием предотвращения взаимной диффузии элементов в гетероструктуре (механически полированный твердый раствор Bi₂Te₃-Bi₂Se₃/Mo/Ni) после термического отжига при T = 570 K в течение 24 ч.

На РЭМ-изображении поперечного среза гетероструктуры (рис. 4б), созданной вакуумной конденсацией металлов (Мо и Ni) на поверхность механически полированной и модифицированной ИФО-ветви, хорошо разрешены отдельные слои металлизации и кристаллическая структура твердого раствора Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 . Как и ранее, поры и трещины преобладают в приповерхностной области ветви твердого раствора Bi₂Te₃-Bi₂Se₃. Олнако, в отличие от механической полировки. после ИФО в приповерхностном слое полупроводника доля трещин и открытых пор существенно меньше, что обусловлено энергетическим воздействием ИФО и локальной рекристаллизацией дефектного поверхностного слоя твердого раствора на глубине до 100-200 нм.

Градиент элементного состава в приповерхностной области гетероструктуры Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 /Mo/Ni (рис. 4 г) аналогичен рассмотренному выше для структуры, полученной при подготовке поверхности ветвей только механической полировкой. Взаимная диффузия атомов металлизации (Ni и Mo) и твердого раствора $Bi_2Te_3 + Bi_2Se_3$ при изотермическом отжиге при 570 К практически отсутствует, доля Ni и Mo на глубине ~ 1 мкм от поверхности ветви твердого раствора не превышает 0.1 ат. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подготовка поверхности термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ *n*-типа методами механической полировки поверхности с последующей импульсной фотонной обработкой приводит к увеличению адгезии барьерных и коммутационных слоев Mo/Ni в 3-4 раза.

Энергетическое воздействие ИФО стимулирует локальную рекристаллизацию дефектного слоя у поверхности полупроводниковых ветвей на глубине 100-200 нм, увеличивает твердость приповерхностных слоев твердого раствора Bi₂Te₃-Bi₂Se₃.

Показано, что предложенный способ модификации поверхности термоэлектрических ветвей с применением ИФО практически исключает взаимную диффузию атомов коммутационных слоев (Ni и Mo) и твердого раствора Bi₂Te₃ + Bi₂Se₃ при изотермическом отжиге при температуре 570 К.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 (Договор № 03.G25.31.0246).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Освенский В.Б., Каратаев В.В., Малькова Н.В. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2002. № 2. С. 70.
- Shtern Y.I., Mironov R.E., Shtern M.Y., Sherchenkov A.A., Rogachev M.S. // Acta Physica Polonica A. 2016. V. 129. № 4. P. 785.
- 3. Feng H.P., Yu B., Chen Sh., Collins K., He C., Ren Z.F., Chen G. // Electrochimica Acta. 2011. V. 56. P. 3079.
- 4. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н. // Термоэлектричество. 2012. № 2. С. 76.
- 5. *Марченко О.В., Кашин А.П., Лозбин В.И.* Методы расчета термоэлектрических генераторов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 222 с.
- El-Desouky A., Read A.L., Bardet P.M., Andre M., LeBlan S. // Proceedings of Solid Freeform Fabrication Symposium. 2015. P. 1043.
- Ahmed El-Desouky, Michael Carter, Mohamad Mahmoudi, Alaa Elwany, Saniya LeBlanc // Journal of Manufacturing Processes. 2017. V. 25. P. 411.
- Белоногов Е.К., Дыбов В.А., Костюченко А.В., Кущев С.Б., Санин В.Н., Сериков Д.В., Солдатенко С.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 4. С. 110.
- 9. Дубровина А.Н., Рыбина Л.И., Татаринова Г.Е., Теут А.О., Уфимцева Э.В. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 719.
- Raghavan Srinivasan, Kevin McReynolds, Nicholas W. Gothard, Jonathan E. Spowart // Materials Science and Engineering. 2013. V. 588. P. 376.
- Yang J.Y., Fan X.A., Chen R.G., Zhu W., Bao S.Q., Duan X.K. // J. Alloys and Compounds. 2006. V. 416. P. 270.

- 12. Сабо Е.П. // Термоэлектричество. 2005. № 1. С. 50.
- Gupta Rahul P., Xiong K., White J.B., Kyeongjae Cho, Alshareef H.N., Gnadea B.E. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. 666.
- Iyore O.D., Lee T.H., Gupta R.P., White J.B., Alshareef H.N., Kim M.J., Gnade B.E. // Surface and Interface Analysis. 2009. V. 41. P. @.
- 15. Powder Diffraction File, Alphabetical Index Inorganic Compounds, 1977, JCPDS, Pensilvania 19081, U.S.A.
- Tasi C.-H., Tseng Y.-C., Jian S.-R., Liao Y.-Y., Lin C.-M., Yang P.-F. Chen D.-L., Chen H.-J., Luo C.-W., Juang J.-Y. // J. Alloys and Compounds. 2015. V. 619. P. 834.
- Santamaría J.A., Alkorta J., Sevillano J.G // J. Mater. Res. 2015. V. 30. № 17. P. 2593.

The Effect of Pulsed Photonic Treatment on the Mechanical Properties of Semiconductor Thermoelectric Branches (Based on Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ Solid Solutions) and Adhesion of the Switching Layers

E. K. Belonogov, V. A. Dybov, A. V. Kostyuchenko, S. B. Kushev, D. V. Serikov, S. A. Soldatenko

We carried out comparative studies of the phase composition, morphology, and hardness of semiconductor branches based on a solid solution of $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ *n*-type conductivity, obtained by hot pressing, after surface modification (variants: mechanic processing, pulsed photon treatment (PPT) incoherent light). Using shear tests, we determined the adhesion of commuting and barrier Mo/Ni layers on the modified surfaces of semiconductor branches. It is shown that mechanic polishing and subsequent PPT of thermoelectric branches strengthens the near-surface layer of a solid solution of $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ *n*-type and improves adhesion of commutation and barrier Mo/Ni layers 3-4 times. PPT stimulates local recrystallization of the defect layer at the surface of $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ branches (by 100–200 nm), increases the hardness of near-surface layers, which can promote efficient and stable operation of the thermoelectric generator battery.

Keywords: thermoelectric generator, $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, pulse photon treatment, surface modification, mechanical properties.