

Д. т. н. А. А. АЩЕУЛОВ, к. ф. -м. н. И. В. ГУЦУЛ, Н. К. ВОРОНКА

Украина, г. Черновцы

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

Рассматриваются особенности технологии производства анизотропных термоэлектрических модулей на основе монокристаллического CdSb и эвтектических материалов CdSb – MeSb.

The production technology peculiarities of the anisotropic thermoelectric modules on the base of the CdSb monocrystal and CdSb – MeSb eutectic materials are considered.

Изучение практического использования анизотропных термоэлементов (АТ) [1,2] показало, что в большинстве случаев теплотеметрические устройства на их основе требуют наличия большой площади рабочих граней датчиков. Это, в свою очередь, привело к необходимости создания конструкций и технологии изготовления унифицированных анизотропных термоэлектрических модулей [3] на основе монокристаллических и эвтектических материалов [4], которые позволяют компоновать чувствительные элементы с необходимыми характеристиками в условиях серийного производства различных приборов. При разработке модулей основное внимание обращалось на их механическую прочность и технологичность изготовления, а также решались вопросы кристаллографической ориентации исходных материалов и стабильности свойств разрабатываемых модулей во времени.

Выбор количества АТ и их геометрических размеров определялся конструкцией и требуемыми характеристиками устройств: вольт-ваттной и пороговой чувствительностью, постоянной времени и сопротивлением. Их расчет проводится с учетом анизотропии теплопроводности материалов [5]. Технология изготовления анизотропных термоэлектрических батарей включает в себя следующие последовательные операции: разрезание слитка, шлифование, полирование, склеивание, электрокоммутация пластин (рис. 1.).

Ориентированный монокристаллический слиток CdSb (1а) или направленно закристаллизованная эвтектика CdSb – MeSb (1б) разрезается на ряд одинаковых заготовок. Они, в свою очередь, разрезаются на одинаковые пластины (2а, 2б), подвергаемые шлифовке и полировке с целью придания окончательных геометрических размеров, определяющих в дальнейшем длину a АТ. После элек-

трокоммутации четных швов на одной грани блока, а нечетных – на другой (3а, 3б), его разрезают в плоскости, проходящей перпендикулярно коммута-

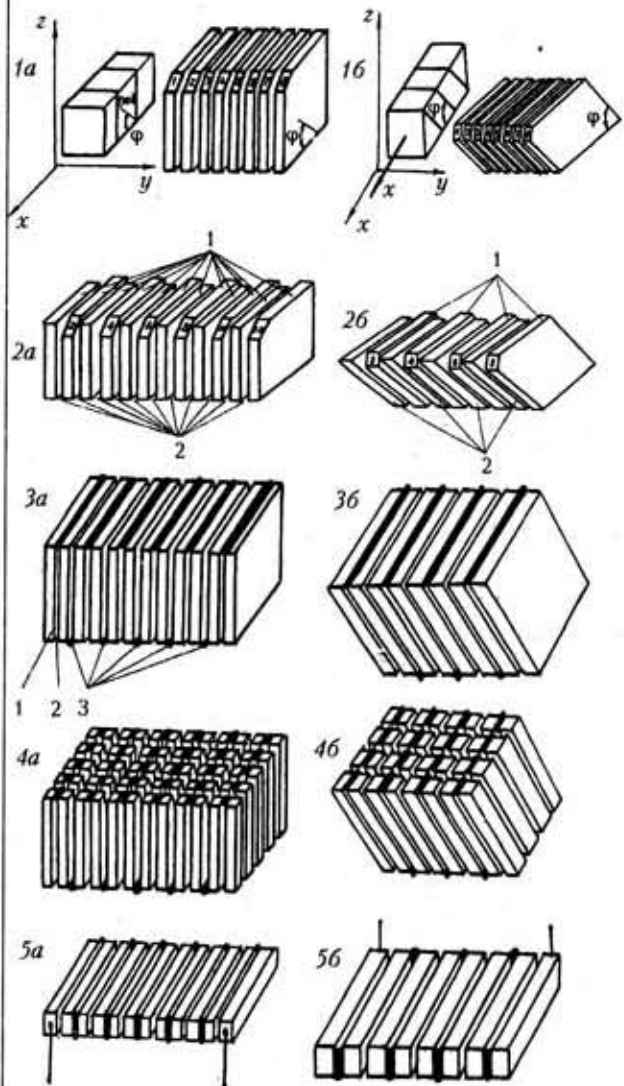


Рис. 1. Технологическая последовательность изготовления анизотропной термоэлектрической батареи (а – из кристалла CdSb; б – из направленно закристаллизованного эвтектического композита CdSb – MeSb): 1а, 1б – разрезание слитка на пластины (1 – четные; 2 – нечетные); 2а, 2б – ориентация пластин в блоке; 3а, 3б – электрокоммутация пластин (3 – спай); 4а, 4б – разрезание блока на батареи; 5а, 5б – отдельная батарея

ционным швам и параллельно боковой грани (4а, 4б). Батареи (5а, 5б) после соответствующей обработки рабочих граней используются для сборки анизотропных термоэлектрических модулей или других конструктивных элементов.

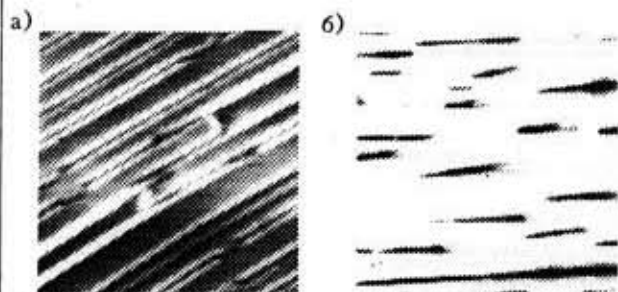


Рис. 2. Микрофотографии поверхности: а – монокристалл CdSb после селективного травления (x650); б – направленно закристаллизованный эвтектический композит CdSb – MeSb после декорирующего травления (x100)

Результаты [6] указывают на необходимость ориентации граней АТ относительно кристаллографических осей с точностью до 1°. Существующие методы ориентации материалов на основе CdSb [7–9] требуют наличия специального оборудования, значительного времени, и следовательно, малопримемлемы в условиях серийного производства. В связи с этим был разработан метод ориентации этих материалов с помощью селективного [10] или декорирующего [11] травителей, позволяющий в течение 2–3 минут произвести необходимую ориентацию. В случае монокристаллического CdSb травитель представляет собой смесь концентрированных азотной, фтористо-водородной и уксусной кислот и дистиллированной воды в равных соотношениях. Через 20–30 секунд после нанесения капли травителя на поверхность кристалла появляются фигуры травления в виде параллельных линий (рис. 2, а), являющиеся следами плоскостей: на поверхности плоскости спайности (100) всегда четко выявляются следы плоскости (001) и иногда менее отчетливо – (010); на поверхности плоскости (010) – следы плоскости (001); на поверхности плоскости (001) – следы плоскости (010) и менее отчетливо – (100).

Ориентация направленно закристаллизованных эвтектических композитов CdSb – MeSb (где Me – Ni, Cr, Co, Fe, Mn) проводится с помощью декорирующего травителя, состоящего из 60 мл глицерина, 50 мл 37%-ного H₂O₂ и 40 мл 30%-ного HF [10]. Его взаимодействие с материалом приводит к тому, что в матрице CdSb отчетливо наблюдаются игольчатые включения MeSb (рис. 2, б), ориентированные вдоль направления перемещения фронта кристаллизации.

Дальнейшая реализация этого метода осуществляется с помощью микроскопа типа МБС, имеющего окуляр с оптической измерительной шкалой. Материал с протравленной поверхностью фиксируется на предметном столике, затем последующим вращением окуляра добиваются строгого совмещения направления линий – следов плоскостей или игольчатых включений – с оптической шкалой. Затем с помощью калиброванного уголка, жестко связанного с микроскопом, на поверхности плоскости (100) кристалла наносится длинная глубокая метка, составляющая угол 45° к направлению плоскости (001) или направлению игольчатых включений. Точность ориентирования, достигаемая этим методом, ±1°

Следующий вопрос, возникающий при создании анизотропных термоэлектрических батарей, относится к стабильности их параметров во времени. Высокая адсорбционная способность и поверхностное окисление [12] этих соединений приводит к значительному дрейфу характеристик АТ (уменьшению чувствительности и внутреннего сопротивления), достигающему 18–25% в год. Проведенные исследования однозначно показывают, что эта нестабильность связана, в основном, с состоянием поверхности образцов и определяется технологией шлифовки и полировки, а также используемыми клеящими композициями и слоями. Значительное уменьшение дрейфа параметров батарей (до 0,2% в год) наблюдается в случае оптических поверхностей АТ (12–14 класс обработки поверхности в бескислородной среде) и использования клеевых композиций на основе нитрорастворителей [13].

Эти батареи успешно используются в производстве ряда анизотропных термоэлектрических модулей (АТЭМ), конструкция которых приведена на рис. 3, а характеристики – в таблице. В случае

Характеристики анизотропных термоэлектрических модулей

Номер	Тип	Количество АТ, шт.	Размеры рабочих граней, см	Вольт-ваттная чувствительность, В·Вт ⁻¹	Внутреннее сопротивление, кОм	Постоянная времени, с
1	АТЭМ-1	8	0,2×0,2	0,46	0,2	0,5
2	АТЭМ-2	10	0,5×0,6	0,54	4,3	1,1
3	АТЭМ-5	15	0,7×0,7	0,63	7,0	1,2
4	АТЭМ-8	1	1,0×1,0	0,06	0,09	1,6
5	АТЭМ-11	6	1,0×0,3	0,52	8,2	0,6
6	АТЭМ-15	12	1,2×1,0	0,27	16	2,4
7	АТЭМ-18	22	1,5×1,5	0,72	27	1,3

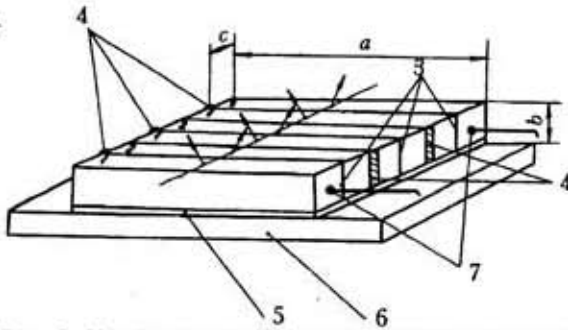


Рис. 3. Конструкция анизотропного термоэлектрического модуля:

1, 2 – четные и нечетные АТ (стрелками показана кристаллографическая ориентация); 3 – электронизоляционные прокладки; 4 – коммутационный спай; 5 – электронизоляционная теплопроводящая прокладка (керамика ВК 94); 6 – термостат; 7 – электрические выводы; a, b, c – длина, высота и ширина термоэлемента, соответственно

необходимости верхняя рабочая грань модуля покрывается поглощающим слоем с нужной спектральной характеристикой. АТЭМ в составе изделий выдерживают вибрации в диапазоне 10...250 Гц с ускорением 30g, многократные удары с ускорением 250g и одиночные удары с ускорением 2000g. Рабочий диапазон температур таких АТЭМ находится в интервале 230...370 К.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Анягчук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – К. : Наукова думка, 1979.

2. Tomson W. On thermoelectric currents in linear conductors of crystalline substance // Math. Phys. – 1982. – N 1. – P. 266–273.

3. Ashcheulov A. A., Rarenko I. M., Voronka N. K. Optimized materials based on Cadmium Antimonide and their application // J. of Thermoelectricity. – 1995. – N 3. – P. 73–88.

4. Ащеулов А. А., Воронка Н. К., Куликовская С. М., Маренкин С. Ф. Оптимизация параметров материалов из антимонида кадмия для АТ // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. – 1989. – Т. 25, № 10. – С. 1614–1617.

5. Снарский А. А., Слигченко В. Н. Влияние анизотропии теплопроводности на поперечную термоэдс // Физика и техника полупроводников. – 1974 – Т. 8, вып. 10. – С. 2010–2011.

6. Ащеулов А. А., Беликов А. Б., Казанская Л. Л. и др. Погрешность анизотропных термопреобразователей, обусловленная неточностью ориентации кристаллографических осей // Измерит. техника. – 1976. – № 7. – С. 61–63.

7. Мельничук И. В. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Черновцы : ЧГУ, 1975.

8. Гертович Т. С. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Черновцы : ЧГУ, 1973.

9. Слынько Е. И., Хондожко А. Г. / Материалы юбилейной конференции. – Черновцы : ЧГУ, 1970.

10. Ащеулов А. А., Мельничук И. В., Павлов Р. А. Материаловедение п/п A_2B_3 . – Ужгород : 1978.

11. Маренкин С. Ф. / Дисс. ... докт. хим. наук. – М. : ИОНХ АН СССР, 1989.

12. Костюк Л. С. / Дисс. ... докт. хим. наук. – Черновцы : ЧГУ, 1970.

13. Ащеулов А. А., Раренко И. М., Семизоров А. Ф. Тепловые приемники излучения. – Л. : ГОИ, 1974.

163 Украина, г. Одесса

! ЭТО ДЛЯ ВАС ?

КОШАРГО ЭМДНО

Предприятие изготавливает и реализует оловянно-свинцовые припой

Марка	Профиль	Диаметр, мм
ПОС-30	Проволока	1,0–7,0
	Пруток	8,0–15,0
	Чушка	–
ПОС-40	Проволока	1,0–7,0
	Пруток	8,0–15,0
	Чушка	–
ПОС-61	Проволока	1,0–7,0
	Пруток	8,0–15,0
	Чушка	–