

УДК 532.523.32:621.382(088.8)

## Переходные контакты ветвей ТЭМ повышенной прочности на основе кристаллов твердых растворов $\text{Bi—Te—Se—Sb}$

А. А. Ащеулов

ИТЭ НАН и МОН Украины, г. Черновцы, Украина

Ю. Г. Добровольский

НПФ "Тензор", г. Черновцы, Украина

И. С. Романюк

ООО "Кварц", г. Черновцы, Украина

В. Д. Фотий

КТБ "Фотон", г. Черновцы, Украина

*Усовершенствована технология антидиффузионных переходных контактов из никеля на ветвях термоэлектрических модулей (ТЭМ) из кристаллов твердых растворов  $\text{Bi—Te—Se—Sb}$ , согласно которой ветви после формирования слоев никеля в процессе отжига обрабатываются постоянным магнитным и импульсным электрическим полями. Адгезионная прочность полученных слоев никеля в 1,5—2 раза превышает адгезионную прочность серийных образцов.*

Оптимизация параметров ветвей ТЭМ Пельтье на основе кристаллов твердых растворов  $\text{Bi—Te—Se—Sb}$ , в частности длины  $l$ , с учетом контактных сопротивлений  $R_k$ , коэффициентов электропроводности  $\sigma$  и других факторов является актуальной задачей построения современных термоэлектрических приборов. Влияние этих факторов на величину приведенной термоэлектрической добротности  $Z^*$ , как известно, учитывается следующим выражением [1]:  $Z^* = Z_0 / (1 + 2 R_k \sigma / l)$ . Численные оценки показывают, что для ветвей из кристаллов твердых растворов  $\text{Bi—Te—Se—Sb}$  и при значениях переходного контактного сопротивления коммутирующего слоя  $R_k$  более  $10^{-5}$  Ом·см<sup>-2</sup> влияние упомянутых факторов становится значительным. Это снижает величину термоэлектрической добротности, причем эффект возрастет с уменьшением длины ветвей. Например, при длине ветвей ~1,5 мм потери перепада температур снижаются до 2 %, если контактное сопротивление не превышает величину  $10^{-6}$  Ом·см<sup>-2</sup>.

При создании конструкций ТЭМ использовались различные методы нанесения антидиффузионных покрытий на пластины, из которых впоследствии изготавливаются ветви ТЭМ — химический, электрохимический, напыление в вакууме и метод облуживания припоями. Наиболее технологическим оказался метод получения омических контактов путем облуживания термоэлементов последовательно двумя припоями:  $\text{Bi — 85 вес. \% Sb — 15 вес. \%}$  ( $T_{sm} = 623$  К) и ПОС-61 ( $T_{sm} = 456$  К) [2]. Параллельно также исследовались возможности расширения рабочего температурного диапа-

зона модулей путем повышения термостойкости. Один из путей повышения термостойкости — высокотемпературная коммутация термоэлемента. Эта технология базируется на получении качественных антидиффузионных покрытий на торцах ветвей ТЭМ из элементов переходной группы Периодической системы Д. И. Менделеева — железа, никеля, хрома и др. Известны электрохимический и химический методы осаждения этих элементов на пластины [2—4], а также их нанесение путем ионно-плазменного напыления [5]. При этом необходимым является соблюдение технологических режимов, обеспечивающих минимальные термические и механические влияния на пластины. Метод электролитического осаждения удовлетворяет вышеуказанным требованиям. Но при этом необходимо учитывать, что электропроводимость металлов, осажденных химическим и электролитическим методами, по большей части ниже, чем электропроводимость тех же металлов, полученных литьем или прессованием, что в свою очередь ведет к увеличению контактных сопротивлений [6]. Химически осажденные никелевые покрытия на кристаллах теллурид висмута являются достаточно технологичными, однако уступают паяным по механическим свойствам и воспроизводимости [6]. Более эффективным оказался гальванический метод нанесения сплава олово—никель, но по механическими свойствами такие покрытия также уступают облуженным контактам. Перспективным является также метод вакуумного термического напыления. Анализ результатов, полученных по этому методу, показал, что в случае никеля наблюдаются удовлетворительные величины кон-

тактного сопротивления, однако их адгезионная прочность при этом составляет не более  $0,4 \text{ кг/мм}^2$  [6].

### Формирование антидиффузионных переходных слоев из никеля на кристаллах твердого раствора Bi—Te—Se—Sb

В результате проведенных авторами комплексных исследований усовершенствована существующая технология низкоомных переходных слоев ветвей ТЭМ из никеля, которые характеризуются удовлетворительными адгезионными свойствами и высокой надежностью. Эта технология состоит из следующих этапов [7—9]:

- электрохимическое травление пластины, плотность тока  $(1,5—2) \cdot 10^{-3} \text{ А/мм}^2$ ;
- химическое осаждение слоя никеля на пластины  $n$ -типа проводимости толщиной  $d_1 = 10—12 \text{ мкм}$  и на пластины  $p$ -типа проводимости толщиной  $d_2 = 20—25 \text{ мкм}$ ;
- термический отжиг пластин с осажденными слоями никеля под воздействием постоянного магнитного ( $B = 0,27 \text{ Тл}$ ) и импульсного электрического ( $E = 7,2 \text{ В/см}$ ,  $f = 100 \text{ Гц}$ ) полей при температуре  $575 \text{ К}$  в течение  $6—8 \text{ ч}$  в среде водорода;
- облуживание пластин припоем;
- контроль параметров пластин и отбор их в пары;
- разрезание пластин на  $p$ - и  $n$ -ветви.

В процессе электрохимического травления (в растворе  $\text{KOH} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ ) снимается поверхностный слой пластины, нарушенный в процессе разрезания слитка, а также создается развитая площадь торцевой грани пластины. Следующее химическое осаждение антидиффузионных слоев никеля проводят в растворе, состоящем из таких ингредиентов:  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (30 \text{ г/л}) + \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (10 \text{ г/л}) + \text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} (10 \text{ г/л})]$  при  $T = 368 \text{ К}$ ,  $\text{pH} = 6—7$ , скорости осаждения  $10—12 \text{ мкм/ч}$ . Предварительно пластины обрабатывают хлористым палладием, а осаждение слоев никеля на торцевые грани пластин проводят при непрерывном перемешивании раствора.

Наличие слоя никеля приводит к появлению химической связи между ним и атомами висмута, теллура, сурьмы и селена. Эта связь образуется двумя путями — с помощью переключения валентных связей кристаллов и образованием граничной области некоторого промежуточного химического соединения, обеспечивающего высокий уровень адгезии [2].

### Полевая обработка пластин с антидиффузионными слоями никеля

Проведение температурного отжига ведет к значительному снижению как степени дефектно-

сти объема пластины в приповерхностной области, так и величины внутренних упругих напряжений, а также повышению количества валентных связей между никелем и матрицей кристалла [6].

Особенностью отжига в нашем случае являются малые скорости подъема и снижения температур в начале и по завершении процесса при одновременном воздействии постоянного магнитного и импульсного электрического полей в течение всего времени отжига пластины со слоем. Полевое воздействие осуществляется с помощью цилиндрического гиротропного конденсатора [9], основанного на методе, описанном в работе [10]. Это устройство (рис. 1) выполнено в виде ферродиэлектрического кольца с внешним  $R_1$  и внутренним  $R_2$  радиусами и толщиной  $D$ , характеризующегося наличием остаточного магнитного поля, ориентированного так, что южный и северный полюса расположены на противоположных торцевых гранях площадью  $\pi(R_1^2 - R_2^2)$ . На внешней  $2\pi R_1 D$  и внутренней  $2\pi R_2 D$  боковых сторонах этого кольца расположены металлические цилиндрические обкладки, представляющие собой конденсатор. Приложение к этим обкладкам цилиндрического конденсатора импульсного напряжения  $U$  ведет к взаимодействию электрического и магнитного полей и к появлению в результате этого полей кручения [11], а также появлению радиальных и осевых составляющих электрического поля. Это вместе с геометрическим фактором — кольцевой формой магнита — приводит к концентрации осевой составляющей электрического поля конденсатора в области пространства, находящейся на некотором расстоянии от центра устройства, на его осевой линии. При этом плотность электрического поля этой области на несколько порядков превышает плотность радиальной составляющей электрического поля. Для дальнейшего повышения плотности электрического поля дополнительно возможно применение конической металлической поверхности (рис. 2).

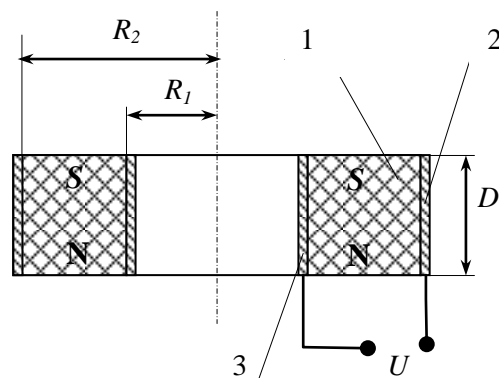
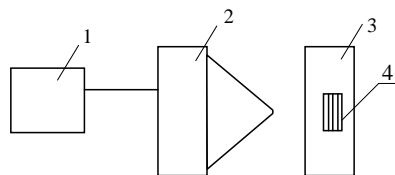


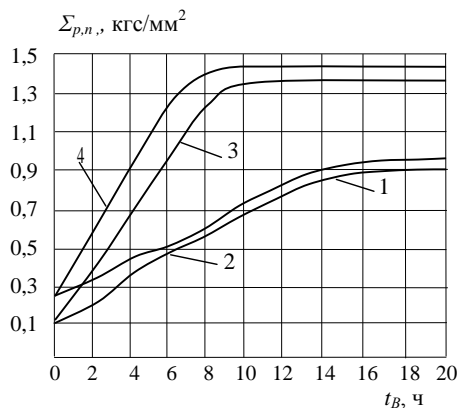
Рис. 1. Схематическое изображение конструкции гиротропного цилиндрического конденсатора:  
1 — кольцо из ферродиэлектрического материала;  
2, 3 — металлические обкладки конденсатора

Обработка образцов пластин со слоями никеля проводится с помощью установки, блок-схема которой приведена на рис. 2.



**Рис. 2. Блок-схема установки для отжига слоев никеля в условиях воздействия электрического и магнитного полей:**  
 1 — генератор прямоугольных импульсов; 2 — гиротропный цилиндрический конденсатор с металлическим конусом;  
 3 — печь для отжига образцов; 4 — образцы пластин

Воздействие пространственного электрического заряда повышенной плотности, создаваемого с помощью упомянутой установки, на отжиг пластин со слоями никеля приводит к уменьшению времени отжига до 8—10 ч при возрастании адгезионной прочности слоев (рис. 3). Как следует из зависимости, приведенной на этом рисунке, наличие отжига в условиях воздействия магнитного и электрического полей с напряженностями, соответственно,  $E = 7,2$  В/см для электрического и  $H = 0,27$  Тл — для магнитного, приводит к увеличению адгезионной прочности слоя никеля на пластинах из кристаллов твердых растворов Bi—Te—Se—Sb практически в полтора раза для пластин как из материала  $n$ -типа, так и  $p$ -типа.



**Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности на отрыв слоев никеля от времени отжига:**

1, 2 — в обычных условиях; 3, 4 — в условиях воздействия магнитного и электрического полей ( $E = 7,2$  В/см,  $H = 0,27$  Т);  
 1, 4 — адгезионная прочность к материалу  $p$ -типа;  
 2, 3 — то же к материалу  $n$ -типа

Полевая обработка слоев никеля на пластинах из кристаллов твердых растворов Bi—Te—Se—Sb, осуществляемая в процессе температурного отжига, позволила создать переходные антидиффузионные слои никеля на ветвях  $p$ -типа проводимости толщиной 20—25 мкм и на ветвях  $n$ -типа проводимости толщиной 10—12 мкм. Величина сопротивления этих слоев составляет  $R_{kp} = 5 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>,  $R_{kn} = 3 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup> при  $T = 300$  К. Адгезионная прочность полученных слоев при этом находится в пределах  $\Sigma_{p,n} = (1,35—1,45)$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Подготовленные вышеописанным образом пластины  $p$ - и  $n$ -типов проводимости далее разрезаются на станке струнной резки на ветви необходимых размеров.

### Исследование надежности сформированных антидиффузионных слоев никеля

Надежность полученных антидиффузионных слоев никеля исследовалась в сравнении со слоями, нанесенными ранее известным методом — без влияния полевого воздействия (по технологии, которая применяется в серийном производстве). Оба типа слоев, нанесенных на ветви, в составе однокаскадных ТЭМ проходили испытания на надежность в циклическом режиме работы (4000 циклов): 10 мин включено — 5 мин выключено в камере тепла и холода АДБ7.0002.00 при температуре окружающей среды ( $293 \pm 2$ ) К в течение 1000 ч наработки. В аналогичных условиях проводились испытания при температуре ( $333 \pm 2$ ) К и ( $213 \pm 2$ ) К. Количество ТЭМ, на которых проводили испытания — по 9 шт. обеих модификаций. Критерием надежности ТЭМ была избрана адгезионная прочность, которая измерялась после каждого этапа испытаний при определенной температуре в нормальных климатических условиях. При этом измерения проводили на ветвях одного из ТЭМ, предварительно демонтированного. Результаты исследований приведены в таблице.

#### Результаты циклических испытаний слоев никеля

Адгезионная прочность ( $\Sigma_{p,n}$ ), кгс/мм <sup>2</sup>	Длительность испытаний, ч								
	0			500			1000		
	(213 ± 2) К			(293 ± 2) К			(333 ± 2) К		
Обычные слои	0,95	0,95	0,93	0,93	0,8	0,7	0,7	0,55	0,43
Слои, обработанные электрическим и магнитным полями	1,45	1,45	1,38	1,38	1,35	1,3	1,3	1,26	1,21

Анализ результатов показывает, что адгезионная прочность слоев никеля, полученная по усовершенствованной технологии, больше, чем у обычных серийных ветвей в полтора раза при нормальных климатических условиях и температуре 213 К, а при температуре 333 К больше в 1,8—1,9 раза. При этом в диапазоне температур от 213 до 333 К в течение 4000 циклов (включено—выключено) изменение адгезионной прочности у усовершенствованных ветвей не превышает величины 10 %. Адгезионная прочность серийных образцов при температуре 213 К в течение 4000 циклов практически не изменяется, а в нормальных климатических условиях и повышенной температуре уменьшается на 25 и 40 %, соответственно.

### Выводы

1. Усовершенствована технология антидиффузионных никелевых переходных слоев ветвей ТЭМ из кристаллов твердых растворов Bi—Te—Se—Sb, особенность которой – обработка ветвей в процессе температурного отжига постоянным магнитным и импульсным электрическим полями.

2. Адгезионная прочность полученных антидиффузионных переходных слоев никеля составляет  $\Sigma_{p,n} = (1,35—1,45)$  кгс/мм<sup>2</sup>, что в 1,5—2 раза больше, чем у серийных образцов, полученных по ранее известной технологии.

3. Проведены испытания ветвей с антидиффузионными переходными слоями никеля на надежность в циклическом режиме работы, которые показали, что адгезионная прочность созданных слоев после 4000 циклов в течение 1000 ч наработки при разных температурах уменьшается на 10 %.

### Литература

1. Иоффе И. А. Влияние электрического сопротивления коммутационных пластин на эффективность термоэлектрического охлаждения: Тр. по агрономической физике. — Л.: Колос, 1966. Вып. 1. С. 4—8.
2. Джамалов М. А., Бархаров Б. Ш., Талаев Э. Ю. и др. Зависимость контактного сопротивления термоэлементов на основе монокристаллов твердых растворов системы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> от состава контактного материала при T 77—300 К// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. Вып. 4. С. 593—597.
3. Patent GB1103297, C23C18/54, H 01 L35/08. Improvements in or relating to the production of metal coatings / SIEMENS AG Requested. Priority Numbers: DE1965S101158 19651224; Publication Date: 1968-02-14.
4. Алиева Т. Д., Абдинов Д. Ш., Талаев Э. Ю. и др. Влияние обработки поверхности термоэлектрических материалов на свойства термоэлементов, изготовленных из твердых растворов систем Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. Вып. 17. С. 1773—1775.
5. А. с. 1498329 СССР. Способ коммутации термоэлементов/ Айвазов А. А., Штерн Ю. И., Божков О. А. (СССР); Заявл. 12.11.88. Бюл. Изв. 5. 1989.
6. Алиева Т. Д., Фейзиев Я. С., Мусаев Ф. Г. и др. Сопротивление и адгезионная прочность переходных контактов на границах разделов монокристаллов твердых растворов систем Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> со слоями никеля и эвтектикой системой Bi—Sb// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. Вып. 4. С. 716—718.
7. Ащеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Романюк И. С. Особенности технологии термоэлектрических модулей Пельтье повышенной надежности// ТКЭА. 2004. № 4. С. 57—60.
8. Ащеулов А. А., Романюк И. С., Добровольский Ю. Г. и др. Охладители Пельтье повышенной надежности для фотоприемников// Прикладная физика. 2003. № 2. С. 114—117.
9. Ащеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Романюк И. С. Дослідження впливу певних комбінацій електричного та магнітного полів на властивості напівпровідникових приладів// НВ ЧНУ. Фізика. 1998. Вып. 29. С. 173—176.
10. Maiboroda V. P. Investigation of gallium and Indium during melting// Thin Solid Films. 1990. № 195. P. 1—10.
11. Тамм И. Е. Основы теории электричества. — М.: Гостехиздат., 1946. — 660 с.

Статья поступила в редакцию 11 октября 2006 г.

## Transitional contacts of branches of TEM promoted durability on the basis of crystals of the hard solutions Bi—Te—Se—Sb

A. A. Asheulov

ITE NAN and MON Ukraine, Chernovtsy, Ukraine

Yu. G. Dobrovolsky

SPF "Tensor" Ltd, Chernovtsy, Ukraine

I. S. Romanyuk

OJS Co "Quartz", Chernovtsy, Ukraine

V. D. Foty

КТВ "Photon", Chernovtsy, Ukraine

*Technology of ant diffusive transitional contacts from a nickel on the TEM branches is improved, from the crystals of the hard solutions Bi—Te—Se—Sb, in obedience to which branch after forming of layers of nickel in the process of annealing are processed to permanent by the magnetic and impulsive electric fields. Adhezing durability of the got layers of nickel in 1.5—2 times exceeds adhezing durability of serial standards.*