

ориентацией (100) установлено, что средняя плотность дислокаций в них не превышает значения  $1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ .

Показали, что для сильнолегированного ( $\sim 9,0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) образца антимонида индия при комнатной температуре и температуре жидкого азота показали, что значение оптического пропускания в интервале длин волн 3—5 мкм составляет не менее 40 %.

#### Библиографический список

1. Гринченко, Л. Я. Современное состояние и перспективы ИК-фотоэлектроники / Л. Я. Гринченко, В. П. Пономаренко, А. М. Филачев // Прикладная физика. – 2009. – № 2. – С. 57–62.
2. Wafer Technology Ltd [Электронный ресурс]. – Website. Bucks : Wafer Technology Ltd, 2011. // <http://www.wafertech.co.uk>
3. Galaxy Compound Semiconductors, Inc.: [Электронный ресурс]. – Website. Spokane, WA: Galaxy Compound Semiconductors, 2006. // <http://www.galaxywafer.com/>
4. Intel and QinetiQ Collaborate on Transistor Research: [Электронный ресурс]. – Website: Intel, 2005. // <http://www.intel.com/pressroom/arihive/releass/2005/20050208corp.htm> // Рекламные материалы фирмы Intel, 2005.
5. Филачев, А. М. Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы / А. М. Филачев, И. И. Таубкин, М. А. Тришенков. – М. : Физматкнига, 2005. – 236 с.
6. Астахов, В. П. Планарные фотодиоды с эффектом Бурштейна—Мосса на основе жидкофазных эпитаксиальных струк-

тур из антимонида индия / В. П. Астахов, В. В. Карпов, В. В. Крупухин, В. Ф. Чишко, А. А. Шлёнский // Тез. докл. 21 Междунар. науч.-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. – М., 2010. – С. 152–253.

7. Delauney, P. Y. Substrate removal for high quantum efficiency back side illuminated type-II InAs/GaSb photodetectors / P. Y. Delauney, B. M. Nguyen, D. Hofman, M. Razeghi // J. Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91, N 23. – P. 231106–231109.

8. Мильвидский, М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике / М. Г. Мильвидский. – М. : Наука, 1986. – 144 с.

9. Firebird Semiconductors Ltd [Электронный ресурс]. – Website. Trail : Firebird Technologies Inc., 2008 – // <http://www.firebird.bc.ca/>

10. Мильвидский, М. Г. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников / М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский. – М. : Металлургия, 1984. – 256 с.

11. Бублик, В. Т. Нестехиометрия и собственные точечные дефекты в GaSb / В. Т. Бублик, А. Н. Морозов, В. М. Смирнов, А. Г. Мильвидская // Кристаллография. – 1992. – Т. 37, вып. 6. – С. 1542–1550.

12. Юрова, Е. С. Потенциальный однозондовый метод измерения неоднородности антимонида и арсенида индия / Е. С. Юрова, А. Ш. Аронов, И. М. Юрьева и др. // Заводская лаборатория. – 1979. – № 4. – С. 344–347.

13. Громова, Т. И. Неоднородность антимонида индия, легированного теллуром, германием, кадмием и кремнием / Т. И. Громова, М. Н. Кеворков, А. Н. Попков и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1985. – № 12. – С. 2080–2081.

*Авторы выражают благодарность Л. А. Балагурову и А. Г. Белову за проведение измерений оптического пропускания.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Госконтракта № 16.513.12.3024.*

УДК 621.315.592:548.73

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИКОНТАКТНОЙ ОБЛАСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2012 г. В. Т. Бублик, А. И. Воронин, В. Ф. Пономарев\*, Н. Ю. Табачкова  
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
\*ООО «НПО «Кристалл»

Выявлены разрушения термоэлектрического материала на основе теллурида висмута под воздействием высоких температур, что препятствует применению этих материалов для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Предложены механизмы протекающих процессов. Показано, что промышленная технология электроискровой резки материала приводит к возникновению нарушенного слоя, который при последующей пайке термоэлементов способствует проникновению припоя в объем термоэлектрического материала.

**Ключевые слова:** термоэлектрический материал, теллурид висмута, структура.

### Введение

Для утилизации бросового тепла и его преобразования в электрическую энергию в настоящее время активно используют термоэлектрические преобразователи, работа которых основана на эффекте Зеебека. Преобразователь (генератор) состоит из модулей, которые создают разность потенциалов в градиенте температур. Модуль представляет

собой совокупность термоэлементов, состоящих из твердых растворов на основе теллурида висмута с нанесенными на рабочие поверхности металлическими антидиффузионными и контактными слоями, электрически соединенных, как правило, последовательно. В стандартном термоэлектрическом модуле термоэлементы помещены между двумя плоскими «керамическими пластинами» на основе оксида алюминия (рис. 1) [1].

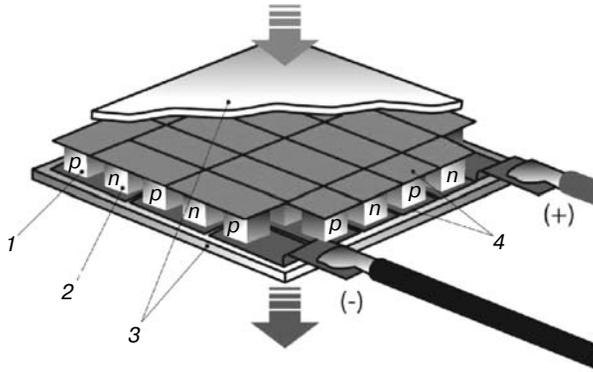


Рис. 1. Стандартный термоэлектрический модуль:  
1 — полупроводник *p*-типа проводимости; 2 — полупроводник *n*-типа; 3 — керамические пластины; 4 — коммутационные шины

Принцип действия модуля основан на эффекте Зеебека — прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую. Температурные режимы работы генератора предъявляют серьезные требования к качеству материала, его устойчивости к воздействию перепадов температур, качеству антидиффузионного покрытия. Халькогениды висмута и сурьмы характеризуются слоистой структурой (типа тетрадимита), что является предпосылкой сильной анизотропии электрофизических свойств, и легко раскалываются по плоскостям спайности при механическом воздействии или резком перепаде температур. Достижение низкого контактного сопротивления и высокой адгезионной способности коммутационных слоев является одной из важнейших задач технологии термоэлектрических преобразователей.

Применяемый в работе метод получения материала (метод Бриджмена) позволяет максимально использовать анизотропию электрофизических свойств для достижения высокой добротности. Однако в процессе эксплуатации термоэлектрических генераторных модулей были выявлены случаи выхода из строя модуля при температуре 170 °С. Причиной отказа послужили необратимые изменения структуры приконтактного слоя. Трещины, образовавшиеся вдоль плоскостей спайности, приводили к разрушению всей поверхности контакта металл—полупроводник, что обуславливало резкое увеличение контактного сопротивления. Разрушения термоэлектрического материала исключают использование генераторных модулей при температурах 170 °С и более, что не отвечает современным требованиям к генераторным модулям. Цель работы — выяснение причин разрушения термоэлементов в результате воздействия температур от 170 °С.

#### Образцы и методы исследования

Образцы для исследований представляли 12 последовательно спаянных при помощи припоя SnSb термоэлементов размером  $1,4 \times 1,4 \times 1,6$  мм<sup>3</sup> с коммутационными и антидиффузионными покрытиями.

Были проведены ресурсные испытания контрольных образцов микромодулей в виде отжига при температуре 150 и 170 °С на протяжении 1000 ч. Контрольные измерения термоэлектрической добротности и электрического сопротивления проводили каждые 200 ч методом Хармана [2]. Образцы были запаяны под вакуумом в кварцевой ампуле, после чего помещены в печь при постоянной температуре. Контроль температуры осуществляли с точностью  $\pm 0,5$  °С.

Фазовый анализ материала выполняли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Составы используемых материалов были следующие:

- $\text{Bi}_2[\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05}]_3$  — *n*-тип проводимости;
- $[\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}]_2\text{Te}_3$  — *p*-тип.

#### Результаты исследования и их обсуждение

В процессе отжига образцов при 170 °С были выявлены нарушения геометрии, в приконтактной области появились трещины, вследствие чего образцы деформировались. Этот эффект наблюдали исключительно на материале *n*-типа проводимости. На рис. 2 представлен внешний вид термоэлектрического материала (ТЭМ) в месте контакта с припоем после отжига при 170 °С. Заметна область, в которой структура и состав иные, чем в объеме материала. Микромодули, прошедшие отжиг при 150 °С, не были повреждены и выдержали полный отжиг в течение 1000 ч.

В случае отжига аналогичных микромодулей при 200 °С, но с использованием припоя BiSb, не было выявлено критических деформаций, приводящих к разрушениям термоэлементов.

На рис. 3 представлены карты, полученные с области материала, приведенной на рис. 2, в излучении элементов висмута (б), теллура (в) и олова (г) методом энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6480LV. В объеме



Рис. 2. Металлографическое изображение внешнего вида ТЭМ без припоя после отжига

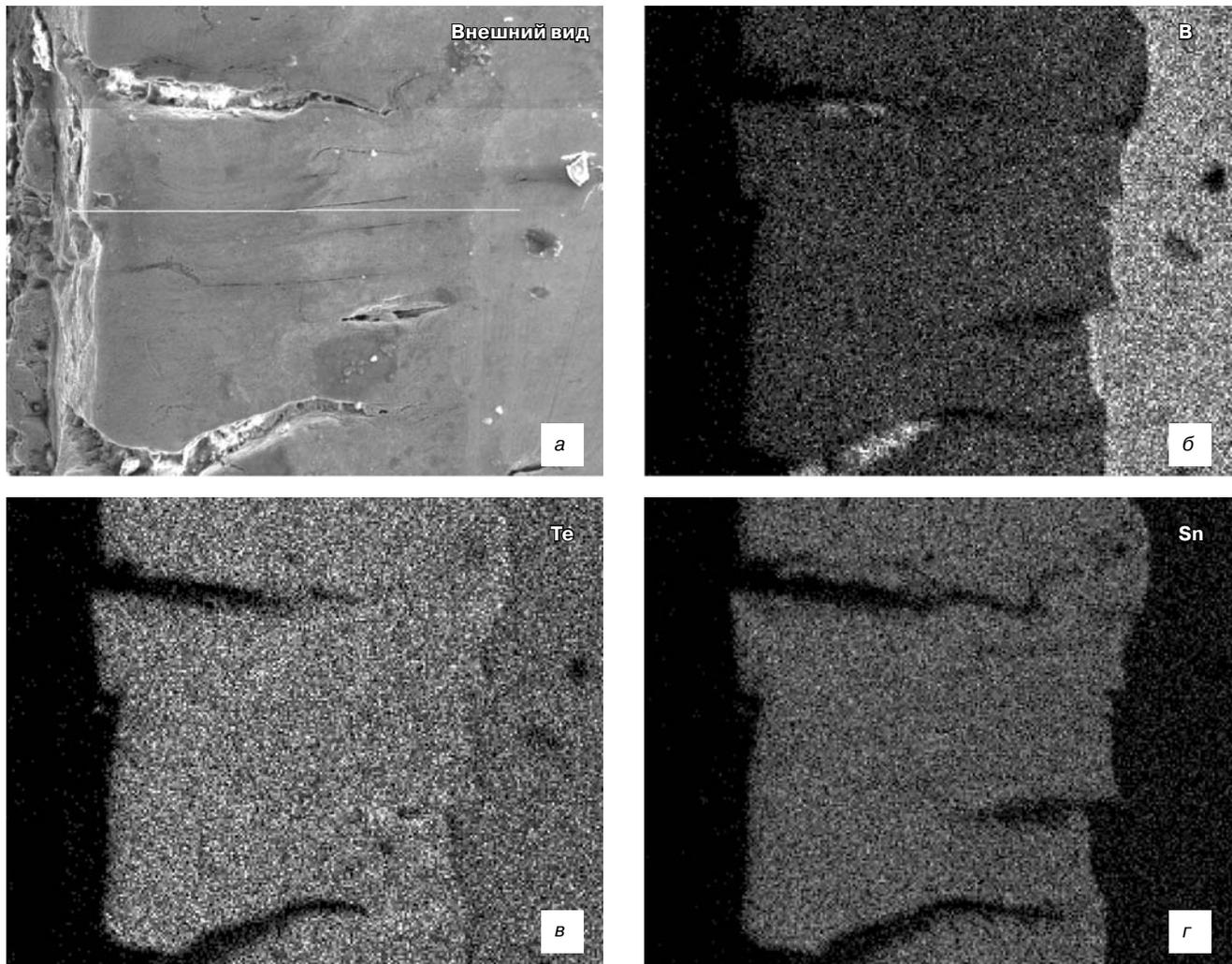


Рис. 3. РЭМ–изображение с поверхности образца:  
а — общий вид; б–г — изображение в лучах теллура, висмута и олова соответственно

материала появился участок, обогащенный оловом, в этом же участке уменьшилась концентрация висмута. Об этом свидетельствует изменение яркости изображения.

На рис. 4 приведено изображение области контакта ТЭМ *n*-типа проводимости с припоем. Припой после отжига представляет собой сильно неоднородную среду. В отдельных участках припоя наблюдаются пустоты. В поверхностных слоях ТЭМ имеются трещины, которые начинаются от поверхности в месте затекания припоя на незащищенную антидиффузионным слоем никеля боковую поверхность ТЭМ.

При использовании метода Бриджмена полученный ТЭМ обладает сильно выраженной текстурой, что позволяет получать структуру, при которой плоскости спайности ориентированы не только параллельно оси роста, но и параллельно грани пластины [3, 4]. Трещины не могут идти поперек плоскостей спайности в недеформированной структуре, они развиваются вдоль нарушенного слоя, образованного в процессе электроэрозионной резки пластин ТЭМ на термоэлементы [5]. Нарушенный слой представля-

ет собой область глубиной до 15 мкм с плоскостями спайности, ориентированными под углом к плоскостям спайности объема материала. В работе [6] было высказано предположение, что одной из причин

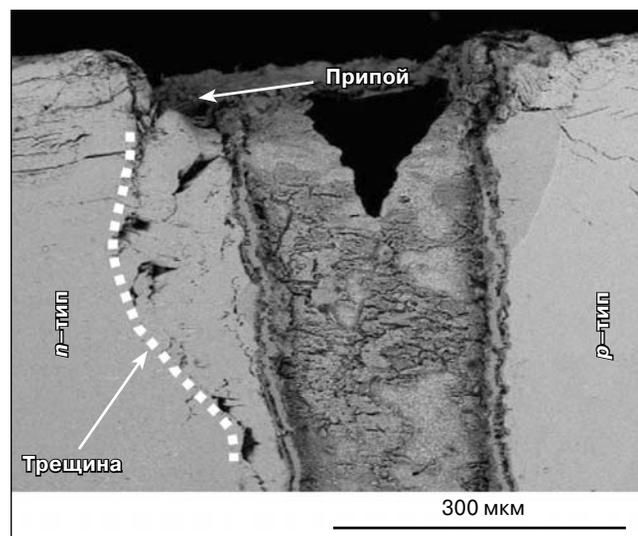


Рис. 4. Изображение области контакта ТЭМ *n*-типа проводимости с припоем после отжига

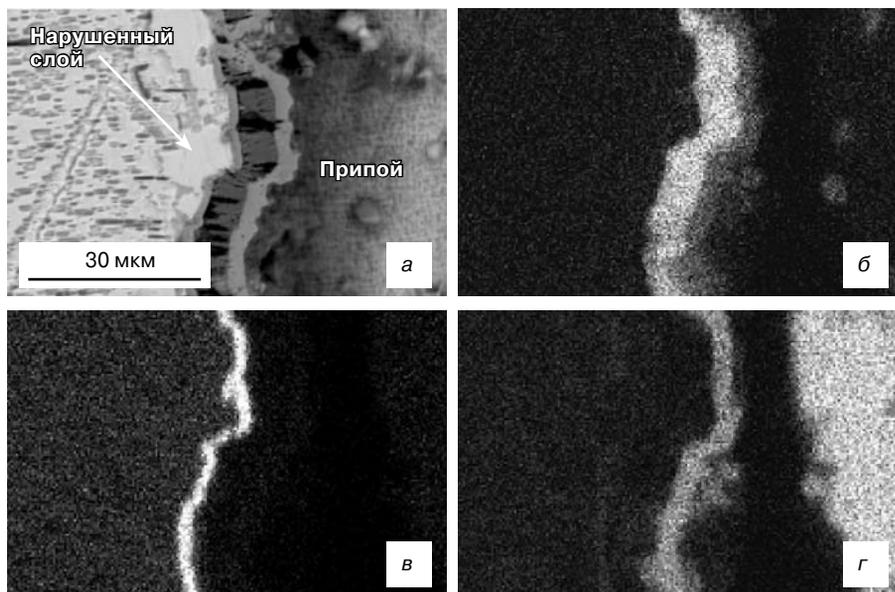


Рис. 5. Изображение участка переходной области «ТЭМ — металл — припой»: а — общий вид; б—г — изображение в лучах Ni, Mo и Sn соответственно

разрушения материала является проникновение олова сквозь антидиффузионный слой. Однако исследования с помощью РЭМ показали, что это предположение неверно.

На рис. 5 приведено изображение участка перехода «ТЭМ — металлический слой — припой» после травления. Можно различить область со структурой объема материала (видны следы травления по плоскостям спайности) и нарушенный слой, не имеющий четкой структуры. На рис. 5 также приведено изображение этого же участка переходной области, полученное в лучах Ni, Mo и Sn.

По картированию видно, что никель и после отжига является антидиффузионным покрытием и препятствует проникновению элементов припоя в ТЭМ. Вероятно, деформации возникают в процессе затекания припоя на боковую поверхность термоэлемента, а не путем проникновения сквозь антидиффузионное покрытие. При температуре 170 °С это может быть связано с поверхностной диффузией в твердой фазе из объема материала. В материале *n*-типа проводимости висмута значительно больше по сравнению с материалом *p*-типа, разрушение которого не наблюдали. На рис. 3 видно уменьшение концентрации висмута в приконтактной области.

Фазовый анализ материала переходной области после отжига показал, что, кроме дифракционных максимумов, соответствующих тройному твердому раствору ТЭМ, были обнаружены фазы SnTe, BiSn и Bi, которые образуются в процессе отжига. Сродство олова к теллуру более высокое, чем к висмуту. Стехиометрия переходной области нарушается из-

за «вытягивания» Te из объема материала, сверхстехиометрический Bi взаимодействует с Sn. Такие результаты позволяют предположить следующий механизм процессов, приводящих к разрушению. Свободный висмут может взаимодействовать с оловом из припоя с образованием легкоплавкой эвтектики BiSn (58 % Bi и 42 % Sn), которая проникает в объем материала по трещинам вдоль нарушенного слоя. Глубина проникновения увеличивается за счет капиллярного эффекта.

### Заключение

На основе анализа причин отказа термоэлектрических модулей в результате разрушения термоэлементов *n*-типа проводимости показано, что при  $T \geq 170$  °С за счет поверхностной диффузии олова из припоя по незащищенной поверхности термоэлемента происходит образование легкоплавкой эвтектики BiSn, которая проникает в глубь материала по нарушенному слою, образованному в процессе электроэрозионной резки. За счет эффекта смачивания глубина проникновения эвтектики BiSn по трещинам вдоль плоскостей спайности увеличивается, что приводит к разрушению материала.

### Библиографический список

1. Zebajadi, M. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebajadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy and Environmental Sci.* – 2012. – N 5.
2. Castillo, E. E. Thermoelectric characterization by transient Harman method under nonideal contact and boundary conditions / E. E. Castillo, C. L. Napenciu, T. Borca-Tasciuc // *Rev. Sci. Instrum.* – 2010. – V. 81.
3. Keawprak, N. Thermoelectric properties of Bi(2)Se(x)Te(3-x) prepared by Bridgman method / N. Keawprak, S. Lao-Ubol, C. Eamchotchawalit, Z. M. Sun // *J. Alloys and Compounds.* – 2011. – V. 509. – P. 9296–9301.
4. Бублик, В. Т. Влияние условий выращивания слитков твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  на анизотропию физических свойств / В. Т. Бублик, А. И. Воронин, Е. А. Выговская, В. Ф. Пономарев, Н. Ю. Табачкова, О. В. Торопова // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники.* – 2010. – № 1. – С. 50–54.
5. Voronin, A. I. Structure of profiled crystals based on solid solutions of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and their X-ray diagnostics. / A. I. Voronin, V. T. Bublik, N. Yu. Tabachkova, Yu. M. Belov // *J. Electronic Mater.* – 2011. – V. 40. – P. 794.
6. Бублик, В. Т. Использование анализа текстуры в крупнозернистых пластинах халькогенидов Bi и Sb для определения формы фронта кристаллизации и глубины нарушенных поверхностных слоев / Ю. М. Белов, В. Т. Бублик, А. И. Воронин, Е. А. Выговская, В. Ф. Пономарев, Н. Ю. Табачкова, О. В. Торопова // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2009. – № 5. – С. 28–31.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (г. к. 16.552.11.7009).

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».