

Набиева С.А., Алескеров Ф.К., Кахраманов К.Ш., Багиров С.Б.

НПО "Селен" НАНА, Баку, Азербайджан

E-mail: kamil.qahramanov@yahoo.com

В данной работе приведены результаты по разработке термоэлементов (ТЭ), с использованием в коммутационных переходах ветвей ТЭ эвтектик  $Sb_2Te_3 - Te$  и  $Bi_2Te_3 - Te$ . Изучена морфология поверхности эвтектик систем  $A_2^V B_3^{VI} - Te$ , имеющих пластинчатые фазы, состоящие из  $Bi_2Te_3(Sb_2Te_3)$  и теллура. Поверхность (0001) фазы  $Sb_2Te_3$  ( $Bi_2Te_3$ ) имеет наноструктуры (НО) на пластинах, а в теллуридной фазе образованы объемные поры. Поверхности обеих фаз с дефектами, стыкуясь друг с другом в приграничных областях образуют супраструктуры из элементов  $Bi_2Te_3$  и  $Te$ . Дефектность в расположении атомов в приграничных областях фаз, обуславливая упругую деформацию субструктур, приводит к неаддитивности характеристик термо-э.д.с. и электропроводности эвтектики по сравнению с ее компонентами. Приведена схема ТЭ, в которой показана последовательность расположения коммутационных слоев.

Разработка ТЭ и термобатарей (ТБ) из разнородных материалов связана с двумя самостоятельными задачами: выбор коммутационного материала и способа коммутации к конкретному полупроводнику. Для выявления возможности использования эвтектик из  $A_2^V B_3^{VI} - Te$  при создании прочного контакта между полупроводником и металлом в интервале температур 500-600К проводился анализ свойств эвтектических сплавов.

Целью работы было выявление морфологических особенностей поверхности фаз пластинчатых субструктур с нанобъектами, составляющих эвтектику ( $Sb_2Te_3 - Te$ ), ( $Bi_2Te_3 - Te$ ), и использование их в качестве подслоев в ТЭ.

Исследования [1] на атомно-силовом микроскопе (АСМ) показали, что на поверхности (0001) кристаллов  $A_2^V B_3^{VI}$  формируются НО различных форм и размеров. Изучение наноструктур между фазами эвтектик  $A_2^V B_3^{VI} - Te$ , в частности между теллуридными квинтетами  $Sb_2Te_3(Bi_2Te_3)$  и другой фазой ( $Te$ ), представляет самостоятельную задачу.

Здесь надо учесть, что в кристаллах  $A_2^V B_3^{VI}$  происходит образование объемных дефектов, создающих в них дополнительные напряжения. Такие напряжения могут привести к нестабильности плоского слоя в слоистых кристаллах с некомпенсированными связями относительно деформации изгиба с образованием полых структур. Как видно из АСМ-изображений, в эвтектике  $Bi_2Te_3 - Te$  процесс самоорганизации при формировании межфазных границ приводит к возникновению дефектов различных размеров: нанопоры имеют размеры  $\approx 5-6$  нм, другие микродефектные углубления  $\approx 18-30$  нм. Можно предположить существование особых межфазных стыков между плоскостями обеих фаз  $Bi_2Te_3$  и  $Te$ : куполообразные наноструктуры проникают в дефектные поры слоев теллура (эти наноструктуры выделены на рис. (1-2)). АСМ-изображения показывают, что морфология плоскостей соприкосновения, по которым устанавливаются ориентационные соотношения между фазами эвтектики  $Bi_2Te_3 - Te$ , на самом деле представляют супраструктуры с наноразмерными дефектами. Наиболее вероятным местонахождением наноструктур фазы  $Bi_2Te_3$  могут быть поры теллуридных пластин. Особенность морфологии межфазных границ такова: поверхность (0001) фаз  $Bi_2Te_3, (Sb_2Te_3)$  состоит из куполообразных наноструктур, а вторая фаза ( $Te$ ) имеет объемные поры (см. рис.2,3-4)

Электронное взаимодействие НО с нанопорами приводит к изменению термоэлектрических свойств ( $\alpha$ -термоэдс и  $\sigma$ -электропроводность) данной эвтектики:  $\alpha = 280 \frac{mKv}{K}$ ,  $\sigma = 600 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Эти значения  $\alpha$  и  $\sigma$  превосходят таковые для фазовых составляющих эвтектик, т.е. здесь нарушается адитивность  $\alpha$  и  $\sigma$  по отношению к свойствам составляющих их субструктур.

$$\alpha_1 = (200-220) \mu V/K; \sigma_1 = (1000-800) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} - \text{ для } Bi_2Te_3 \text{ и}$$

$$\alpha_2 = (190-210) \mu V/K; \sigma_2 = (20-40) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} - \text{ для } Te.$$

Возникновение электронной связи между атомами нановыступов  $Bi_2Te_3$  и порами на поверхности  $Te$  на межфазной границе, может являться непосредственной причиной срастания этих фаз по энергетически выгодным направлениям. При этом из-за неполного соответствия параметров решеток фаз в местах сопряжения в эвтектических сплавах  $A_2^V B_3^{VI} - Te$  развиваются значительные механические напряжения, которые достигают максимального значения на межфазной границе в местах контактов наноструктур с порами.

Энергетическое состояние атомов в граничных слоях фаз существенно отличается от состояния атомов в объеме этих фаз и в соответствующих отдельных кристаллах.

Изучение процессов диффузии на контакте в ТЭ в интервале температур 350÷620К и выбор конкретных материалов на основе эвтектик  $A^V_2B^{VI}_3$  для паяной коммутации, является научно-обоснованной методикой коммутации ТЭ [2]. При изготовлении ТЭ в первую очередь необходимо исключить химическое взаимодействие между полупроводником и коммутационным материалом. Такую схему желательно осуществить на основе изучения физико-химического взаимодействия в системах, включающих данный полупроводник и металл. Таким требованиям после проведения ряда экспериментов удовлетворила конструкция, приведенная на рис.5. В этой конструкции, в качестве подслоев для ветвей ТЭ, применена эвтектика  $Sb_2Te_3$ -Te p- типа, а для n-типа эвтектика  $Bi_2Te_3$ -Te.

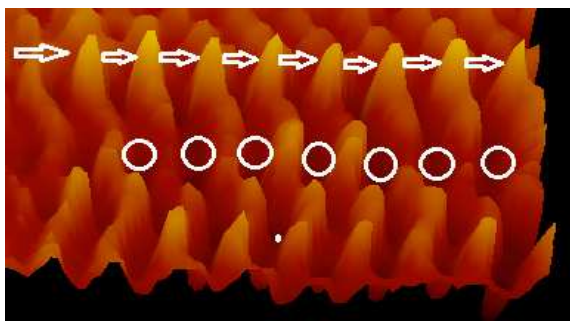


Рис.1 3D–АСМ изображение поверхности (0001) фазы, состоящей из пластин  $Bi_2Te_3$ . Одиночные наноструктуры отмечены горизонтальными стрелками.

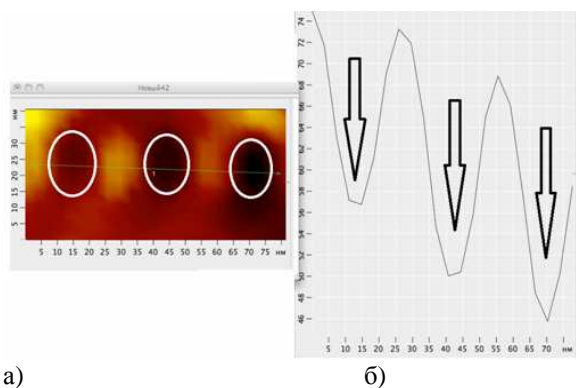


Рис.2 Фрагмент 2D–АСМ изображения нанопор на теллуридной поверхности (001) в эвтектике (а), профилограмма (б).

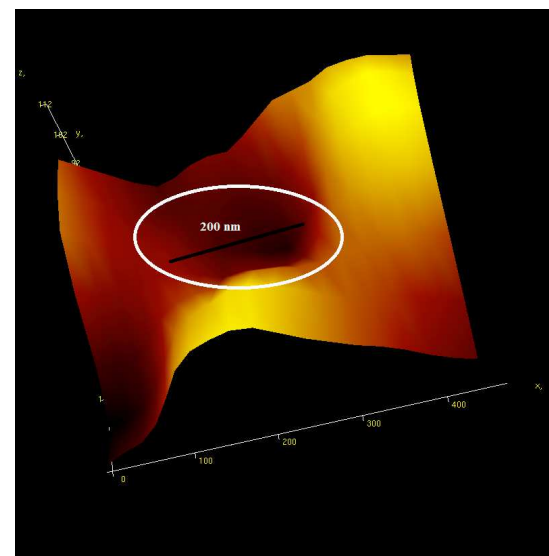


Рис.3 Фрагмент АСМ изображения объемной поры на теллуридной поверхности (001) эвтектики  $Bi_2Te_3$ -Te.

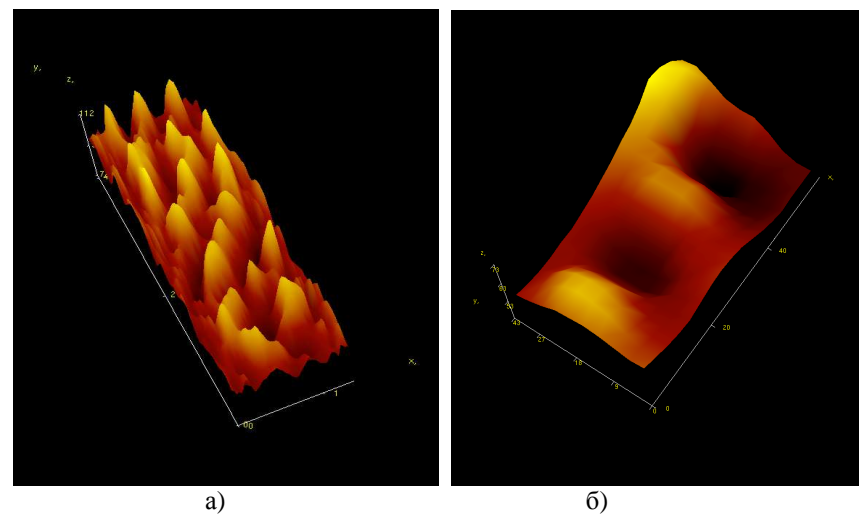


Рис.4 Наноструктуры –а) и микропоры в эвтектике  $Sb_2Te_3$ - Te-б).

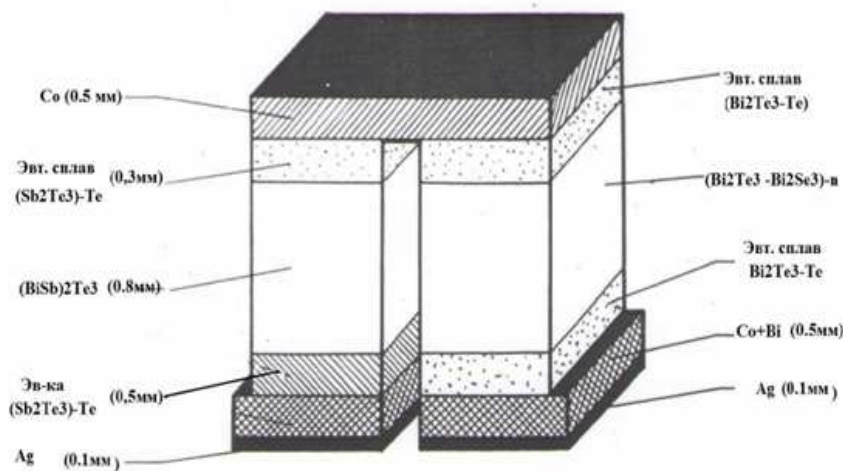


Рис.5 Схема термоэлемента, коммутированного на основе эвтектических сплавов  $Sb_2Te_3$ -Te и  $Bi_2Te_3$ -Te.

Итак, анализ морфологии закристаллизовавшихся эвтектик  $Bi_2Te_3$ -Te показал, что их нельзя рассматривать как механические смеси, и между атомами  $Te^{(1)}$  в  $A_2^V B_3^{VI}$  и атомами Te во второй фазе реализуется определенное взаимодействие между дефектами элементов супраструктур. АСМ-изображения морфологии межфазных поверхностей в эвтектиках  $A_2^V B_3^{VI}$ -Te экспериментально выявили трёхмерные нанопоры и НО на пластинных фазах эвтектик. По типу эти поры можно отнести к локализованым, тупиковым (см.рис.3 и 4б).

Эти свойства позволили использовать эвтектики в качестве коммутационных подслоев. Коммутационные материалы на основе эвтектик  $Sb_2Te_3$ -Te и  $Bi_2Te_3$ -Te в ТЭ удовлетворили следующим основным требованиям:

1. Отсутствием химического взаимодействия металла ТЭ с коммутационным подслоем.
2. Малой величиной коэффициента диффузии компонентов коммутационного материала в термоэлектрический материал.
3. Высоким значениям электро- и теплопроводности, а также их сверхпластичностью.

Заключение: Показана, возможность самоорганизации взаимодействующих субструктур (фаз)  $A_2^V B_3^{VI}$  с НО и Te с тупиковыми

порами в эвтектике  $A_2^V B_3^{VI}$ -Te. Анализ морфологии и свойств фаз закристаллизовавшихся эвтектик  $Bi_2Te_3$ -Te можно рассматривать как класс неавтономных фаз и между атомами  $Te^{(1)}$  в  $A_2^V B_3^{VI}$  и атомами Te во второй фазе, на границах реализуется взаимодействие дефектных элементов - наностроек и пор супраструктур. АСМ изображения морфологии межфазных поверхностей в эвтектиках  $A_2^V B_3^{VI}$ -Te экспериментально выявили трёхмерные тупиковые поры (субмикropоры, микро-и макropоры) и НО на пластинах, составляющие фазы эвтектики. При кристаллизации гексагонального (чистого) Te поры подобного рода не наблюдаются. Шероховатость поверхностей фаз эвтектики при стоке вакансий играет особую роль в образовании пор на теллуридных пластинах, но не меняет её структурные особенности.

Фазы эвтектики  $A_2^V B_3^{VI}$ -Te прорастают друг в друга в процессе совместной кристаллизации. Формирование фаз осуществилось посредством их парного роста с образованием дендритных ветвей, которые отмечены на АСМ изображениях как наностройки.

Причиной неадитивности термоэлектрических свойств ( $\sigma$  и  $\alpha$ ) может являться результат взаимодействия межфазных границ весьма развитые в эвтектике  $A_2^V B_3^{VI}$ -Te, что служит важным фактором при использовании данной эвтектики в коммутационном переходе в ТЭ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алескеров Ф.К., Кахраманов С.Ш., Асадов М.М., Кахраманов К.Ш. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2009, т.11 №. С. 277 -279.
2. Кахраманов К.Ш. Исследование эвтектик некоторых систем  $A^IV B^{VI}$  - NiSb(Co<sub>2</sub>Ge) и их применение в термоэлементах, // Неорганические материалы РАН (Россия), т.17, №7, 1981, с.1203-1205.