

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

Украина, г. Черновцы, Институт термоэлектричества, ОАО "Кварц"
E-mail: yuriydrgr@ukr.net

Дата поступления в редакцию
29.04 2004 г.

Оппонент д. т. н. А. А. ДРУЖИНИН
("Львовская политехника", г. Львов)

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ПЕЛЬТЬЕ ПОВЫШЕННОЙ НАДЕЖНОСТИ

Получены термоэлектрические модули на основе однородных кристаллов растворов Bi-Te-Se-Sb с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Актуальность создания надежных термоэлектрических модулей Пельтье (ТЭМ), сохраняющих свои параметры во время продолжительной работы, обусловлена, в первую очередь, отсутствием однородных термоэлектрических материалов с высокими значениями добротности $Z_{p,n}$, малыми геометрическими размерами ТЭМ, а также их низкой механической прочностью. Кроме того, существенное влияние на надежность ТЭМ оказывают адгезия и переходное сопротивление электрокоммутационных и антидиффузионных слоев. Отсутствие данных по величине статической и динамической механической прочности ТЭМ, их собственным резонансным частотам колебаний также не позволяет проводить соответствующую оптимизацию конструкций.

Существующие технологии получения антидиффузионных слоев ветвей и электрокоммутационных перемычек на керамических пластинах, а также сборки ТЭМ, не дают возможности повысить их надежность, которая на сегодня остается на уровне 3000—7000 часов наработки. Серийные методы выращивания кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb, существовавшие на момент начала настоящих исследований, позволяют получать слитки диаметром 15—18 мм, которые характеризуются неоднородностью (блочностью) и малой механической прочностью на разрыв ($\Sigma_p=0,4...0,5$ кгс/мм²) [1—3]. Такие свойства обуславливают низкий выход годного материала.

Анализ состояния технологии термоэлектрических кристаллов на основе Bi-Te-Se-Sb показывает, что за последние десятилетия интерес к этим материалам значительно вырос. Существенные успехи достигнуты в таких странах, как США, Англия, Франция, Германия, Россия, Япония, Корея. Интересные результаты в этом направлении получены в Харбинском технологическом университете (Китай), где создана технология однородных кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb p- и n-типа проводимости диаметром до 27 мм со значениями $Z_{p,n}=(3,0...3,2) \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ [4].

Целью представленной комплексной работы была разработка технологических подходов, позволяющих повысить надежность термоэлектрических модулей.

Исследование механических свойств ТЭМ

С помощью уравнения совместимости для статически неопределенных систем [5] проведена оценка прочностных характеристик ТЭМ в статическом режиме при односторонней и двухсторонней фиксации их рабочих граней. Определены величины механических напряжений в ветвях, обусловленные условиями изготовления и эксплуатации ТЭМ. Как выяснилось, значения статических напряжений ветвей ТЭМ (технологических и эксплуатационных) из существующих кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb при больших перепадах температур приближаются к критическим значениям, которые в случае двухстороннего заземления ветвей приводят к нарушению целостности ТЭМ.

В качестве примера на рис. 1 представлены значения механических напряжений Σ ветвей первого каскада трехкаскадного ТЭМ при односторонней фиксации в зависимости от отклонения Δ длины ветвей от номинальных размеров с учетом разброса модуля Юнга E [6].

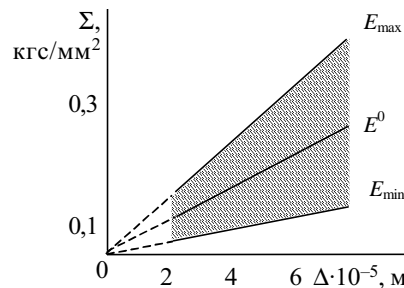


Рис. 1. Зависимость механических напряжений в ветвях от отклонения длины ветвей и разброса модуля Юнга

Оценка собственных частот колебаний ТЭМ, проведенная согласно уравнению Даламбера, показала, что они могут входить в резонанс с внешними колебаниями аппаратуры, что в некоторых случаях приводит к разрушению приборов на их основе. Поэтому была проанализирована возможность регулирования собственных частот колебаний каскадов ТЭМ за счет изменения толщины демпфирующих слоев припоя [7]. Результаты анализа приведены в таблице. Полученные результаты позволяют разработать метод целенаправленного управления значениями собственных частот колебаний прибора, сдвигая их относительно вынужденных.

Экспериментально исследовано влияние процессов резки, шлифовки и термоударов на механическую прочность кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb. Установлено, что эти процессы существенно влияют на микротвердость приповерхностных слоев

Результаты анализа собственных частот колебаний каскадов ТЭМ за счет изменения толщины демпфирующих слоев припоя

Номер каскада	Частота ($f \cdot 10^4$), Гц	
	без учета демпфирующих свойств слоев припоя	с учетом демпфирующих свойств слоев припоя
1	0,1183—0,2642	0,1055—0,1783
2	0,3965—0,8877	0,3596—0,5999
3	0,6296—1,4121	0,5637—0,9511

кристаллов ($39,7—95,6$ кгс/мм² после резки и $35,2—53,1$ кгс/мм² после полировки) и создают поля напряжений, которые при механической обработке распространяются в объем кристалла и в определенных условиях, в сочетании с внешними факторами, могут привести к растрескиванию ветвей ТЭМ. Определено, что основной причиной растрескивания ветвей при сборке и эксплуатации ветвей являются напряжения несоответствий, обусловленные различием температурных коэффициентов расширения применяемых материалов, и значительная анизотропия коэффициента расширения используемых кристаллов.

Технология получения однородных термоэлектрических материалов

Для получения материалов на основе кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb использовался метод вертикальной зонной плавки с применением “тонущего” формообразователя, а также ориентированной монокристаллической затравки (рис. 2) [7, 8].

Оптимизация времени синтеза этих материалов показала, что минимальным является время 0,5 ч, которого достаточно для формирования однородных поликристаллических слитков, успешно применяемых для дальнейшей зонной перекристаллизации. Комплексные исследования влияния величин градиентов температур и скоростей кристаллизации показали значения термоэлектрической добротности полученных материалов, на уровне $Z_p=3,18 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $Z_n=3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, достигнутые при градиентах температур $200—250 \text{ K} \cdot \text{см}^{-1}$, при этом максимальная однородность слитков и связанный с нею процент выхода годных наблюдается при скоростях перемещения зонного нагревателя $7 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$.

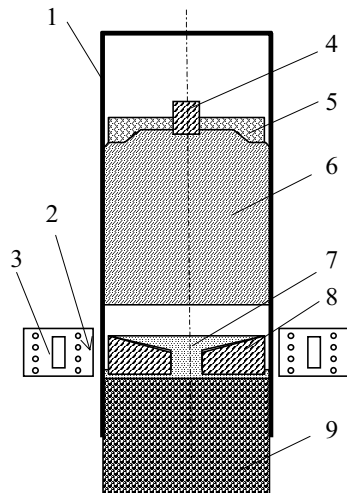


Рис. 2. Схематическое изображение ампулы с загрузкой:

1 — контейнер; 2 — термopapa; 3 — зонный нагреватель; 4 — монокристаллическая затравка; 5 — кристаллодержатель; 6 — направленно закристаллизованная часть слитка твердого раствора Bi-Te-Se-Sb; 7 — расплав; 8 — тепловыравнивающая шайба; 9 — поликристаллическая часть загрузки

Предложенное устройство — формообразующая шайба — является эффективным регулятором распределения температурного поля фронта кристаллизации. Тепловая энергия зонного нагревателя достигает центра загрузки через шайбу быстрее, чем через расплав, формируя при этом необходимую конфигурацию поверхности фронта кристаллизации. Поскольку плотность и теплопроводность материала шайбы выбирается значительно больше плотности и теплопроводности расплавленного материала, то она тонет в расплаве, опускаясь в нижнюю часть поля действия зонного нагревателя. Расплав перетекает через отвер-



Рис. 3. Схема технологического процесса получения однородных термоэлектрических материалов на основе кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb

стие в шайбе из нижней части действия зонного нагревателя в верхнюю. При этом шайба, опираясь на нерасплавленную часть материала, опускается вниз на протяжении всего времени кристаллизации слитка. Это способствует кристаллизации однородного монообъема, характеризуемого малыми значениями термических напряжений [9].

Для оптимизации геометрии верхней торцевой поверхности шайбы, определяющей фронт кристаллизации, исследована зависимость процента выхода годных ($Z_{p,n} \geq 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) от радиуса вогнутости верхнего торца формообразователя. Как показали результаты проведенных исследований, при кристаллизации материала *n*-типа проводимости оптимальный радиус вогнутости составляет 60 мм, а для материала *p*-типа проводимости — 40 мм [10].



Рис. 4. Кристаллический слиток *p*-типа проводимости на основе твердого раствора Bi-Te-Se-Sb

Проведенные исследования позволили разработать технологию получения однородных термоэлектрических материалов на основе кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb *p*- и *n*-типов проводимости и оборудование для ее реализации. В результате получены слитки термоэлектрических материалов диаметром 28—38 мм и длиной 300—330 мм. Их кристаллографические направления [100] и [010] ориентированы вдоль оси и диаметра кристалла, соответственно. Они характеризуются термоэлектрической добротностью $Z_{p,n} = (3,0 \dots 3,2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, механической прочностью на разрыв $\Sigma_p = 2,4 \dots 2,5 \text{ кгс/мм}^2$ при 300 К [10]. При этом процент выхода годных составляет 75% в случае материала *p*-типа проводимости и 69% в случае материала *n*-типа проводимости (по технологии [1, 2] — соответственно 58,3% и 66,9%). Схема технологического процесса получения этих термоэлектрических материалов приведена на рис. 3, а внешний вид полученного слитка *p*-типа проводимости — на рис. 4.

Технология изготовления ТЭМ

Для изготовления ТЭМ был разработан процесс металлизации электротеплокоммутационных пластин, а также усовершенствована технология антидиффузионных слоев никеля на ветвях ТЭМ с высокими адгезионными свойствами и малыми значениями электрического сопротивления.

Металлизация пластин на основе керамики ВК 94 осуществлялась с помощью псевдосплава "молибден—медь". На подготовленную поверхность пластины наносился равномерный слой молибденомарганцевой пасты толщиной 30—60 мкм, которая высушивалась в соответствующей камере. Вжигание ее в керамику проводилось в азотно-водородной смеси при температуре 1650 К на протяжении 40 мин. Затем методом детонационного напыления, через соответствующие маски, наносился слой меди толщиной 0,06—0,3 мм. После соответствующего отжига полу-

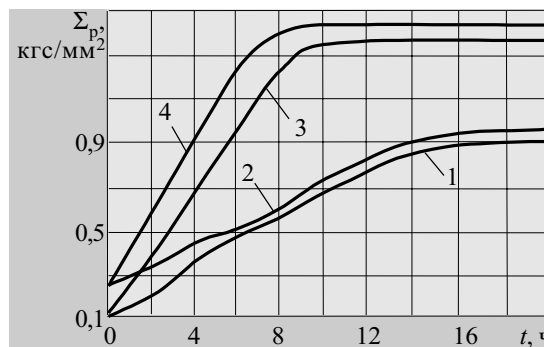


Рис. 5. Зависимость адгезионной прочности слоев никеля от времени отжига *t*:

1, 2 — $B=0, E=0$; 3, 4 — $E=7,2 \text{ В/см}, B=0,27 \text{ Т}$; 1, 4 — *p*-тип проводимости; 2, 3 — *n*-тип проводимости

ченные слои имели электрическое сопротивление $R = (2,3 \dots 3,2) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ и адгезионную прочность на отрыв $\Sigma_A = 1,63 \dots 1,76 \text{ кгс/мм}^2$ ($T=300 \text{ К}$) [11, 12].

Антидиффузионные переходные слои из никеля на шайбе термоэлектрического материала (толщиной 20—25 мкм для *p*-типа и 10—12 мкм для *n*-типа) создавались методом химического осаждения. Особенностью этого процесса является отжиг слоев никеля ($T=500 \text{ К}$) в условиях одновременного воздействия импульсного электрического (E) и постоянного магнитного (B) полей (рис. 5). Наличие такого воздействия приводит к уменьшению времени отжига и возрастанию адгезионной прочности на отрыв слоев никеля, которое составляет $\Sigma_{Ap} \approx \Sigma_{An} = 1,35 \dots 1,45 \text{ кгс/мм}^2$ при переходном электрическом сопротивлении $r_{kp} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом/см}^2$, $r_{kn} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом/см}^2$ ($T=300 \text{ К}$). При снижении рабочей температуры ТЭМ величина сопротивления слоев падает, а адгезионная прочность возрастает.

Испытания ТЭМ, изготовленных с учетом вышеизложенных факторов, на стойкость к воздействию механических, климатических, циклических и надежных факторов показало, что они сохраняют работоспособность после воздействия вибрационных нагрузок в диапазоне частот 10—2000 Гц с ускорением 15 g, многократных ударов (10000) с ускорением 75 g, однократных ударов с ускорением 150 g. Их работоспособность также сохраняется после пяти циклов изменения температур от 343 до 213 К и комплексного влияния температуры 373 К и вибрации 50 Гц на протяжении 15 мин. Срок непрерывной работы разработанных ТЭМ — не менее 12000 ч в непрерывном режиме и 3000 ч в циклическом режиме.

Примеры применения разработанных ТЭМ

На основе разработанных ТЭМ созданы термоэлектрические автомобильные переносные холодильники "Кварц 10-01", "Кварц 17-02" и стационарный "Кварц 28-03" объемом 10, 17 и 28 л, соответственно, обеспечивающие перепад температуры рабочих камер 20—22 К [13]. В качестве источника тепла и холода использованы ТЭМ площадью теплоконтактных граней $45,0 \times 60,0 \text{ мм}^2$, которые потребляют мощность 45 Вт.

Те же ТЭМ использованы в конструкции термостага для хранения плодоовощной продукции общим объемом 1 м^3 . Его потребляемая мощность составляет 140 Вт. Температура рабочей камеры достигает 278 К.

Разработан прибор для термопунктуры биологически активных точек человека [14, 15], в котором применен двухкаскадный ТЭМ, обеспечивающий температурный интервал рабочего тела прибора 240—330 К.

Создан термостабилизированный фотоприемник лазерного излучения повышенной мощности. В качестве фоточувствительного элемента фотоприемника применен кремниевый фотодиод, термостатированный ТЭМ размерами 5,9×4,5×2,6 мм с потребляемой мощностью 1,1 Вт. Фотоприемник позволяет регистрировать оптическую мощность в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ —1,0 Вт [16].

С помощью аналогичных ТЭМ термостабилизирован ряд конструкций фотоприемников инфракрасного излучения на основе халькогенида и селенида свинца [17]. Эти фотоприемники характеризуются повышенной обнаружительной способностью и надежностью.

Выводы

Определено, что собственные частоты колебаний термоэлектрических модулей при одностороннем заземлении могут регулироваться изменением толщины демпфирующих слоев припоя.

Разработана технология получения однородных кристаллов твердых растворов Bi–Te–Se–Sb и оборудование для ее осуществления методом вертикальной зонной плавки с применением «тонущего» формообразователя. Полученные слитки характеризуются диаметром 28—38 мм, длиной 300—330 мм, термоэлектрической добротностью $Z_{p,n}=(3,0...3,2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, механической прочностью на разрыв $\Sigma_p=2,4...2,5 \text{ кгс/мм}^2$ (300 К) и процентом выхода годных 69—75%.

Создана технология детонационного напыления электротеплопереходов ТЭМ с адгезией электрокоммутирующих слоев $\Sigma_A=1,63—1,76 \text{ кгс/мм}^2$ и электрическим сопротивлением $(2,3...3,8) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 300 К.

Усовершенствована технология низкоомных антидиффузионных переходных слоев ветвей ТЭМ, позволяющая достигать адгезионной прочности на отрыв $\Sigma_{Ap} \approx \Sigma_{An}=1,35...1,45 \text{ кгс/мм}^2$ с электрическим сопротивлением $r_{kp}=5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $r_{kn}=3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 300 К.

Долговечность ТЭМ, изготовленных с учетом вышеописанных технологических особенностей, составляет 12000 часов в непрерывном режиме и 3000 часов в циклическом режиме.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Горобец М. В., Рюхтин В. В., Простеби Л. И., Теслюков А. А. Получение термоэлектрических материалов с повышенной добротностью в промышленных условиях // Электронная техника. Сер. Материалы.—1978.— № 12.— С. 126—128.

2. Горобец Н. В., Простеби Л. И., Фаленчук А. Д. Экстремальное легирование материалов на основе Bi_2Te_3 для термоэлектрических микрохолодильников // Там же.— 1980.— № 9.— С. 72—76.

3. Drabble J. R. The physical properties of single crystal bismuth telluride // Prog. Semiconduct.— 1973.— Vol. 7.— P. 45—98.

4. Ionying R., Yonqiang Z., Xiuping Z. Crown of pseudothermally compound telluride's solid solution alloys by vertical zone melting method // Proceeding XII ICT (Japan).— 1994.— P. 231—235.

5. Ащеулов А. А., Шайко-Шайковский А. Г., Романюк И. С. Расчет механических напряжений и собственных колебаний двухкаскадной термоэлектрической батареи, используемой в термопунктуре // Термоэлектричество.— 2000.— № 4.— С. 58—62.

6. Ащеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Романюк И. С. Определение статической механической прочности ветвей термоэлектрических модулей Пельтье при одностороннем заземлении / Тез. XIII междунар. конф. по фотозлектронике и ПНВ.— Москва, НПО «Орион».— 2004.— С. 89.

7. Романюк И. С. О возможности получения монокристаллического теллурида висмута // Электроника и связь.— 1998.— Вып. 4, ч. 3.— С. 443.

8. Пат. 36796 А України. Спосіб отримання монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту методом вертикальної зонної перекристалізації / А. А. Ащеулов, Ю. Г. Добровольський, І. С. Романюк.— 2001.— Бюл. № 3.

9. Ащеулов А. А., Романюк И. С., Простеби Л. И., Добровольский Ю. Г. Пристрій для отримання монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту // Наук. вісн. ЧНУ. Фізика. Електроніка.— 1999.— Вип. 66.— С. 39—40.

10. Ащеулов А. А., Романюк И. С., Добровольский Ю. Г. Особенности получения кристаллов твердых растворов Bi–Te–Se–Sb методом вертикальной зонной перекристаллизации с «тонущим» формообразователем // Термоэлектричество.— 2002.— № 2.— С. 60—67.

11. Ащеулов А. А., Романюк И. С., Добровольский Ю. Г. та ін. Термоелектричні модулі Пельтьє підвищеної надійності // ФХТТ.— 2002.— Т. 3, № 2.— С. 72—77.

12. 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.

13. Ashcheulov A. A., Romanyuk I. S., Dobrovolsky Yu. G., Godovanyuk V. N. Investigation of the ways to develop multi-chamber household thermoelectric cooler // J. of Thermoelectricity.— 1997.— N 4.— P. 98—99.

14. Ashcheulov A. A., Dobrovolsky Yu. G., Romanyuk I. S., Shaiko-Shaikovskii A. G. A unit for thermal reflex therapy // Ibid.— 1999.— N 4.— P. 81—84.

15. Пат. 45615 А України. Пристрій для термопунктури / А. А. Ащеулов, Ю. Г. Добровольський, І. С. Романюк та ін.— 2001.— Бюл. № 4.

16. Пат. 39347 А України. Фотоелектричний приймач лазерного випромінювання / А. А. Ащеулов, Ю. Г. Добровольський, І. С. Романюк.— 2001.— Бюл. № 5.

17. Ащеулов А. А., Годованюк В. Н., Добровольский Ю. Г. и др. Оптимизация надежности кремниевых $p-i-n$ -фотодиодов по темновому току // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 1999.— № 1.— С. 35—38.