

Д. т. н. А. А. АЩЕУЛОВ, к. т. н. Ю. Г. ДОБРОВОЛЬСКИЙ,  
к. т. н. И. С. РОМАНЮК

Украина, г. Черновцы, Институт термоэлектричества,  
НПФ «Тензор», ОАО «Кварц»  
E-mail: chtenz@chv.ukrpack.net

Дата поступления в редакцию  
22.05 2006 г.

Оппонент к. т. н. В. П. ЗАЙКОВ  
(НИИ "Шторм", г. Одесса)

## ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ КОНТАКТОВ ВЕТВЕЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

*Адгезионная прочность получаемых слоев никеля возрастает в 1,5–2 раза, а ее изменение после циклических испытаний на надежность не превышает 10%.*

Обеспечение надежности ветвей термоэлектрических модулей (ТЭМ) Пельтье на основе кристаллов твердых растворов Bi–Te–Se–Sb является актуальной задачей термоэлектричества. Надежность определяется многими факторами, в том числе адгезионной прочностью контактов.

В настоящее время известны различные методы создания антидиффузионных слоев на пластинах термоэлектрических материалов, из которых в дальнейшем изготавливаются ветви ТЭМ, — химический, электрохимический, напыление в вакууме и метод облуживания припоями [1–5].

Химическое осаждение слоев железа, никеля, хрома или других элементов переходной группы таблицы Менделеева на кристаллах твердых растворов Bi–Te–Se–Sb является достаточно технологичным, однако не обеспечивает необходимой механической прочности таких слоев.

Целью настоящей работы является получение антидиффузионных переходных никелевых контактов ветвей из кристаллов твердых растворов Bi–Te–Se–Sb с повышенной адгезионной прочностью и надежностью [6]. Для этого были проведены комплексные исследования, позволившие модернизировать процесс отжига пластин с химически осажденными слоями никеля.

Между слоем никеля на поверхности пластины и атомами Bi, Te, Se, Sb кристалла образуется химическая связь — за счет переключения валентных связей кристалла и последующего образования промежуточного достаточно высокого уровня адгезии [1]. Проведение температурного отжига не только значительно снижает степень дефектности объема пластины в приповерхностной области и величину внутренних упругих напряжений, но и повышает количество валентных связей между никелем и матрицей кристалла [5].

Предлагаемая авторами модернизация заключается в воздействии постоянного магнитного и импульсного электрического полей в течение всего времени отжига пластины со слоем никеля.

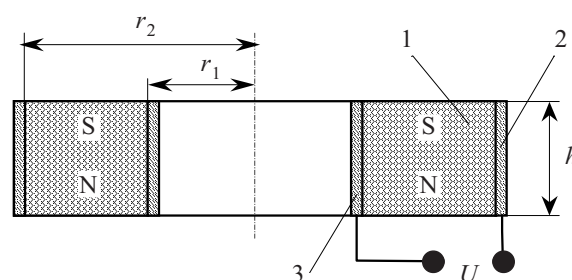


Рис. 1. Конструкция цилиндрического гиротропного конденсатора:

1 — ферродиелектрический цилиндр; 2, 3 — обкладки конденсатора

Полевое воздействие осуществлялось с использованием описанного в [7] метода с помощью цилиндрического гиротропного конденсатора [8, 9]. Это устройство (рис. 1) представляет собой ферродиелектрический цилиндр 1, обладающий остаточным магнитным полем, которое ориентировано так, что разноименные полюса расположены на противоположных торцевых гранях. На внешней и внутренней сторонах этого цилиндра расположены металлические кольца 2 и 3, выступающие в роли обкладок конденсатора. Приложение к ним импульсного напряжения  $U$  приводит к взаимодействию электрического и магнитного полей и, как следствие, к появлению полей кручения [10], характеризующихся наличием радиальных и осевых составляющих. Совместно с геометрическим фактором — кольцевой формой магнита — это приводит к концентрации осевой составляющей электрического поля конденсатора на некотором расстоянии от устройства на его осевой линии. При этом плотность электрического поля на несколько порядков превышает плотность его радиальной составляющей. Повышение плотности электрического поля и коррекция его расположения осуществляются с помощью специальной внешней металлической поверхности конической формы.

Полевое воздействие осуществлялось при оптимальных значениях напряженности электрического и магнитного полей — соответственно  $E=7,2$  В/см и  $H=0,27$  Т. Эти значения были определены экспериментально для пластин из кристаллов твердых растворов Bi–Te–Se–Sb с никелевыми слоями. Отжиг производился при температуре 575 К в атмосфере водорода. Его особенностью была малая скорость повышения и снижения температуры в начале и по завер-

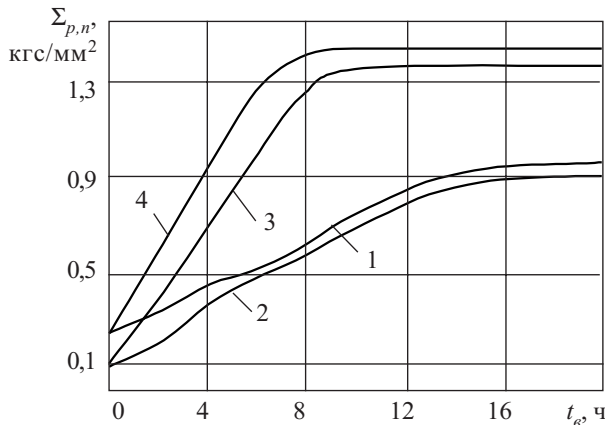


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности никелевых контактов для пластин *p*- (1, 4) и *n*-типа проводимости (2, 3) от времени отжига:

1, 2 — в обычных условиях; 3, 4 — в условиях полевого воздействия

процесса. Адгезионная прочность полученных слоев определялась по стандартной методике [11, 12].

Как видно из рис. 2, полевая обработка пластин в процессе термического отжига позволила уменьшить время отжига до 8—10 ч. При этом адгезионная прочность полученных никелевых контактов возросла в полтора раза.

Подготовленные вышеописанным способом пластины разрезаются на ветви, имеющие на торцах антидиффузионные переходные никелевые контакты.

Слой на ветвях *p*-типа проводимости имеют толщину 20—25 мкм, на ветвях *n*-типа — 10—12 мкм. Величина переходного сопротивления этих слоев составляет при  $T=300\text{ К}$   $R_{kp}=5 \cdot 10^{-6}\text{ Ом/см}$  и  $R_{kn}=3 \cdot 10^{-6}\text{ Ом/см}$ , соответственно, а адгезионная прочность находится в пределах  $\Sigma_{p,n}=1,35 \dots 1,45\text{ кгс/мм}^2$ .

Собранные из полученных ветвей термоэлектрические модули испытывались на надежность в циклическом режиме по стандартной [13] методике (1000 ч) при температурах 213, 293 и 333 К. Испытания проводились на 24 ТЭМ, 12 из которых собирались из ветвей, полученных по усовершенствованной технологии, а другие 12 — по обычной. При этом все ТЭМ обеспечивали значение перепада температуры не ниже 65 К.

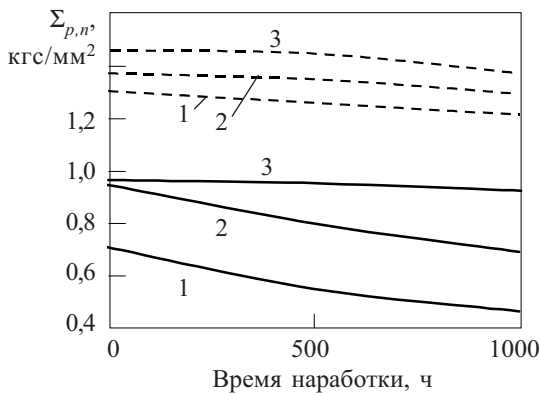


Рис. 3. Изменение адгезионной прочности обычных никелевых контактов (сплошная линия) и полученных при полевого воздействия (штрих) после циклических испытаний на надежность при различных температурах: 1 — при 333 К; 2 — при 213 К; 3 — при 293 К

После испытаний на надежность измерялась адгезионная прочность контактов.

Из результатов исследований, приведенных на рис. 3, следует, что в нормальных климатических условиях адгезионная прочность слоев никеля, полученных при полевого воздействии, возрастала в 1,5 раза, а при 333 К — в 1,8—1,9 раза. При этом после испытаний на надежность в течение 1000 ч адгезионная прочность таких контактов снижалась не более чем на 10%, в то время как в образцах, полученных по обычной технологии, — приблизительно на 50%.

\*\*\*

Таким образом, усовершенствованная технология получения антидиффузионных никелевых контактов ветвей термоэлектрических модулей из кристаллов твердых растворов Bi—Te—Se—Sb обеспечивает повышение их адгезионной прочности в 1,5—2 раза.

Адгезионная прочность полученных контактов составила 1,35—1,45 кгс/мм<sup>2</sup>, а после циклических испытаний на надежность в диапазоне температур 213—333 К она уменьшилась не более чем на 10%.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Джамалов М. А., Бархаров Б. Ш., Талаев Э. Ю. и др. Зависимость контактного сопротивления термоэлементов на основе монокристаллов твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  от состава контактного материала при  $T=77\text{—}300\text{ К}$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.— 1983.— Т. 19, вып. 4.— С. 593—597.
2. Pat. 1103297GB. Improvements in or relating to the production of metal coatings / SIEMENS AG Requested.— 14.02 1968.
3. Алиева Т. Д., Абдинов Д. Ш., Талаев Э. Ю. и др. Влияние обработки поверхности термоэлектрических материалов на свойства термоэлементов, изготовленных из твердых растворов систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.— 1981.— Т. 17, вып. 17.— С. 1773—1775.
4. А. с. 1498329 СССР. Способ коммутации термоэлементов / А. А. Айвазов, Ю. И. Штерн, О. А. Божков.— 1989.— Бюл. № 5.
5. Алиева Т. Д., Фейзинов Я. С., Мусаев Ф. Г. и др. Сопротивление и адгезионная прочность переходных контактов на границах разделов монокристаллов твердых растворов систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$  со слоями никеля и эвтектикой системы Bi—Sb // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.— 1990.— Т. 26, вып. 4.— С. 716—718.
6. Ащеулов А. А., Романюк И. С., Добровольский Ю. Г. и др. Охладители Пельтье повышенной надежности для фотоприемников // Прикладная физика.— 2003.— Вып. 2.— С. 114—117.
7. Ащеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Романюк И. С. Дослідження впливу певних комбінацій електричного та магнітного полів на властивості напівпровідникових приладів // Науков. вісн. ЧНУ. Фізика.— 1998.— Вып. 29.— С. 173—176.
8. Майборода В. П. Изменение структуры меди на стадии предплавления // Известия АН СССР. Металлы.— 1990.— № 4.— С. 49—52.
9. Maiboroda V. P. Investigation of gallium and indium during melting / Thin Solid Films.— 1990.— Vol. 195.— P. 1—10.
10. Тамм И. Е. Основы теории электричества.— М.: Гостехиздат, 1946.
11. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий.— М.: Химия, 1977.
12. Углов А. А., Анищенко Л. М., Кузнецов С. Е. Адгезионная способность пленок.— М.: Радио и связь, 1987.
13. ГОСТ 20.57.404—81. Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы оценки соответствия требованиям по надежности.