

УДК 621.315.592

PACS: 81.65 Cf

Влияние поверхностного нарушенного слоя на термоэлектрические свойства кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и термоэлементов на их основе

Д. Ш. Абдинов, Т. Д. Алиева, Н. М. Ахундова, Г. Д. Абдинова,
М. М. Тагиев, Б. Ш. Бархалов

Исследовано влияние на характеристики термоэлементов нарушенного слоя, образующегося на поверхности образцов кристаллов (ветвей термоэлементов) твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при их изготовлении методом электроискровой резки из слитков. Показано что этой слой значительно снижает термоэлектрическую эффективность образцов. Предложены способы снятия указанного нарушенного слоя с поверхности образца, приводящие к росту термоэлектрической эффективности образца (термоэлементов).

Ключевые слова: поверхность, термоэлемент, твердый раствор, нарушенный слой, травление, механическая шлифовка, термоэлектрическая эффективность.

Введение

Кристаллы $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ широко применяются при создании термоэлектрических преобразователей. При изготовлении термоэлементов из этих кристаллов обычно применяется электроэрозионная резка, которая приводит к образованию нарушенного по составу и структуре поверхностного слоя на ветвях термоэлементов. Такой поверхностный нарушенный слой значительно уменьшает термоэлектрическую добротность ветвей [1–6].

Целью настоящей работы является исследование влияния обработки поверхности образцов кристаллов и экструдированных образцов твердых растворов на их электропроводность σ , коэффициенты термоЭДС α и теплопроводности χ в интер-

вале температур $77\div 300\text{K}$, а также ΔT элементов Пельтье на основе этих твердых растворов.

Методика эксперимента

Образцы в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами $12\times 6\times 3$ мм для исследования вырезались электроэрозионной резкой из слитков кристаллов указанных материалов цилиндрической формы диаметром $10\div 12$ мм. Измерения указанных параметров проводили на образцах непосредственно после их резки из слитков и на этих же образцах после обработки их поверхностей механической шлифовкой, химическим или электрохимическим травлением соответственно. При механической обработки боковые и торцевые поверхности образцов шлифовали алмазной пастой АСМ-10/7 до полного удаления нарушенного слоя, образовавшегося при резке. В случае химического травления в качестве травителя использовали раствор $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (1:1). Травление проводили при $\sim 25\div 30$ °С в течение 90 секунд. Обработку поверхностей образцов электрохимическим травлением осуществляли на специальной установке в растворе $\text{NaOH}+\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при $\sim 25\div 30$ °С в течение 40 секунд.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты представлены в таблице. Из таблицы видно, что при механической шлифовке, химическом и электрохимическом травлении по-

Абдинов Джавад Шахвелед оглу¹, зав. лабораторией, д.ф.-м.н, профессор.

Алиева Тунзала Джавадовна¹, доцент, к.ф.-м.н.

Ахундова Наиля Мубин гызы^{1,2}, доцент, к.ф.-м.н.

Абдинова Гюллю Джавад гызы¹, доцент, к.ф.-м.н.

Тагиев Маил Мясим оглу^{1,2}, профессор, д.ф.-м.н.

Бархалов Бархал Шабан оглу¹, профессор, д.ф.-м.н.

¹ Институт Физики НАНА.

Азербайджан, AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 131.

² Азербайджанский Государственный Экономический Университет.

Азербайджан, AZ-1001, Баку, ул. Истиглалият, 6.

Тел. (+99455) 331-89-86. E-mail: mail_tagiyev@mail.ru

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2016 г.

© Абдинов Д. Ш., Алиева Т. Д., Ахундова Н. М., Абдинова Г. Д., Тагиев М. М., Бархалов Б. Ш., 2017

верхностей образцов численные значения σ , α , χ , а также вычисленные по формуле

$$Z = (\alpha^2 \sigma) / \chi$$

термоэлектрическая эффективность Z претерпевают значительные изменения. При этом параметр $\alpha^2 \sigma$ после обработки поверхностей образцов всегда больше, чем до обработки. Это и является, в основном, причиной роста термоэлектрической эффективности Z образцов при обработке.

Из этих данных следует, что при обработке поверхностей образцов параметры $\alpha^2 \sigma$ и Z растут. При этом в большинстве случаев рост $\alpha^2 \sigma$ и Z , в основном, обусловлен ростом электропроводности.

При обработке образцов кристаллов малое, по сравнению с σ , изменение претерпевает их теп-

лопроводность. Учитывая, что до ~ 300 К тепловая энергия в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ переносится, в основном, колебаниями решетки и электронами проводимости [5, 6], по выражениям

$$\chi_p = \chi_0 - \chi_s \text{ и } \chi_s = L\sigma T$$

рассчитаны соответственно электронная (χ_s) и решеточная (χ_p) составляющие теплопроводности образцов. Здесь χ_0 – общий, измеренный коэффициент теплопроводности, σ – электропроводность образца при данной температуре T , $L = A(k_0/e)^2$ – число Лоренца, k_0 – постоянная Больцмана, e – заряд электрона. Значение A оценено из зависимости A от коэффициента термоЭДС [7–9]. Полученные данные также представлены в таблице.

Таблица

Изменение электропроводности (σ/σ_0), коэффициента термоЭДС (α/α_0), параметра ($\alpha^2 \sigma / \alpha_0^2 \sigma_0$), общей теплопроводности (χ/χ_0), электронной (χ_s/χ_{s0}) и решеточной (χ_p/χ_{p0}) составляющих теплопроводности, термоэлектрической добротности (Z/Z_0) образцов кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при обработке их поверхностей (все величины с индексом 0 измерены до обработки поверхности)

	Метод обработки	T , К	σ/σ_0	α/α_0	$\alpha^2 \sigma / \alpha_0^2 \sigma_0$	χ/χ_0	χ_s/χ_{s0}	χ_p/χ_{p0}	Z/Z_0
Образцы на основе кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	Механическая шлифовка	77	1,19	1,06	1,20	1,05	1,20	1,00	1,14
		300	1,41	0,93	1,21	1,16	1,41	1,00	1,08
	Химическое травление	77	0,95	1,01	0,99	0,99	0,95	1,00	1,00
		300	0,96	1,06	1,08	0,99	0,96	1,00	1,12
	Электрохимическое травление	77	1,19	0,99	1,16	1,20	1,05	1,00	1,15
		300	1,30	0,95	1,17	1,31	1,02	1,00	1,05
Образцы на основе кристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	Механическая шлифовка	77	1,12	0,94	1,00	1,03	1,13	1,00	0,97
		300	1,33	0,95	1,20	1,11	1,34	1,00	1,09
	Химическое травление	77	0,99	1,02	1,05	1,00	0,99	1,00	1,05
		300	1,05	0,99	1,03	1,02	1,05	1,00	1,00
	Электрохимическое травление	77	1,17	1,09	1,40	1,17	1,17	1,00	1,33
		300	1,23	1,01	1,26	1,20	1,20	1,00	1,17

При резке кристаллов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ на образцы на поверхности реза возникает нарушенный слой толщиной 5–15 мкм [1, 4]. В работе [10] методом поэтапного травления и рентгеновским исследованием была изучена структура и глубина нарушенного слоя, возникающего при электроискровой резке вдоль оси образцов слитков $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Было выяснено, что нарушенный слой с большей вероятностью состоит, в основном, из двух отличающихся по составу подслоев: подслоя, образующегося за счет плавления и частичного сгорания полупроводникового материала при электроискровой резке и закалки жидкой фазы, сильно загрязненного продуктами электродов и

диэлектрической среды и подслоя, образующегося за счет деформации поверхности образца при резке, приводящей к фрагментации кристаллов, изгибу атомных плоскостей и образованию поликристаллических участков на поверхности. Поликристаллические нарушенные слои могут сильно отличаться от образца по структуре, составу и, следовательно, по электрическим свойствам. Низкоомные (или высокоомные) по сравнению с исходным материалом поверхностные слои могут привести к уменьшению (росту) падения напряжения и термоЭДС между измерительными зондами, что хорошо согласуется и наблюдаемой корреляцией между изменениями α и σ при обработке поверхности образцов.

Как следует из данных таблицы, при обработке образцов малое, по сравнению с σ , изменение претерпевает коэффициент теплопроводности χ . Причем изменение теплопроводности происходит, в основном, за счет изменения ее электронной составляющей. Это также свидетельствует о том, что возникающий при резке нарушенный слой изменяет только свойства поверхности образцов.

Рост термоэлектрической эффективности Z исследованных образцов кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при обработке их поверхностей достигает соответственно до ~ 9 и 17 % при 300 К. Понятно, что с уменьшением геометрических размеров образцов (термоэлементов) роль поверхностного нарушенного слоя в его термоэлектрической эффективности будет расти. Действительно, исследования, проводимые нами на термоэлементах размерами $2,0 \times 0,8 \times 0,8$ мм показали, что рост ΔT_{max} за счет эффекта Пельтье при прохождении через них оптимального тока при обработке ветвей электрохимическим травлением достигает ~ 20 %.

Аналогичные результаты получены и на экструдированных образцах (термоэлементах) указанных твердых растворов.

Заключение

Показано, что нарушенный слой, образующийся на поверхности образцов кристаллов (ветвей термоэлементов) твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при их изготовлении методом элек-

троисковой резки из слитков, значительно снижает их термоэлектрическую эффективность. Выяснено, что это обусловлено, в первую очередь, низкой проводимостью поверхностного нарушенного слоя по сравнению с проводимостью самого кристалла. Предложены способы снятия указанного нарушенного слоя с поверхности образца, приводящие к росту термоэлектрической эффективности образца (термоэлементов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Т. Д., Абдинов Д. Ш., Салаев Э. Ю. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. № 10. С. 1773.
2. Алиева Т. Д., Абдинов Д. Ш. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1997. Том. 33. № 4. С. 27.
3. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. – Киев: Наукова думка, 1972.
4. Табачкова Н. Ю. Дисс. канд. наук – Москва, 2004.
5. Алиева Т. Д., Ахундова Н. М., Джафарова С. З., Абдинов Д. Ш. // Transactions of Azerbaijan National Academy of Sciences. Series of phys.-techn. and mathematical sciences. Physics and Astronomy. 2016. XXXVI. № 2. С. 51.
6. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М.: Наука, 1972.
7. Оскотский В. С., Смирнов И. А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. – Л.: Наука, 1972.
8. Охотин А. С., Пушкарский А. С., Горбачев В. В. Теплофизические свойства полупроводников. – М.: Атомиздат, 1972.
9. Охотин А. С., Пушкарский А. С., Боровикова Р. П., Симонов В. А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. – М.: Наука, 1974.
10. Дик М. Г., Рыбина Л. Н., Дубровина А. А., Абдинов Д. Ш. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. № 4. С. 688.

PACS: 81.65 Cf

Effect of the disturbed surface layer on thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ crystals and thermoelements on their basis

*D. Sh. Abdinov¹, T. D. Aliyeva¹, N. M. Akhundova^{1,2}, G. D. Abdinova¹,
M. M. Tagiyev^{1,2}, and B. Sh. Barkhalov¹*

¹ H. M. Abdullayev Institute of Physics of the NAS
131 G. Dzhavid av., Baku, AZ-1143, Azerbaijan
E-mail: mail_tagiyev@mail.ru

² Azerbaijan State Economic University
6 Istiglaliyyat str., Baku, AZ-1001, Azerbaijan

Received December 26, 2016

Consideration is given to the influence of the disturbed layer formed on the surface of the crystal samples (branches of the thermoelements) of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ solid solutions during their manufacture by spark cutting of ingots. It has been shown that this layer significantly reduces the

thermoelectric efficiency of the samples. The methods of removing the disturbed layer from the surface of the specimen, leading to increase in the thermoelectric efficiency of the sample (thermoelements) have been suggested.

Keywords: surface, thermoelement, disturbed layer, solid solution, etching, mechanical grinding, thermoelectric efficiency.

REFERENCES

1. T. D. Aliyeva, D. Sh. Abdinov, and E. Yu. Salayev, *Izv. AN SSSR: Neorgan. materialy*, **17** (10), 1773 (1981).
2. T. D. Aliyeva and D. Sh. Abdinov, *Izv. AN USSR: Neorgan. materialy*, **33**, (4), 27 (1997).
3. Y. Naydich, *Contact Phenomena in Metal Melts* (Naukova Dumka, Kiyev, 1972) [in Russian].
4. N. Y. Tabachkova, *Diss. Ph. D.* (Moscow, 2004) [in Russian].
5. T. D. Aliyeva, N. M. Akhundova, S. Z. Djafarova, and D. Sh. Abdinov, *Transactions of Azerbaijan National Academy of Sciences. Series of Phys-Techn. and Mathematical Sciences. Physics and Astronomy*, **26** (2), 51 (2016) [in Russian].
6. B. M. Goltsman, V. A. Kudinov, and I. A. Smirnov, *Semiconductor Thermoelectric Materials Based on Bi_2Te_3* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
7. V. S. Oskotsky and I. A. Smirnov, *Defects in the Crystals and Thermal Conductivity* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
8. A. S. Okhotin, A. S. Pushkarsky, and V. V. Gorbachev, *Thermal Properties of Semiconductors* (Atomizdat, Moscow, 1972) [in Russian].
9. A. S. Okhotin, A. S. Pushkarsky, R. P. Borovikova, and V. A. Simonov, *Methods for Measuring the Characteristics of Thermoelectric Materials and Converters* (Nauka, Moscow, 1974) [in Russian].
10. M. G. Dick, L. N. Rybina, A. A. Dubrovina, and D. Sh. Abdinov, *Izv. AN SSSR: Neorgan. Materialy*, No. 4, 688 (1988).