

УДК 538.9



Антонюк В.В.

Антонюк В.В., Скрипський І.М.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна



Скрипський І.М.

**КОНТАКТНІ КОМУТАЦІЙНІ СТРУКТУРИ  
ПІДВИЩЕНОЇ НАДІЙНОСТІ ДЛЯ ТЕМ НА  
ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ**

*Розроблено спосіб одержання тонких багатошарових контактних структур на термоелектричному матеріалі генераторного типу та досліджено їх антидифузійні властивості. Показано, що максимальна динамічна стійкість термоелектричних приладів спостерігається у випадку, коли сплави металів підгрупи заліза з фосфором та вольфрамом з аморфною структурою використовуються як антидифузійні шари.*

*Встановлено, що запропоновані контактні структури дають можливість мінімізувати негативний вплив неоднорідності коефіцієнтів теплового розширення термоелектричного матеріалу і антидифузійних плівок, що суттєво збільшує час експлуатації термоелектричних пристроїв.*

**Ключові слова:** термоелектричний матеріал, телурид вісмуту, антидифузійні шари, багатошарові плівки, сплав нікель-вольфрам.

*A method for preparation of thin multilayer contact structures based on generator thermoelectric material is developed and their antidiffusion properties are studied. It is shown that maximum dynamic stability of thermoelectric devices is observed in the case when alloys of iron subgroup metals with phosphorous and tungsten having amorphous structure are used as antidiffusion layers.*

*It is established that contact structures proposed here allow minimization of the negative effect of inconsistency between thermal expansion coefficients of thermoelectric material and antidiffusion films which increases considerably the service life of thermoelectric devices.*

**Key words:** thermoelectric material, bismuth telluride, anti-diffusion layers, multi-layer films, nickel-tungsten alloy.

## Вступ

Твердотілі термоелектричні перетворювачі енергії мають низку суттєвих переваг перед традиційними електричними генераторами і знаходять все ширше застосування. Однак наразі забезпечувана термоелектричними установками ефективність перетворення нижча, ніж у генераторів звичайної конструкції. Крім того, сучасний стан виробництва термоелектричних перетворювачів характеризується невиправдано високим споживанням термоелектричного матеріалу і внаслідок цього високою собівартістю [1].

Одним із факторів, що обмежує широке практичне використання термоелектричних перетворювачів, є недостатня надійність контактних і комутаційних структур термоелементів. В умовах практичної експлуатації термоелектричний і комутаційний матеріали мають мати взаємну фізичну і хімічну стійкість, яка, з одного боку, забезпечує їх довготривалу

експлуатацію, а з іншого – створює резерв для збільшення ККД перетворення за рахунок підвищення робочої температури.

Відомі різні методи комутації термоелементів: паяння, заливка розплавом, сумісне пресування термоелектричних віток і комутаційного матеріалу, термічне, магнетронне, іонно-кластерне напилення комутаційних матеріалів у вакуумі або інертному газі, гальванічне або хімічне нанесення комутаційного матеріалу.

Першочерговим є вибір комутаційних матеріалів, які безпосередньо контактують з напівпровідниковими вітками. Елементи підгрупи заліза *Ni*, *Co*, *Fe* хімічно інертні відносно напівпровідникового матеріалу, мають задовільні антидифузійні властивості, добре змочуються припоями, їх коефіцієнти лінійного розширення близькі до коефіцієнта лінійного розширення термоелектричного матеріалу [2].

Способи хімічного та гальванічного нанесення металів на напівпровідники дають можливість уникнути труднощів, що виникають внаслідок термічної обробки термоелементів при паянні, пресуванні, плазмовому напиленні, заливці розплавом, оскільки гальванічні процеси протікають за низьких температур, прості у виконанні, не вимагають дороговартісного обладнання і роблять можливим ефективно регулювати товщину осаджених шарів.

Перспективний шлях розв'язання цієї проблеми – створення контактних і комутаційних шарів з наперед заданими властивостями і технологій їх з'єднання з термоелектричними матеріалами з досягненням гранично низьких значень контактних опорів [3].

Вирішальне значення для технологічних властивостей електролітичних покриттів металами та їх сплавами має структура осаду. Оцінювати структуру того чи іншого електролітичного покриття можна не тільки рентенографічних та металографічних досліджень, але за результатами поляризаційних вимірювань.

Спосіб отримання сплавів гальванічним шляхом відомий давно. Однак систематичним вивченням загальних властивостей електролітичного осадження сплавів почали займатись порівняно недавно. Практичне значення цих робіт в тому, що вони значно розширюють асортимент гальванічних покриттів, а в багатьох випадках покриття зі сплавів володіють цінними властивостями, які немає у металах, з яких складається даний сплав. Гальванічне покриття сплавами пов'язано з низькою специфічних труднощів. Наприклад, потрібне більше точне регулювання таких параметрів технологічного процесу, як густина струму на електродах, концентрація іонів випадках осаджуваних металів. У багатьох випадків осадження сплавів здійснюється гальванотермічним способом, який полягає в черговості нанесення тонких шарів кожного з металів і подальшій термічній обробці виробів, під час якої метали взаємно дифундують, утворюючи сплав змінного складу. Цей метод не знайшов такого широкого застосування, як гальванічний [4].

## Експериментальна частина

Проводились експериментальні роботи з осадження антидифузійних шарів на зразки ТЕМ на основі телуриду вісмуту, одержаних послідовним нанесенням тонких (1.5 – 3 мкм) шарів металів підгрупи нікелю та їх сплавів з іншими металами.

На диски термоелектричного матеріалу, синтезованого в Інституті термоелектрики, після попередньої підготовки їх поверхні за методикою, прийнятою в ІТЕ, наносились такі покриття:

1. ТЕМ | *SnNi*(10 мкм) | *SnBi*(4 мкм) – для дисків *n*- і *p*-типу;
2. ТЕМ | *NiW*(3 мкм) | *SnNi*(10 мкм) | *SnBi*(4 мкм) – для дисків *n*-типу;

3. ТЕМ |Fe(3мкм) | NiW(3 мкм) | SnNi(10 мкм) | SnBi(4 мкм) – для дисків *p*-типу;
4. ТЕМ |Co<sub>хім.</sub>(3 мкм) | SnNi(10 мкм) | SnBi(4 мкм) – для дисків *n*- і *p*-типу.  
Покриття наносилися з електrolітів і за умов, описаних у [5 – 7].

Таблиця

Зміна характеристик термоелектричних пристроїв

Склад покриття на вітках	Час відпалу, год.	$\Delta R$ , Ом	$\Delta W$ , Вт	$\Delta \eta$ , %
ТЕМ   NiW(3 мкм)   SnNi(10 мкм)   SnBi(4 мкм) – для дисків <i>n</i> -типу;	50	0.003	0.9	0.18
	100	0.014	0.67	0.01
ТЕМ   Fe(3мкм)   NiW(3 мкм)   SnNi(10 мкм)   SnBi(4 мкм) – для дисків <i>p</i> -типу	200	0.026	0.59	- 0.1
	300	0.043	0.39	- 0.25
ТЕМ   Co <sub>хім.</sub> (3 мкм)   SnNi(10 мкм)   SnBi(4 мкм) – для дисків <i>n</i> - і <i>p</i> -типу	50	0.003	- 0.05	- 0.19
	100	0.014	- 0.42	- 0.28
	200	0.107	- 0.58	- 0.56
	300	1.58	- 1.10	- 0.86
ТЕМ   SnNi(10 мкм)   SnBi(4 мкм) – для дисків <i>n</i> - і <i>p</i> -типу	50	0.05	- 0.33	- 0.24
	100	0.19	- 0.55	- 0.63

З металізованих дисків ТЕМ за допомогою струнного інструменту з нанесеним абразивом нарізалися вітки, з яких були змонтовані термоелектричні пристрої та виміряні їх найважливіші показники – опір *R*, потужність *W*, ККД  $\eta$ . Пристрої піддавались відпалу за температури 200°C і через певні проміжки часу проводились повторні виміри показників.

### Обговорення результатів

Як видно з таблиці 1, багатошарові комбіновані плівки заліза, сплавів нікель-вольфрам, нікель-олово та олово-вісмут, нанесені на диски ТЕМ, дають можливість значно підвищити ресурсну стійкість та надійність термоелектричних приладів.

На думку авторів, це зумовлено такими чинниками.

1. Як залізо, так і сплав нікель-вольфрам, значно пасивніші у реакціях зі складовими компонентами термоелектричного матеріалу порівняно з іншими досліджуваними покриттями – кобальтом і сплавом нікель-олово. Ці сплави за своїми властивостями належать до жаростійких сплавів за рахунок вмісту вольфраму та заліза. Згідно з даними досліджень дифузійних процесів [8] контакт кобальту з телуридом вісмуту і сурми руйнується з утворенням реактивнодифузійного шару твердого розчину телуриду та стибіду кобальту. Товщина цього шару збільшується з часом і підвищенням робочої температури. Характерною ознакою такого шару є низька механічна стійкість. Для заданого перерізу віток досягнення шаром критичної товщини супроводжується руйнуванням контакту виникаючими термічними напруженнями, що суттєво знижує їх ресурсну стабільність [9].
2. Нікель-вольфрамкові плівки, на відміну від чисто нікелевих чи кобальтових, мають рентгеноаморфну структуру, і, відповідно, менші внутрішні напруження. І хоча сплав нікель-олово, нанесений за даних умов, також рентгеноаморфний, його компоненти значно активніше взаємодіють з компонентами термоелектричного матеріалу за підвищених температур, ніж залізо і вольфрам. Адгезійна міцність

досліджуваних покриттів становить 17 – 20 МПА для зразків *n*-типу та 15 – 17 МПА для зразків *p*-типу.

3. Формуючи антидифузійні покриття з тонких шарів різних металів або їх сплавів, ми перекриваємо пори, тріщини та інші дефекти, які завжди наявні в гальванічних плівках, шаром іншого металу або сплаву, що значно покращує антидифузійні властивості порівняно з плівкою одного металу.

## Висновки

- 1 Для мінімізації негативного впливу таких факторів, як невідповідність коефіцієнтів лінійного розширення між ТЕМ і контактними антидифузійними структурами, внутрішніх напруг самого покриття, які призводять до суттєвого зменшення динамічної стійкості контактних структур, як антидифузійні шари запропоновано застосовувати хімічно або електролітично нанесені тонкі (до 3-х мкм) багатошарові плівки металів та їх сплавів.
- 2 Встановлено, що максимальна динамічна стійкість композитних контактних і комутаційних структур на основі хімічно або електролітично нанесених тонких багатошарових плівок металів та їх сплавів спостерігається у випадку, коли для таких покриттів використовуються метали підгрупи заліза та їх гальванічні сплави з вольфрамом.
- 3 Потенціал виділення окремо кожного з металів від'ємніший, ніж потенціал, за якого утворюється сплав (з утворенням твердого розчину потенціальна енергія його компонентів зменшується). Ця різниця може бути настільки великою, що на катоді розряджаються іони металів, осадження яких в чистому вигляді з водних розчинів неможливе. Прикладом може бути електролітичне осадження сплавів вольфраму з нікелем, залізом та іншими металами, в той час, як отримати чисто вольфрамові покриття можливо тільки з розплавів.

## Література

1. Анатычук Л.И.. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. / Л.И. Анатычук // – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Pat. USA 4654224 МКИ: НОИЛ35/34 Method of manufacturing a thermoelectric element //Allred D., Dec K., - Published. 31/03/1987.
3. Анатычук Л.И.. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. / Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк // – Черновцы: Прут, 1992 – 264 с.
4. Вайнер Я. В. Технология электрохимических покрытий. / Я. В. Вайнер, М.А. Дасоян // М., «Машгиз», 1962. – 347с.
5. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. / С.А. Вишенков // М., «Машиностроение», 1975. – 312 с.
6. Садаков Г.А. Гальванопластика. / Г.А. Саадаков // – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.
7. Пат. RU 2 446 390 С1, МПК С 25 D 3/56. Электролит и способ для получения защитного покрытия сплавом никель-вольфрам / Федосюк В.М., Малюш М.М., Сосновская Л.Б. и др.; Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси. - № 95105857/02; заявл. 14.04.1995; опубл. 27.07.1998.
8. Соколова В.М.. Исследование диффузионных процессов в низкотемпературных термоэлементах. / В.М. Соколова, Л.Д. Дудкин, Л.И. Петрова, Н.Х. Абрикосов // Гелиотехника.- 1978.- № 1. – С. 18 –21.
9. Соколова В.М.. Расчет ресурсной стабильности низкотемпературных термобатарей. / В.М. Соколова, Л.Д. Дудкин, В.А. Мазур // Гелиотехника. – 1978. – № 5. – С. 7 – 10.

Надійшла до редакції 14.01.2016.