

КОММУТАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД С ПОВЫШЕННЫМ РЕСУРСОМ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$

В.А. Шерозия, В.Г. Кашия, Г.В. Бокучава

Сухумский физико-технический институт им. ак. И. Векуа, г. Сухуми, Грузия

Рассмотрена возможность создания коммутационного перехода от сплава $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ к вольфраму, обладающему минимальными энергетическими потерями и повышенным сроком службы. Для этого на карбидизированной поверхности вольфрама, в отличие от ранее применяемого переходного слоя из FeSi , используется слой из сплава $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$, модифицированного 12 мол.% MoSi_2 . Формирование перехода осуществляется способом реакционной пайки. Показано, что разработанный коммутационный переход обладает высокими электрическими и механическими свойствами, является достаточно радиационно- и термостойким и обеспечивает срок службы ТЭГ в течение 13000 ч при температуре горячего спая 970 К.

Коммутационный переход во многом определяет возможность создания эффективных термоэлектрических ядерных энергетических установок и радиоизотопных генераторов тока на основе сплавов бинарной системы кремний-германий, среди которых повышенный интерес представляет $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ [1]. Практически единственным металлическим коммутационным материалом, который теплофизически хорошо согласуется с $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ и обеспечивает получение коммутационного перехода с минимальными энергетическими потерями, является вольфрам [2]. Однако ресурсоспособность такого типа коммутационного перехода ограничена из-за физико-химического взаимодействия входящего в состав Si-Ge сплава кремния с вольфрамом и при 970 К не превышает 3000 ч.

В работе [3] было показано, что использование между вольфрамом и $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ -сплавом антидиффузионного слоя (15...30 мкм) из карбида вольфрама и переходного слоя (8...10 мкм) из силицида железа существенно уменьшает рост электросопротивления коммутационного перехода и позволяет увеличить ресурс термоэлектробатарей (ТЭБ) до 6800 ч.

Ухудшение свойств ТЭБ после более длительного испытания связано с диффузионным переносом кремния, входящего в состав $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ -сплава, в слой W_2C .

Причём образование диффузионного слоя толщиной 3...5 мкм является критическим.

В настоящей работе рассмотрен коммутационный переход, в котором с целью дальнейшего повышения его ресурса вместо слоя из дисилицида железа используется слой из сплава $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$ 88 мол.% + MoSi_2 12 мол.% (80...120 мкм). Этот слой по коэффициенту теплового расширения хорошо согласуется со сплавом $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$, выполняет роль переходного слоя (хорошо смачивается продуктами припоя) и вместе с тем исключает перенос кремния из $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ сплава к W_2C .

Установка, аппаратура и методика работы аналогичны применяемым в работе [3]. Ниже приводятся лишь некоторые дополнения. Испытание ветвей на радиационную стойкость проводилось на установке для нейтронно-активационного анализа «Размножитель-1» при потоке нейтронов $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($E=0,02...0,035 \text{ эВ}$) и использованием источника γ -излучения (^{60}Co) мощностью $5,56 \cdot 10^{-2} \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для разработки коммутационного перехода к ветвям n- и p-типов использовался сплав $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$ 88 мол.% + MoSi_2 12 мол.%, легированный 0,4 мол.% фосфором (n-типа) и 0,5 мол.% бором (p-типа) соответственно.

После пескоструйной обработки и обезжиривания вольфрамовые пластины подвергались карбидизации в смеси $\text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$ при температуре 1870 К, расходе водорода $4...5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, концентрации C_7H_8 в смеси $\text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$ $2 \pm 0,2$ мол.%. Через 10...12 мин после начала процесса осуществлялось дозированное осаждение на карбидизированной поверхности свободного углерода в количестве, необходимом для получения карбидного слоя толщиной 30...45 мкм. Затем такие пластины отжигались при 1870 К в вакууме в течение 1,5 ч. По данным рентгенофазового анализа карбидизированный слой состоит из $\text{W}_2\text{C} + \text{WC}$.

Формирование переходного слоя из сплава $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$, модифицированного MoSi_2 , осуществлялось путём наплавления его порошка локальным высокочастотным нагревом на карбидизированной поверхности вольфрама. В процессе наплавления наблюдается химическое взаимодействие переходного слоя с карбидизированным слоем на глубине ~7...12 мкм. Появившийся новый слой по данным рентгенофазового анализа в основном содержит WSi_2 . Адгезия полученного слоя с карбидным слоем всегда превышает 12 МПа.

Присоединение таких коммутационных пластин к $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ сплаву осуществлялось путём реакционной пайки с использованием FeNi припоя.

В процессе пайки вследствие взаимодействия Si-Ge сплава с компонентами припоя образовалась зона толщиной ~10...30 мкм, состоящая в основном из силицидов никеля и железа.

Удельное электросопротивление полученных переходов для ветвей термоэлементов р- и n-типа составило $(2...3) \cdot 10^{-5}$ и $(1,5...2) \cdot 10^{-5}$ Ом·см² соответственно. Механическая прочность на растяжение контакта колебалась в интервале 8,3...11,8 МПа.

Было исследовано влияние на свойства контакта термоциклирования, нейтронного и γ -излучений, изотермического отжига в инертной и окислительной средах и отжига ветвей термоэлементов в составе ТЭБ. Проводилось металлографическое исследование и рентгенофазовый анализ области перехода.

Термоциклирование ветвей термоэлементов n- и р-типов в интервале 300...990 К при различных числах теплосмен (10, 30) и скоростях нагрева-охлаждения (30, 70, 120 град·мин⁻¹) практически не влияло на электрические и механические характеристики контакта.

Зависимость удельного электросопротивления (ρ_K) экспериментального и контрольного коммутационного перехода от температуры отжига

Электросопротивление перехода, Ом·см ²	Исх. знач.		Температура отжига, К					
			970		1020		1070	
	n	p	n	p	n	p	n	p
$\rho_{\text{эксп}} \cdot 10^5$	2...3	1,5...2	3...4	2...2,5	3...4	2...3	5...6	4...5
$\rho_{\text{конт.}} \cdot 10^5$	2...3	1,5...2	3,5...4	2...2,5	5...6	3...4	10...12	4...6

Отжиг ветвей n- и р-типов при 1020 К в течение 4000 ч показал, что электросопротивление перехода за это время меняется несущественно, причём изменение практически одинаковое для n- и р-ветвей (рис. 1).

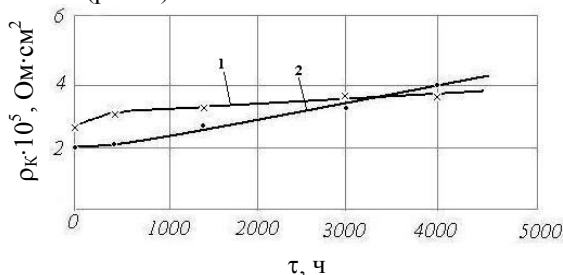
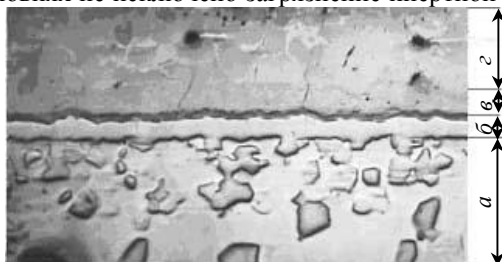


Рис. 1. Зависимость электросопротивления коммутационного перехода ветвей термоэлемента от продолжительности отжига при 1020 К: 1 – p-тип; 2 – n-тип

Во время эксплуатации ТЭБ в реальных условиях не исключено загрязнение инертной среды



1

Испытание ветвей в потоке нейтронного излучения в течение 1 ч практически не влияет на электросопротивление перехода ветви n-типа, некоторое увеличение этого параметра наблюдается для перехода ветви р-типа, что, по-видимому, связано с частичным выгоранием легирующей добавки бора из сплава $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02} + \text{MoSi}_2$ по реакции $^{10}_5\text{B}[n, \alpha] ^7_3\text{Li}$.

Испытания в среде γ -излучения в течение того же времени не приводит к изменению величины электросопротивления перехода.

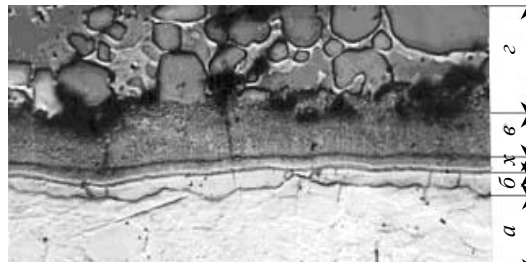
Результаты влияния температуры отжига на контактное электросопротивление ветвей ($\tau=1000$ ч) приведены в таблице. Здесь же для сравнения приводятся изменения электросопротивлений перехода контрольных ветвей аналогичной конструкции только без слоя из $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02} + \text{MoSi}_2$ сплава [3].

Как видно, использование слоя из $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02} + \text{MoSi}_2$ -сплава вместо FeSi_2 приводит к снижению роста электросопротивления перехода, особенно в ветвях n-типа.

компонентами воздуха. Поэтому был проведен отжиг ветвей на воздухе при 990 К в течение 1 ч.

Как установлено, такой нагрев не влияет на электрические свойства контакта и, как показывает металлографический анализ, не меняется состояние карбидного и переходного слоёв. Изменение наблюдается лишь в зоне припоя, в которой появляются тёмные включения, и глубина этих включений исчезает после снятия поверхностного слоя толщиной 0,3...0,5 мм.

Более длительное испытание ветвей проводилось в составе ТЭБ в условиях, приближённых к эксплуатационным ($T_T=970...980$ К; $T_X=810$ К). Оно показало, что разработанный коммутационный переход обеспечивает эксплуатацию ТЭБ в течение 13 000 ч, что приблизительно в два раза выше, чем для ТЭБ с коммутационным переходом, не содержащего переходный слой из сплава $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02} + 88$ мол.%+ MoSi_2 12 мол.% (рис. 2).



2

Рис. 2. Микрофотографии зоны коммутационного перехода ветвей до (1) и после (2) отжига в составе ТЭБ в течение 14 000 ч: а – вольфрам; б – слой из W_2C ; в – слой, образовавшийся при нанесении переходного слоя на W_2C ; г – переходный слой из $Si_{0,98}Ge_{0,02}$ 88 мол.%+ $MoSi_2$ 12 мол.%; х – слой, образовавшийся в процессе испытания ТЭБ. х460

В результате металлографического анализа горячего коммутационного перехода ветвей после испытания в составе ТЭБ установлено, что зона перехода $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ -припой- $Si_{0,98}Ge_{0,02}+MoSi_2$ практически не меняется. Изменение наблюдается лишь на границе слоёв $W_2C-Si_{0,98}Ge_{0,02}+MoSi_2$. На W_2C образуется новый слой толщиной $\sim 7 \dots 9$ мкм, который по данным микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов в основном состоит из WSi_2 . Образование этого слоя связано с диффузионным переносом кремния из переходного слоя в слой W_2C , что является причиной появления пор в области перехода и тем самым резкого увеличения электросопротивления ТЭБ после 13 000 ч испытания.

Таким образом, разработанный вариант коммутационного перехода к $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ -сплаву является простым в изготовлении, обладает

высокими исходными характеристиками и повышает срок службы ТЭБ по сравнению с существующим аналогом примерно в два раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Braun // *Proceedings of the XIV International Conference on Thermoelectrics, June 27-30, 1995, St. Petersburg, Russia*, p. 394–400.
2. К. Г. Барбакадзе и др. *Технология формирования коммутационных переходов в термоэлектрических преобразователях из сплавов кремния и германия*. /Термоэлектрики и их применения. С.-Петербург, 1999, с. 236–240.
3. V. A. Sherozia. Commutation Transition for Silicon-Germanium Thermoelectric Generators // *Bulletin of the Georgian Academy of Sciences*. 2003, v. 168, N1, p. 65–68.

КОМУТАЦІЙНИЙ ПЕРЕХІД З ПІДВИЩЕНИМ РЕСУРСОМ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ НА ОСНОВІ СПЛАВУ $Si_{0,7}Ge_{0,3}$

В.А. Шерозія, В.Г. Кашія, Г.В. Бокучава

Розглянуто можливість створення комутаційного переходу від $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ сплаву до вольфраму, що володіє мінімальними енергетичними втратами й підвищеним терміном служби. Для цього на карбідизованій поверхні вольфраму, на відміну від раніше застосовуваного перехідного шару з FeSi, використовується шар зі сплаву $Si_{0,98}Ge_{0,02}$, модифікованого 12 мол. % $MoSi_2$. Формування переходу здійснюється способом реакційної пайки. Показано, що розроблений комутаційний перехід має високі електричні й механічні властивості, є досить радіаційно- і термостійким і забезпечує термін служби ТЕГ протягом 13 000 год при температурі гарячого спаю 970 К.

COMMUTATION TRANSITION WITH INCREASED RESOURCE FOR THERMOELECTRIC GENERATORS ON THE BASIS OF $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ ALLOY

V. A. Sherozia, V. G. Kashia, G. V. Bokuchava

In this work, we describe the possibility of creation commutation transition from $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ alloy to tungsten having minimal energy losses and an increased life-time. For this on the carbided surface of tungsten (unlike the earlier applied transitional layer from FeSi) the layer from $Si_{0,98}Ge_{0,02}$ alloy modified by 12 mol.% $MoSi_2$ is used. The formation of the transition is realized by means of reaction welding. It has been shown that the developed commutation transition has high electric and mechanical properties, it is rather radiation and thermostable and guarantees life-time of the TEG during 13 000 hours at a temperature of hot soldering 970 K.