

УДК 538.9

Антонюк В.В., Скрипский И.М.



Антонюк В.В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН
Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

КОНТАКТНЫЕ КОММУТАЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ ПОВЫШЕННОЙ НАДЕЖНОСТИ ДЛЯ ТЭМ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА



Скрипский И.М.

Разработан способ получения тонких многослойных контактных структур на термоэлектрическом материале генераторного типа и исследованы их антидиффузионные свойства. Показано, что максимальная динамическая стойкость термоэлектрических приборов наблюдается в случае, когда сплавы металлов подгруппы железа с фосфором и вольфрама аморфной структуры, используются в качестве антидиффузионных слоев. Установлено, что предложенные контактные структуры дают возможность минимизировать отрицательное влияние неоднородности коэффициентов теплового расширения термоэлектрического материала и антидиффузионных пленок, что существенно увеличивает время эксплуатации термоэлектрических устройств.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, теллурид висмута, антидиффузионные слои, многослойные пленки, сплав никель-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, multilayer films of nickel-tungsten alloy.

Введение

Твердотельные термоэлектрические преобразователи энергии имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционными электрическими генераторами и находят все более широкое применение. Однако сейчас эффективность преобразования, обеспечиваемая термоэлектрическими установками, ниже, чем у генераторов обычной конструкции. Кроме того, современное производство термоэлектрических преобразователей характеризуется неоправданно высоким потреблением термоэлектрического материала и вследствие этого высокой себестоимостью [1].

Одним из факторов, ограничивающих широкое практическое использование термоэлектрических преобразователей, является недостаточная надежность контактных и коммутационных структур термоэлементов. В условиях практической эксплуатации

термоэлектрический и коммутационный материалы должны иметь взаимную физическую и химическую устойчивость, которая, с одной стороны, обеспечивает их продолжительную эксплуатацию, а с другой – создает резерв для увеличения КПД преобразования за счет повышения рабочей температуры.

Известны различные методы коммутации термоэлементов: пайка, заливка расплавом, совместное прессование термоэлектрических ветвей и коммутационного материала, термическое, магнетронное, ионно-кластерное напыление коммутационных материалов в вакууме или инертном газе, гальваническое или химическое их нанесение.

Первоочередным является выбор коммутационных материалов, непосредственно контактирующих с полупроводниковыми ветвями. Элементы группы железа *Ni*, *Co*, *Fe* химически инертны относительно полупроводникового материала, имеют удовлетворительные антидиффузионные свойства, хорошо смачиваются припоями; их коэффициенты линейного расширения близки к коэффициенту линейного расширения термоэлектрического материала (ТЭМ) [2].

Способы химического и гальванического нанесения металлов на полупроводники позволяют избежать трудностей, возникающих вследствие термической обработки термоэлементов при паянии, прессовании, плазменном напылении, заливке расплавом, поскольку гальванические процессы протекают при низких температурах, просты в исполнении, не требуют дорогостоящего оборудования и дают возможность эффективно регулировать толщину осажденных слоев.

Перспективный путь решения этой проблемы – создание контактных и коммутационных слоев с заведомо заданными свойствами, а также технологий их соединения с термоэлектрическими материалами с достижением предельно низких значений контактных сопротивлений [3].

Решающее значение для технологических свойств электролитических покрытий металлами и их сплавами имеет структура осажденного слоя. Оценивать структуру того или иного электролитического покрытия можно не только рентгенографическими и металлографическими исследованиями, но и по результатам поляризационных измерений.

Способ получения сплавов гальваническим путем известен давно. Однако систематическим изучением общих свойств электролитического осаждения сплавов начали заниматься сравнительно недавно. Практическое значение этих работ состоит в том, что они значительно расширяют ассортимент гальванических покрытий, а во многих случаях покрытия из сплавов обладают ценными свойствами, которых нет в металлах, входящих в данный сплав.

Гальваническое покрытие сплавами связано с рядом специфических трудностей. Например, нужно более точное регулирование таких параметров технологического процесса, как плотность тока на электродах, концентрация ионов осаждаемых металлов. Во многих случаях осаждение сплавов осуществляется гальванотермическим способом, состоящем в поочередном нанесении тонких слоев каждого из металлов и дальнейшей термической обработке изделий, во время которой металлы взаимно диффундируют, образуя сплав переменного состава. Однако этот метод не нашел такого широкого применения, как гальванический [4].

Экспериментальная часть

Проводились экспериментальные работы по осаждению на образцы ТЭМ на основе теллурида висмута антидиффузионных слоев, полученных последовательным нанесением

тонких (1.5-3 мкм) слоев металлов подгруппы никеля и их сплавов с другими металлами.

На диски ТЭМ, синтезированного в Институте термоэлектричества (ИТЕ), после подготовки их поверхности по методике, принятой в ИТЕ, наносили такие покрытия:

1. ТЭМ | SnNi(10 мкм) | SnBi(4 мкм) – для дисков *n*- и *p*-типа;
2. ТЭМ | NiW(3 мкм) | SnNi(10 мкм) | SnBi(4 мкм) – для дисков *n*-типа;
3. ТЭМ | Fe(3 мкм) | NiW(3 мкм) | SnNi(10 мкм) | SnBi(4 мкм) – для дисков *p*-типа;
4. ТЭМ | Co_{хим.}(3 мкм) | SnNi(10 мкм) | SnBi(4 мкм) – для дисков *n*- и *p*-типа

Покрытия наносили из электролитов при условиях, описанных в [5-7].

Таблица

Изменение характеристик термоэлектрических устройств

Состав покрытия на ветках	Время отжига, ч.	ΔR , Ом	ΔW , Вт	$\Delta \eta$, %
ТЭМ NiW(3 мкм) SnNi(10 мкм) SnBi(4 мкм) – для дисков <i>n</i> -типа;	50	0.003	0.9	0.18
	100	0.014	0.67	0.01
ТЭМ Fe(3 мкм) NiW(3 мкм) SnNi(10 мкм) SnBi(4 мкм) – для дисков <i>p</i> -типа	200	0.026	0.59	- 0.1
	300	0.043	0.39	- 0.25
ТЭМ Co _{хим.} (3 мкм) SnNi(10 мкм) SnBi(4 мкм) – для дисков <i>n</i> - и <i>p</i> -типа	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
ТЭМ SnNi(10 мкм) SnBi(4 мкм) – для дисков <i>n</i> - и <i>p</i> -типа	50	0.05	- 0.33	- 0.24
	100	0.19	- 0.55	- 0.63

Из металлизированных дисков ТЭМ с помощью струнного инструмента с нанесенным абразивом нарезали ветви, из которых были смонтированы термоэлектрические устройства и измерены их самые важные показатели – сопротивление R , мощность W , КПД η . Устройства подвергали отжигу при температуре 200 °С и через определенные промежутки времени проводили повторные измерения показателей.

Обсуждение результатов

Как видно из таблицы, многослойные комбинированные пленки железа, сплавов никель-вольфрам, никель-олово и олово-висмут, нанесенные на диски ТЭМ, позволяют значительно повысить ресурсную устойчивость и надежность термоэлектрических приборов.

По мнению авторов, это обусловлено такими факторами.

1. Как железо, так и сплав никель-вольфрам, значительно пассивнее в реакциях с составными компонентами термоэлектрического материала, по сравнению с другими исследуемыми покрытиями – кобальтом и сплавом никель-олово. Эти сплавы по своим свойствам принадлежат к жароустойчивым сплавам за счет содержащего вольфрама и железа. Согласно данным исследований диффузных процессов [8], контакт кобальта с теллуридом висмута и сурьмы разрушается с образованием реактиводиффузионного слоя твердого

раствора теллурида и стибиды кобальта. Толщина этого слоя увеличивается со временем и повышением рабочей температуры. Характерным признаком такого слоя является низкая механическая прочность. Для заданного сечения ветвей, достижение слоем критической толщины сопровождается разрушением контакта, возникающими термическими напряжениями, которые существенно снижают их ресурсную стабильность [9].

2. Никель-вольфрамовые пленки, в отличие от чисто никелевых или кобальтовых, имеют рентгеноаморфную структуру, и, соответственно, меньшие внутренние напряжения. И хотя сплав никель-олово, нанесенный при данных условиях, также рентгеноаморфный, его компоненты значительно активнее взаимодействуют с компонентами термоэлектрического материала при повышенных температурах, чем железо и вольфрам. Адгезионная прочность исследуемых покрытий составляет 17-20 МПа для образцов *n*-типа и 15-17 МПа для образцов *p*-типа.
3. Формируя антидиффузные покрытия из тонких слоев различных металлов или их сплавов, мы перекрываем поры, трещины и другие дефекты, всегда присутствующие в гальванических пленках, слоем другого металла или сплава, который значительно улучшает антидиффузионные свойства по сравнению с пленкой одного металла.

Выводы

- 1 Для минимизации отрицательного влияния таких факторов, как несоответствие коэффициентов линейного расширения между ТЭМ и контактными антидиффузионными структурами, внутренних напряжений самого покрытия, приводящих к существенному уменьшению динамической стойкости контактных структур, в качестве антидиффузионных слоев предложено применять химически или электролитически нанесенные тонкие (до 3 мкм) многослойные пленки металлов и их сплавов.
- 2 Установлено, что максимальная динамическая стойкость композитных контактных и коммутационных структур на основе химически или электролитически нанесенных тонких многослойных пленок металлов и их сплавов наблюдается в случае, когда для таких покрытий используются элементы группы железа и их гальванические сплавы с вольфрамом.
- 3 Потенциал выделения отдельно каждого из металлов отрицательнее, чем потенциал, при котором образовывается сплав (с образованием твердого раствора потенциальная энергия его компонентов уменьшается). Это различие может быть настолько большим, что на катоде разряжаются ионы металлов, осаждение которых в чистом виде из водных растворов невозможно. Примером может быть электролитическое осаждение сплавов вольфрама с никелем, железом и другими металлами, в то время, как получение чисто вольфрамовых покрытий возможно только из расплавов.

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. / Л.И. Анатычук // – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Pat. USA 4654224 МКИ: HOIL35/34 Method of manufacturing a thermoelectric element //Allred D., Dec К. – 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. – 347 с.
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. Садаков // – 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.Г. 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.Г. Соколова, Л.Д. Дудкин, В.А. Мазур // Гелиотехника. – 1978. – № 5. – С. 7-10.

Поступила в редакцию 14.01.2016.