

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕТВЕЙ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ

© 2017 Е. К. Белоногов^{1,2}, В. А. Дыбов¹, А. В. Костюченко¹, С. Б. Куцев¹, В. Н. Санин³, Д. В. Сериков¹, С. А. Солдатенко¹

¹Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия

³ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», ул. Старых Большевиков, 54А, 394064 Воронеж, Россия
e-mail: dybovvlad@gmail.com

Поступила в редакцию 03.10.2017

Аннотация. Методами рентгеновской дифрактометрии, локального рентгеноспектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и наноиндентирования проведены исследования фазового и элементного составов, морфологии и механических свойств поверхности полупроводниковых термоэлектрических ветвей (*n*-типа) на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, прошедших импульсную фотонную обработку (ИФО). Установлено, что в результате ИФО в вакууме происходит развитие рельефа поверхности (увеличение шероховатости поверхности, перепада высот) и изменение фазового состава вследствие сублимации селена и теллура. Напротив, ИФО поверхности ветвей в атмосфере Ar уменьшает шероховатость и практически не изменяет фазовый состав ветвей. Определены оптимальные режимы модификации поверхности методом ИФО, позволяющие достигнуть наименьшей шероховатости и повышенной твердости поверхности без изменения фазового состава полупроводниковых термоэлектрических ветвей.

Ключевые слова: термоэлектрический генератор, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, импульсная фотонная обработка, модификация поверхности, механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Основным конструктивным узлом любого термоэлектрического генератора, определяющим ресурс, наработку на отказ и в значительной мере стоимость всего изделия, является термоэлектрический модуль, состоящий из термоэлектрических генераторных батарей. В настоящее время в качестве материалов ветвей термоэлементов, эффективно действующих в диапазоне умеренных температур от 300 до 520 К, широкое распространение получили теллурид висмута (Bi_2Te_3) и твердые растворы на его основе, содержащие Se и Sb. Вариацией их стехиометрического состава могут быть получены ветви как *n*, так и *p*-типа. При избытке висмута и олова образуется *n*-тип, а при избытке теллура и селена – *p*-тип [1]. Соединение ветвей *n*- и *p*-типа в термоэлектрическом элементе обычно осуществляется посредством коммутационных шин, изготовленных из высокопроводящих металлов (Cu, Al). Контакт полупроводника с ком-

мутационной шиной, как правило, обеспечивается их пайкой. Для ограничения диффузии легко подвижных элементов припоя и шины в объем полупроводниковой ветви на её поверхности различными способами создают тонкий барьерный слой (Ni, Mo, Ni-P, Co, Ta-Si-N), обеспечивающий низкую диффузионную подвижность элементов, высокую адгезию и надежный электропроводящий контакт. При эксплуатации термоэлементов на основе теллурида висмута, как правило, происходит деградация контакта полупроводниковой ветви с коммутационной шиной вследствие разных температурных коэффициентов расширения (ТКР), физико-химического взаимодействия и структурных изменений на межфазной границе. Напряжения, возникающие вследствие различия ТКР, приводят при термоциклировании к отслаиванию металлизации. Разрушения при этом локализованы в приграничной области полупроводника [2]. Основные подходы к решению данной проблемы сводятся к мо-

дификации приповерхностных слоев полупроводниковых ветвей. На сегодняшний день поверхности полупроводниковых ветвей теллурида висмута модифицируют механической и химической полировкой [3], электроэрозионной резкой [4], нанесением слоев теллурида висмута лазерной абляцией [5]. Несмотря на большое внимание исследователей, данная проблема до сих пор не решена. В этой связи задача сводится к выбору оптимальных составов барьерных слоев, созданию барьерных слоев необходимой чистоты по примесям, разработке более совершенных способов термомеханической и химической обработки поверхности полупроводниковых ветвей или альтернативных способов модификации поверхности, в частности, такими методами как лазерная, фотонная, плазмохимическая и электронная обработка поверхности. Инновационным способом модификации поверхности материалов является импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением мощных ксеноновых ламп [6]. К достоинствам ИФО относятся: возможность обработки больших площадей, простота и дешевизна оборудования, малое время процесса (1–3 с). При эффективном воздействии на приповерхностный слой (несколько микрометров) материала ИФО практически не изменяет структуру, элементный и фазовый состав, электрические свойства в объеме материала.

Цель работы – установить закономерности фазовых и морфологических превращений, протекающих в приповерхностном слое и оценить механические свойства модифицированной поверхности полупроводниковых термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ (*n*-типа) при ИФО.

МЕТОДИКА

Полупроводниковые ветви на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ были получены путем изостатического прессования порошков соответствующего состава в атмосфере аргона при температуре около 360–380 °С.

ИФО полупроводниковых ветвей проводили на установке УОЛП-1М излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250 в вакууме (10^{-3} Па) и в атмосфере Ar при следующих режимах: 1 – однократное облучение, длительность светового импульса (*t*) от 0.8 до 2.2 с, что соответствует плотности энергии светового импульса (*I*) от 100 до 275 Дж/см²; 2 – двукратное облучение с длительностью светового импульса 0.6 секунды, при *I* каждого импульса 70 Дж/см². В условиях

малой длительности световых импульсов и малой теплопроводности твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ в приповерхностном слое реализуются различные градиенты температуры, поэтому в рамках теории конечных разностей методом математического моделирования для определения температуры решалось уравнение теплопроводности с граничными условиями третьего рода [7]. Объект моделирования представляет собой плоскопараллельную пластину твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ толщиной 5 мм, ИФО которого проводят с одной стороны. В результате моделирования для разных величин дозы облучения при ИФО были рассчитаны соответствующие распределения температуры по толщине образца (рис. 1).

Как видно из рис. 1, при дозах облучения $I = 70\text{--}165$ Дж/см² ($t = 0.6\text{--}1.3$ с) происходит существенное увеличение температуры приповерхностного слоя образца до 0.4–1.0 температуры плавления (T_M), а при $I = 275$ Дж/см² ($t = 2.2$ с) температура достигала $1.7T_M$. В приповерхностном слое идет экспоненциальный спад температуры, и на глубине 1 мм температура составляет

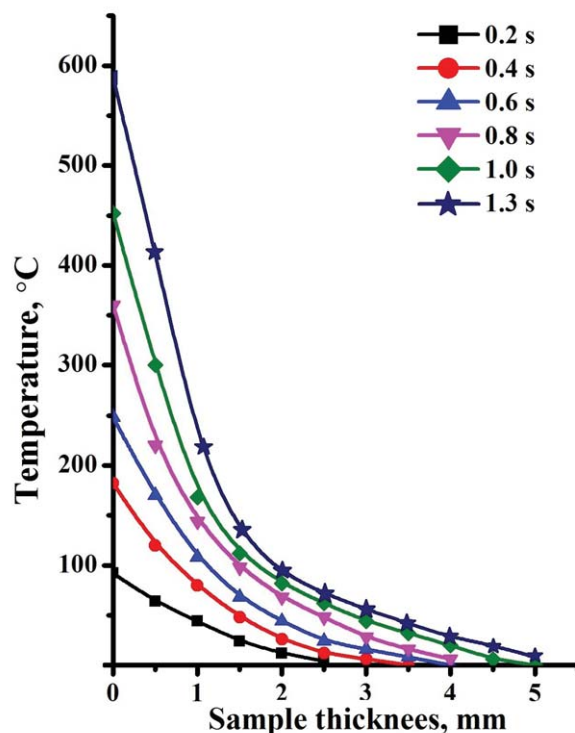


Рис. 1. График распределения температуры по толщине образца в процессе ИФО при различных длительностях светового импульса

[Fig. 1. Graph of the temperature distribution over the thickness of the sample during the PPT process for various light pulse durations]

110–220 °С. Следует отметить, чем выше доза облучения, тем более неоднородно распределяется энергия ИФО по толщине образца; основное поглощение энергии локализовано в тонком приповерхностном слое образцов, что согласуется с данными работ [8, 9].

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). 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 состав-

ляла 15 и 300 мН/мин соответственно. Измерение каждого образца производили не менее восьми раз. Значения твердости по Мейру и модуля Юнга поверхностного слоя образцов определяли по методу Оливера и Фара согласно ГОСТ Р 8.748-2011. Данный блок обработки результатов входит в математический пакет программы «Indentation», прилагаемой к нанотвердомеру.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности ветвей по данным РЭМ

На рис. 2 представлены РЭМ изображения поверхности образца твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ *n*-типа до и после ИФО в вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ Па), в атмосфере аргона. Исследование методом РЭМ показали, что поверхность исходных образцов является слабо развитой и содержит незначительное количество пор субмикронных размеров (0.02–0.1 мкм). Поверхностная плотность пор составляла $\sim 10^7$ см⁻² (рис. 2*a*). Кроме того, на поверхности встречаются дефекты в виде царапин, очевидно обусловленные

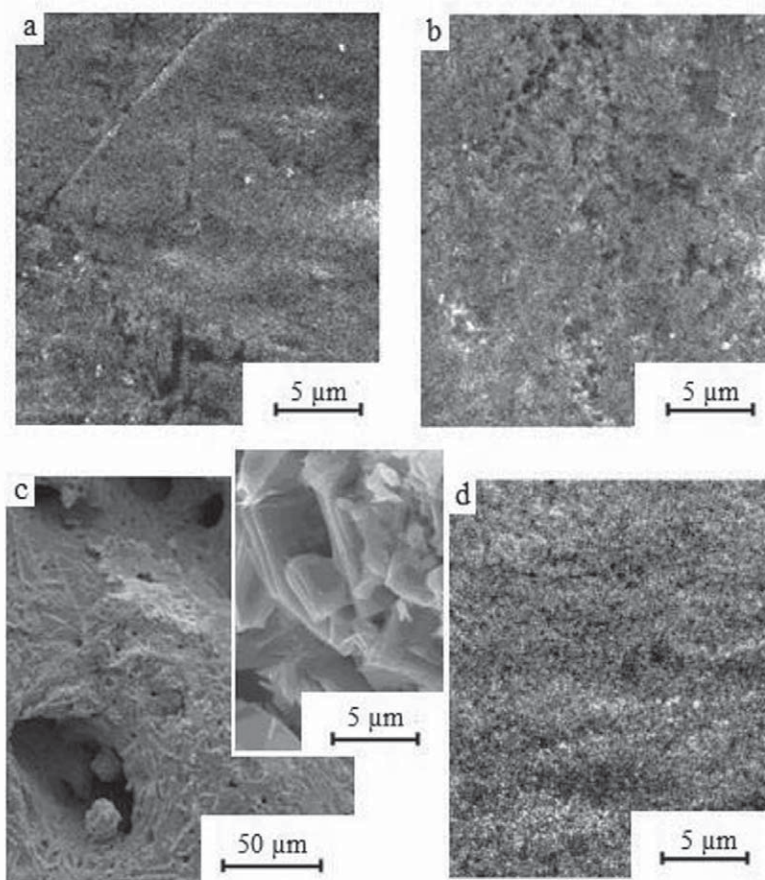


Рис. 2. РЭМ-изображения исходной поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (*a*) и после ИФО в вакууме (10^{-3} Па) при $I = 165$ (*b*) и 275 Дж/см² (*c*) и в аргоне при $I = 165$ Дж/см² (*d*)

[**Fig. 2.** SEM images of the initial surface of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (*a*) and after PPT in vacuum (10^{-3} Pa) at $I = 165$ (*b*) and 275 J/cm² (*c*) and in argon at $I = 165$ J/cm² (*d*)

дефектами поверхности пресса. В результате ИФО в вакууме для всех исследуемых режимов наблюдалось развитие рельефа и увеличение размеров пор. При $I = 165 \text{ Дж/см}^2$ размер пор составлял от 0.2 до 0.4 мкм (рис. 2b), а при $I = 275 \text{ Дж/см}^2$, наряду с субмикронными порами образуются макропоры размером от 50 до 100 мкм с плотностью до $7.5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рис. 2c); в приповерхностном слое формируются анизотропная пластинчатая структура (при толщине пластины $\sim 0.5 \text{ мкм}$ их ширина и длина 3–5 мкм). Пластины произвольно ориентированы и имеют кристаллическую огранку (вставка рис. 2c).

Рельеф поверхности образцов после ИФО в атмосфере аргона (рис. 2d) изменяется в меньшей степени. В отличие от обработки в вакууме применение одинаковых (время, доза облучения) ре-

жимов не вызывает развития и появления дополнительных неоднородностей рельефа, а латеральные размеры и количество нано- и микропор увеличиваются незначительно. Таким образом, ИФО в аргоне при сообщении энергии, достаточной для рекристаллизации приповерхностного слоя материала, сохраняет однородную, изотропную морфологию поверхности.

Морфология поверхности ветвей по данным АСМ

На рис. 3 представлены АСМ изображения поверхности и гистограммы распределения высоты, имеющие смысл плотности вероятности высоты неоднородности поверхности в пределах сканируемого участка, для ветвей $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ до и после ИФО в вакууме и аргоне. Исследование методом АСМ подтверждает данные РЭМ о морфо-

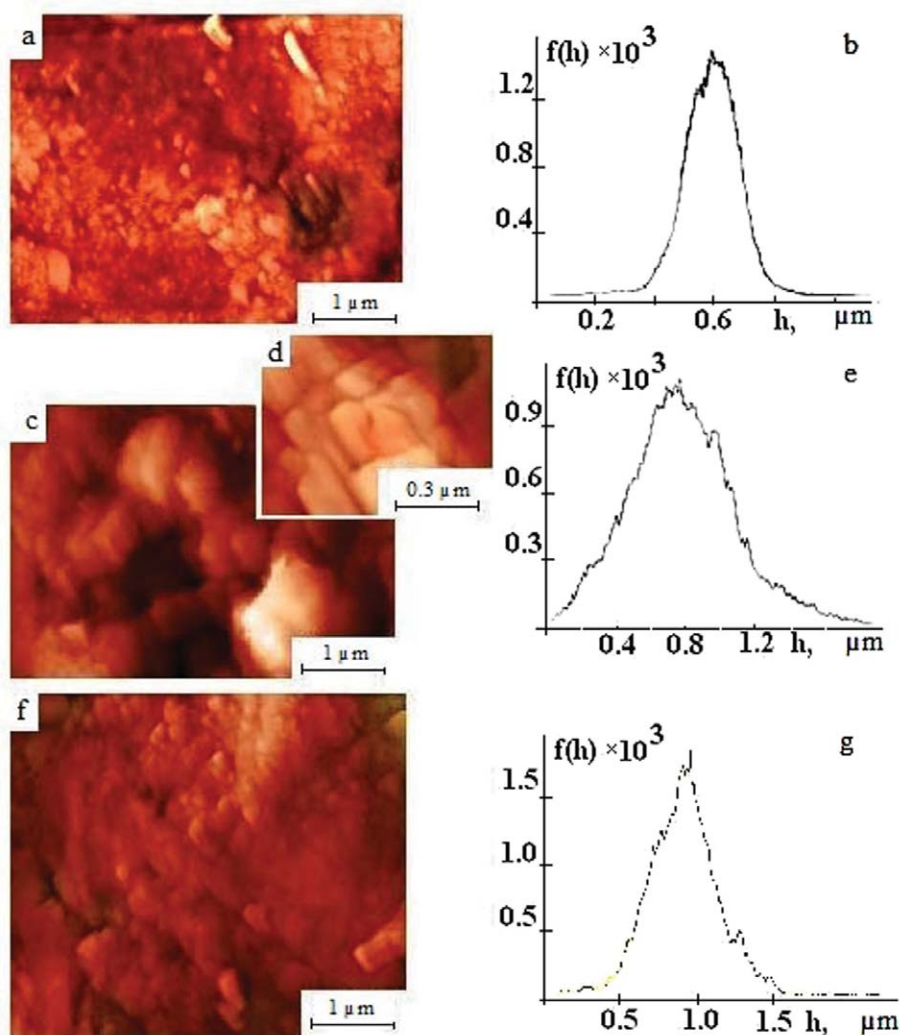


Рис. 3. АСМ сканы поверхности (a, c, d, f) и гистограммы распределения высоты (b, e, g) в области сканирования поверхности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ до (a, b) и после ИФО в вакууме (b, e, g) и в аргоне (f, g)
[Fig. 3. AFM images of the surface (a, c, d, f) and height distribution histogram (b, e, g) in the region of scanning the surface of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ samples before (a, b) and after PPT in vacuum (b, e, g) and in argon (f, g)]

логической неоднородности и двухуровневой (субмикронный и многомикронный массивы) пористости в приповерхностном слое исходного (рис. 3a) материала. Симметричная гистограмма распределения высоты рельефа (рис. 3b) свидетельствует о равных долях открытых пор и выступов в рельефе поверхности; глубина пор и высота выступов около 400 нм, т. е. по порядку величины совпадает с их латеральными размерами (рис. 3a), что указывает на изотропный, в целом, характер рельефа поверхности ветвей $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. В меньшей степени выявлены анизотропные неоднородности поверхности в форме пластин толщиной $\sim 100\text{--}200$ нм и длиной более 1000 нм, которые в пределах области площадью до 50 мкм^2 одинаково ориентированы, что может свидетельствовать о формировании текстуры кристаллитов в процессе прессования порошка твердого раствора.

АСМ сканы поверхности (рис. 3c, d) и гистограмма (рис. 3e) распределения высоты рельефа поверхности ветвей после ИФО в вакууме указывают на существенное увеличение открытой пористости и возвышений рельефа относительно средней высоты. Асимметричная гистограмма свидетельствует о доминировании неоднородностей рельефа пористой природы над выступами. Усиление шероховатости поверхности происходит путем увеличения глубины пор, высоты возвышений, их латеральных размеров, а также выявлено возрастание доли анизотропных неоднородностей – пластин, расположенных в горизонтальной плоскости поверхности (рис. 3d). Наблюдаемое изменение рельефа поверхности обусловлено процессами рекристаллизации в приповерхностном слое и частичной сублимацией летучих компонентов материала.

АСМ скан поверхности (рис. 3f) и гистограмма (рис. 3g) распределения высоты рельефа ветвей после ИФО в аргоне показывают однородный

рельеф и изотропные неоднородности, сходные по морфологическим признакам с исходной поверхностью. Симметричная форма гистограммы указывает на морфологическое сходство рельефа поверхности после ИФО и в исходном состоянии (сравнить рис. 3a, b и 3f, g). В отличие от ИФО в вакууме, атмосфера аргона ограничивает сублимацию летучих компонентов, способствует снижению градиента температуры в приповерхностном слое полупроводника и мешает формированию пластинчатой морфологии кристаллитов в процессе рекристаллизации.

В табл. 1 сведены результаты анализа зависимости параметров рельефа от условий модификации поверхности. Очевидно, что в результате ИФО в вакууме происходит существенное развитие рельефа.

Установлена зависимость шероховатости поверхности ветвей теллурида висмута от дозы облучения при ИФО в атмосфере аргона. Величина средней шероховатости при увеличении удельной дозы энергии от 70 до 165 Дж/см^2 монотонно снижается от 185 до 120 нм. Т. е. по мере увеличения дозы излучения, поступившего на поверхность образца, микрорельеф ветвей становится более гладким.

Как следует из таблицы, с изменением масштаба области сканирования перепад высоты рельефа коррелировано убывает в исходном образце и после ИФО в аргоне; в случае ИФО в вакууме эта корреляция существенно ниже. Аналогично на исходном образце и после ИФО в аргоне убывает и шероховатость, однако, для образца после ИФО в вакууме эта корреляция практически отсутствует. Исходя из масштабной инвариантности (скейлинга гипотеза), такие параметры, как перепад высоты и шероховатость поверхности должны быть нечувствительны к размерности и симметрии системы, но при условии существенного превышения

Таблица 1. Параметры рельефа поверхности ветвей на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ до и после ИФО в вакууме и в аргоне

[Table 1. The parameters of the surface relief of branches based on the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ solid solution before and after PPT in vacuum and in argon]

Обработка поверхности [Surface treatment]	Исходный образец [source sample]		ИФО в вакууме [PPT in vacuum]		ИФО в аргоне [PPT in Ar]	
Область сканирования, мкм^2 [Scan area, μm^2]	36	2	36	2	36	2
Перепад высоты, нм [Height difference, nm]	1109	357	1895	1353	2065	707
Шероховатость, нм [Roughness, nm]	73	41	235	215	185	65

критического радиуса корреляции. Рельеф поверхности после ИФО в вакууме характеризуется наименьшим радиусом масштабной инвариантности, т. е. при любом масштабировании будут зарегистрированы максимальные величины перепада высоты и шероховатости. Следовательно, ИФО в вакууме формирует наиболее рыхлую структуру приповерхностного слоя материала. Интенсивная эрозия поверхности происходит в результате сублимации селена и теллура, чему способствует эффективная температура (до температуры плавления), создаваемая на поверхности образцов, (при $I \geq 165$ Дж/см², рис. 1).

Фазовый состав ветвей по данным РД и МА

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы ветвей до и после ИФО в вакууме при $I = 165$ Дж/см².

Анализ показал, что на дифрактограмме исходной ветви (кривая 1) присутствуют отражения, соответствующие только ромбэдрической решетке $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}(\text{R}\bar{3}\text{m})$ [10]. Относительно высокая интенсивность отражений (006) и (0015) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ свидетельствует о наличии преимущественной текстуры с осью зоны $\langle 0001 \rangle$. В результате ИФО на дифрактограммах появляются два

дополнительных пика, которые свидетельствуют об образовании новой кристаллической фазы. При интерпретации дифрактограмм было высказано предположение, что данные отражения возникают от фазы $\text{BiTe}_{1-x}\text{Se}_x$ с гексагональной решеткой ($\text{P}\bar{3}\text{m1}$, $a = 0.4335$ нм, $c = 2.405$ нм) [10]. При данных режимах ИФО на поверхности ветвей создаются температуры $\sim 770\text{--}870$ К, а, как известно, как Se, так Te при нагреве в вакууме сублимируют. В результате, согласно диаграмме состояния [11], происходит перитектоидный распад $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ до ближайшего стехиометрического интерметаллида $\text{BiTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Фазу $\text{BiTe}_{1-x}\text{Se}_x$ можно рассматривать как твердый раствор замещения в системе двух изоморфных соединений $\text{BiTe}(\text{P}\bar{3}\text{m1}$, $a = 0.4335$ нм, $c = 2.405$ нм) и $\text{BiSe}(\text{P}\bar{3}\text{m1}$, $a = 0.4179$ нм, $c = 2.310$ нм). Оценка содержания Se в $\text{BiTe}_{1-x}\text{Se}_x$ по правилу Вегарда показала, что значение $x = 0.35$. Данные, полученные в результате энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (табл. 2), показали, что в результате ИФО происходит уменьшение концентрации Te и Se, и значение x при 275 Дж/см² было равно 0.23.

Как видно из рис. 4 для образцов, прошедших ИФО, наблюдается снижение относительной ин-

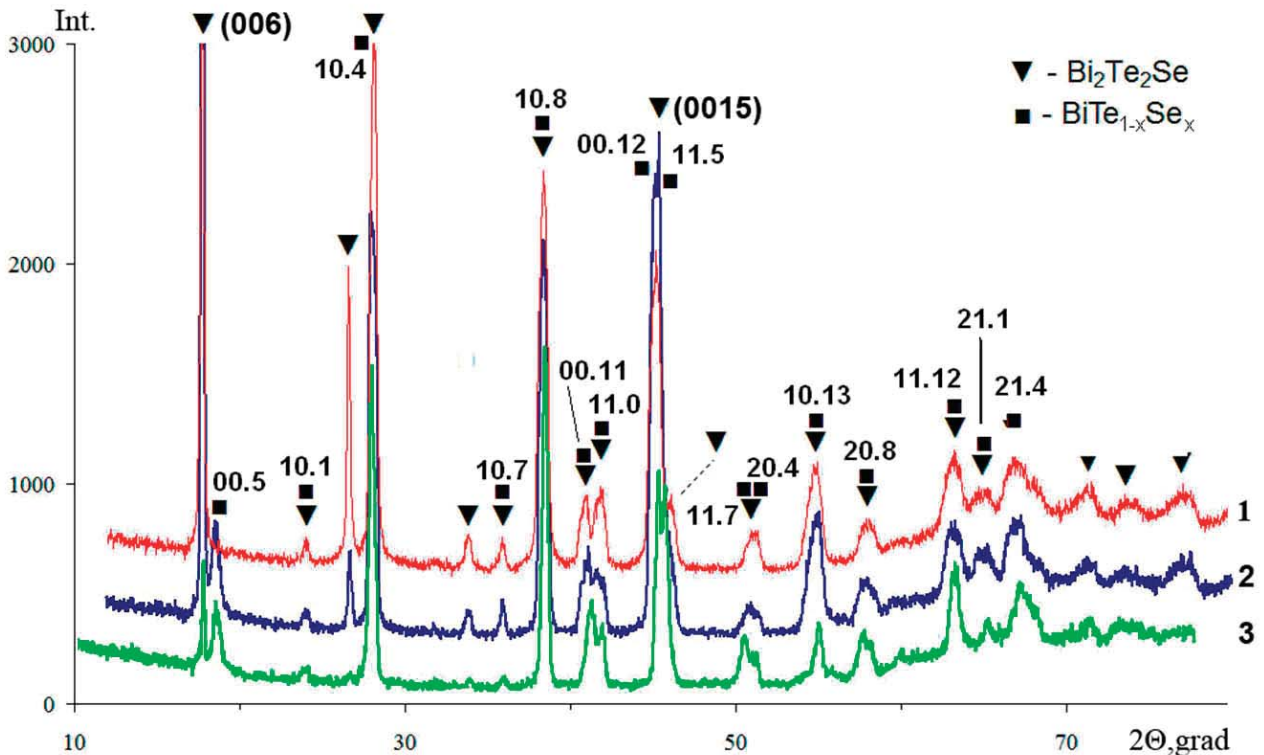


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы ветвей на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ (n -тип) до (кривая 1) и после ИФО в вакууме при различных I : 165 Дж/см² (кривая 2) и 275 Дж/см² (кривая 3)

[Fig. 4. X-ray diffraction patterns of branches based on the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ solid solution (n -type) before (curve 1) and after PPT in vacuum for various I : 165 J/cm² (curve 2) and 275 J/cm² (curve 3)]

Таблица 2. Элементный состав приповерхностных слоев ветвей на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ n -типа, прошедших ИФО в вакууме

[Table 2. The elemental composition of the near-surface layers of branches based on the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (n -type) solid solution that passed PPT in vacuum]

Элемент [Element]	Количество (ат.%) [Quantity (at.%)]		
	Исходный образец [source sample]	ИФО в вакууме [PPT in vacuum]	
		$I = 165 \text{ Дж/см}^2$ [$I = 165 \text{ J/cm}^2$]	$I = 275 \text{ Дж/см}^2$ [$I = 275 \text{ J/cm}^2$]
Te	45.96	45.01	39.08
Bi	42.73	46.49	49.47
Se	11.3	8.49	11.44

тенсивности отражений (006) и (0015) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Очевидно, это связано с процессом рекристаллизации зерен этой фазы в процессе ИФО и образованием зерен с произвольной ориентации.

На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы полупроводниковых ветвей до и после ИФО в атмосфере Ar при различных дозах облучения.

В отличие от отжига в вакууме, фазовый состав ветвей в результате ИФО в аргоне не изменился. Стабильность фазового состава приповерхност-

ной области ветвей после ИФО в аргоне обусловлена блокированием процесса сублимации селена и теллура в процессе ИФО при атмосферном давлении в реакционной камере. Данные элементного состава, полученные в результате энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, показали хорошее соответствие с фазовым составом. Как и в случае отжига в вакууме ИФО в атмосфере аргона приводит к снижению относительной интенсивности отражений (006) и (0015) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ по мере увеличения энергии импульса.

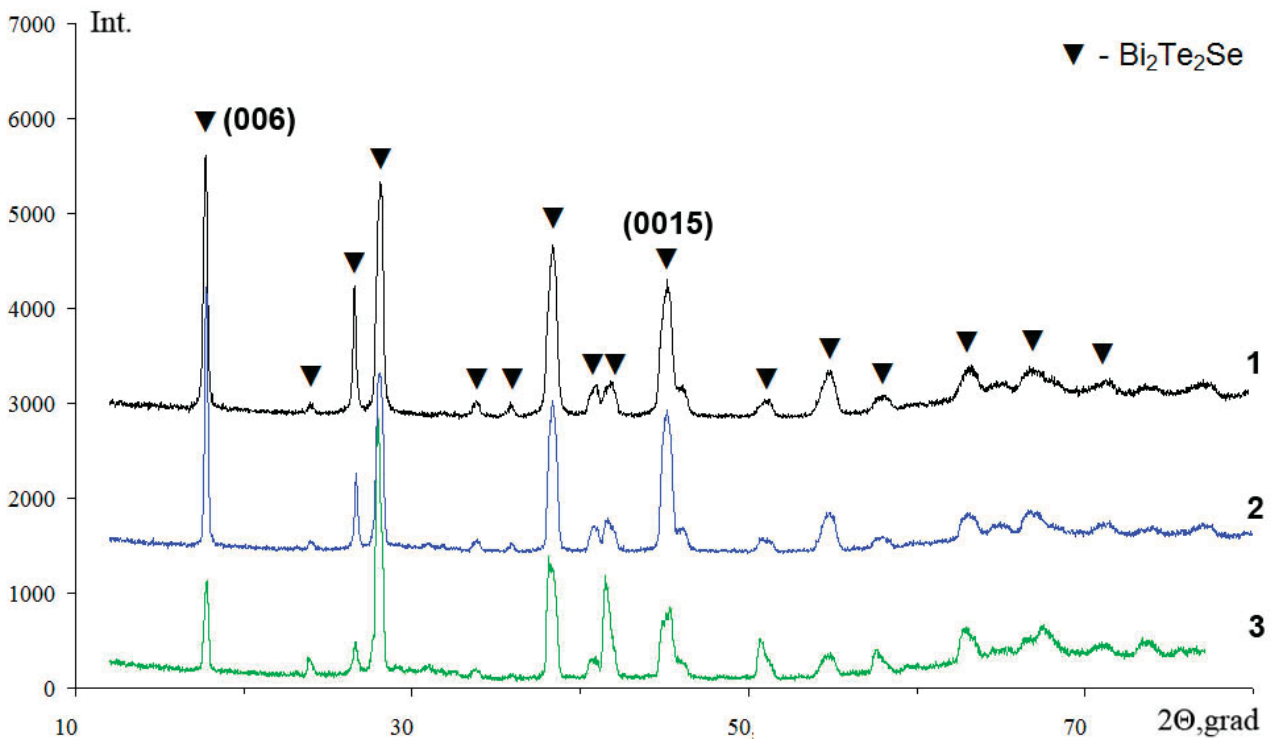


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы ветвей на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (n -тип) до (кривая 1) и после ИФО в атмосфере аргона при различных I : при 100 Дж/см^2 (кривая 2); при 165 Дж/см^2 (кривая 3)

[Fig. 5. X-ray diffraction patterns of branches based on a $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ solid solution (n -type) before (curve 1) and after PPT in an argon atmosphere for different I : at 100 J/cm^2 (curve 2); at 165 J/cm^2 (curve 3)]

Механические свойства приповерхностного слоя ветвей

В табл. 3 представлены величины твердости (H) и модуля упругости (E) приповерхностного слоя полупроводниковых ветвей. Глубина проникновения индентора составляла 0.6–0.9 мкм и 3.0–4.1 мкм при нагрузке 10 и 200 мН соответственно.

Как видно из табл. 3, для исходных ветвей наблюдается снижение величины H при увеличении максимальной нагрузки на индентор, в то же время при обеих нагрузках величины E одинаковы. Неизменность упругого модуля при увеличении нагрузки может наблюдаться в случае однородного фазового состава и пористости ветвей по глубине. Повышение пластичности при увеличении нагрузки может быть обусловлено субструктурными различиями по глубине ветвей: снижением дисперсности зеренной структуры и снижением плотности линейных и точечных дефектов по направлению от поверхности к внутренней области ветвей.

В результате ИФО при $I = 125 \text{ Дж/см}^2$ как в вакууме, так и в атмосфере аргона независимо от используемой нагрузки наблюдается возрастание твердости приповерхностного слоя ветвей в среднем на 20 %, упругого модуля до 10 %. Величина E достигает 33.3 ГПа, что соответствует E монокристаллического Bi_2Te_3 [12]. Такой результат может быть связан со снижением внутренней нанопористости ветвей (слиянием нанопор и формированием открытой пористости).

Твердость и модуль Юнга приповерхностного слоя ветвей, подвергнутых ИФО при $I = 165 \text{ Дж/см}^2$ в атмосфере аргона, соответствуют H и E исходных

ветвей. В результате ИФО ветвей при $I = 165 \text{ Дж/см}^2$ в вакууме наблюдается снижение величины E при индентировании с $F = 10 \text{ мН}$. Снижение E после ИФО в вакууме, очевидно, связано с фазовым превращением $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в $\text{BiTe}_{0.75}\text{Se}_{0.35}$ в приповерхностной области ветвей.

Таким образом, максимальные величины твердости и модуля упругости приповерхностного слоя наблюдаются в ветвях, подвергнутых ИФО с $I = 125 \text{ Дж/см}^2$.

ВЫВОДЫ

Показана возможность модификации поверхности полупроводниковых термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ n -типа. Установлено, что в результате ИФО в вакууме происходит развитие рельефа поверхности (увеличение шероховатости поверхности, перепада высот) и изменение фазового состава вследствие сублимации селена и теллура. ИФО в атмосфере Ar приводит к уменьшению шероховатости поверхности и не приводит к изменению фазового состава ветвей. Определены оптимальные режимы модификации поверхности методом ИФО с наименьшей шероховатостью и повышенной твердостью без изменения фазового состава полупроводниковых термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ n -типа.

Работа выполнена 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).

Таблица 3. Твердость и модуль упругости приповерхностного слоя полупроводниковых ветвей на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$

[Table 3. Hardness and modulus of elasticity of the near-surface layer of semiconductor branches based on the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ solid solution]

F , мН [F , mN]	10		200	
Режимы ИФО [PPT modes]	H , ГПа [H , GPa]	E , ГПа [E , GPa]	H , ГПа [H , GPa]	E , ГПа [E , GPa]
Без обработки [Without treatment]	1.1±0.2	29.7±4.9	0.9±0.1	29.5±3.6
Вакуум 10^{-3} Па; $t = 1.0$ с; $I = 125 \text{ Дж/см}^2$ [Vacuum 10^{-3} Pa; $t = 1.0$ s; $I = 125 \text{ Дж/см}^2$]	1.3±0.1	31.7±0.5	1.1±0.1	31.1±1.4
Вакуум 10^{-3} Па; $t = 1.3$ с; $I = 165 \text{ Дж/см}^2$ [Vacuum 10^{-3} Pa; $T = 1.3$ s; $I = 165 \text{ Дж/см}^2$]	0.8±0.1	26.6±4.0	0.9±0.1	29.6±1.0
$\text{Ar } 1 \cdot 10^5$ Па; $t = 1.0$ с; $I = 125 \text{ Дж/см}^2$ [Ar $1 \cdot 10^5$ Pa; $t = 1.0$ s; $I = 125 \text{ Дж/см}^2$]	1.2±0.2	32.0±3.0	1.1±0.1	33.3±2.7
$\text{Ar } 1 \cdot 10^5$ Па; $t = 1.3$ с; $I = 165 \text{ Дж/см}^2$ [Ar $1 \cdot 10^5$ Pa; $t = 1.3$ s; $I = 165 \text{ Дж/см}^2$]	1.1±0.1	29.3±1.9	0.9±0.1	30.4±3.3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brostow W. // *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, № 22, pp. 2931–2936.
2. Симкин А. В., Бирюков А. В., Репников Н. И., Иванов О. Н. // *Термоэлектричество*, 2012, № 2, с. 76–82.
3. Feng H.-P., Yu B., Chen Sh., Collins K., He C., Ren Z. F., Chen G. // *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 3079–3084.
4. Бирюков А. В., Репников Н. И., Иванов О. Н., Симкин А. В. // *Термоэлектричество*, 2011, № 3, с. 36–42.
5. Virt I. S., Shkumbatyuk T. P., Kurilo I. V., Rudyi I. O., Lopatinskyi T. Ye., Linnik L. F., Tetyorkin V. V., Phedorov A. G. // *Semiconductors*, 2010, vol. 44, № 4, pp. 544–549.
6. Ievlev V. M. // *Usp. Khim.*, 2013, vol. 82, № 9, pp. 815–834.
7. Иевлев В. М., Кушев С. Б., Сербин О.В. и др. // *Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение*, 2001, № 1.10, с. 77–79.
8. Двуреченский, А. В., Качурин, Г. А., Нидаев Е. В. *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов*. М.: Наука, 1982, 208 с.
9. Борисенко В. Е. *Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве*. Минск: Навука і тэхніка, 1992, 248 с.
10. *Powder Diffraction File, Alphabetical Index Inorganic Compounds*. 1977, JCPDS, Pensilvania 19081, U.S.A.
11. *Binary Alloy Phase Diagrams* / Ed. Massalski T. B., Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
12. Lamuta C., Cupolillo A., Politano A., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V., Alfano M., Pagnotta L. // *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.*, 2016, vol. 253, № 6, pp. 1082–1086.

MODIFICATION OF THE SURFACE OF THERMOELECTRIC BRANCHES BASED ON A Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 SOLID SOLUTION BY PULSE PHOTON TREATMENT METHOD

© 2017 E. K. Belonogov^{1,2}, V. A. Dybov¹, A. V. Kostyuchenko¹, S. B. Kushev¹, V. N. Sanin³, D. V. Serikov¹, S. A. Soldatenko¹

¹Voronezh State Technical University, 14 Moskovskii av., 394026 Voronezh, Russia

²Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh Russia

³Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy»
54A StaryhBol'shevikov str., 394064 Voronezh, Russia
e-mail: dybovvlad@gmail.com

Received 03.10.2017

Abstract. Degradation of the contact of the semiconductor legs of a thermoelement based on bismuth telluride with a commutation contact is a problem that hinders the commercial production of thermoelectric generators. The solution to this problem is to modify the near-surface layers of semiconductor legs. The aim of the research is to establish the regularities of phase and morphological transformations occurring in the near-surface layer and to evaluate the mechanical properties of the modified surface of semiconductor thermoelectric legs based on a Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 (*n*-type) solid solution under pulsed photon treatment. Semiconductor legs based on the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 solid solution were obtained by isostatic pressing of powders of the appropriate composition in an argon atmosphere at a temperature of about 360–380 °C. Pulsed photon treatment (PPT) of semiconductor legs was carried out by the emission of three gas-discharge xenon lamps in vacuum (10–3 Pa) and in an Ar atmosphere. The processing time was 0.6–2.2 s, while the energy density of the light flux arriving at the surface of the samples varied from 70 to 275 J/cm². The phase composition was studied by X-ray diffractometry, the elemental composition was investigated by the method of local X-ray spectral microanalysis, and scanning electron microscopy and atomic force microscopy were used to study the surface morphology. The hardness of the samples was investigated by the method of measuring nanoindentation. It has been established that PPT in vacuum leads to the development of the surface relief (an increase in the surface roughness and height difference) and a change in the phase composition due to the sublimation of selenium and tellurium. On the contrary, the PPT in the Ar atmosphere reduces the roughness and scarcely changes the phase composition of the legs. The research has determined the optimal modes of surface modification that allow to achieve the least roughness and high surface hardness without changing the phase composition of semiconductor thermoelectric legs by the PPT method.

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

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the resolution of the Government of the Russian Federation of April 9, 2010. No. 218 (Contract No. 03.G25.31.0246).

REFERENCES

1. Brostow W. J. *Mater. Res.*, 2012, vol. 27, no. 22. pp. 2931–2936. DOI: 10.1557/jmr.2012.335
2. Simkin A. V., Biryukov A. V., Repnikov N. I., Ivanov O. N. *Journal of Thermoelectricity*, 2012, no. 2, pp. 70–75.
3. Feng H.-P., Yu B., Chen Sh., Collins K., He C., Ren Z. F., Chen G. *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 3079–3084. DOI:10.1016/j.electacta.2010.12.008
4. Biryukov A. V., Repnikov N. I., Ivanov O. N., Simkin A. V. *Journal of Thermoelectricity*, 2011, no. 3, pp. 35–40.
5. Virt I. S., Shkumbatyuk T. P., Kurilo I. V., Rudyi I. O., Lopatinskiy T. Ye., Linnik L. F., Tetyorkin V. V., Phedorov A. G. *Semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 4, pp. 544–549. DOI: 10.1134/S1063782610040238
6. Ievlev V. M. *Usp. Khim.*, 2013, vol. 82, no. 9, pp. 815–834.
7. Ievlev V. M., Kushev S. B., Serbin O. V., et al. *Vestnik VGTU. Ser. Materialovedenie*, 2001, no. 1.10, pp. 77–79. (in Russian)
8. Dvurechenskiy, A. V., Kachurin, G. A., Nidaev E. V. *Pulse Annealing of Semiconductor Materials*. Moscow, Science Publ., 1982, 208 p. (in Russian)
9. Borisenko V. E. *Solid-Phase Processes in Semiconductors at Pulsed Heating*. Minsk, Science and technology Publ., 1992, 248 p. (in Russian)
10. *Powder Diffraction File, Alphabetical Index Inorganic Compounds*. 1977, JCPDS, Pensilvania 19081, U.S.A.
11. Massalski T. B. *Binary alloy phase diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
12. Lamuta C., Cupolillo A., Politano A., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V., Alfano M., Pagnotta L. *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.*, 2016, vol. 253, no. 6, pp. 1082–1086. DOI: 10.1002/pssb.201552760

Белоногов Евгений Константинович – д. ф.-м. н., профессор, Воронежский государственный технический университет, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2467633, e-mail: ekbelonogov@mail.ru

Дыбов Владислав Анатольевич – аспирант, м. н. с., Воронежский государственный технический университет; тел.: +7(473) 2467633, e-mail: dybovvlad@gmail.com

Костюченко Александр Викторович – к. ф.-м. н., зав. лабораторией, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7(473) 2467633, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Кущев Сергей Борисович – д. ф.-м. н., профессор, в. н. с., Воронежский государственный технический университет; тел.: +7(473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Санин Владимир Николаевич – д. ф.-м. н., профессор, ВУНЦ ВВС «ВВА им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»; тел.: +7(473) 2467633, e-mail: vsanin@go.ru

Серикив Дмитрий Владимирович – м. н. с., Воронежский государственный технический университет; тел.: +7(473) 2467633, e-mail: dmitriy.tut@mail.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич – к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7(473) 2467633, e-mail: cossack408@mail.ru

Dybov Vladislav A. – postgraduate student, Junior Researcher, Voronezh State Technical University; ph.: +7(473) 2467633, e-mail: dybovvlad@gmail.com

Belonogov Evgenii K. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Voronezh State Technical University, Voronezh State University; ph.: +7(473)2467633, e-mail: ekbelonogov@mail.ru

Kostyuchenko Aleksandr V. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of Laboratory, Voronezh State Technical University; ph.: +7(473) 2467633, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Kushev Sergei B. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Leading Researcher, Voronezh State Technical University; ph.: +7(473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Sanin Vladimir N. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy»; ph.: +7(473) 2467633, e-mail: vsanin@ro.ru

Serikov Dmitrii V. – Junior Researcher, Voronezh State Technical University; ph.: +7(473) 2467633, e-mail: dmitriy.tut@mail.ru

Soldatenko Sergei A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Voronezh State Technical University; ph.: +7(473) 2467633, e-mail: cossack408@mail.ru