

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОММУТАЦИИ ОХЛАЖДАЮЩИХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ

А.А. МАГЕРРАМОВ, Ф.Х. МАМЕДОВ, К.Г. ХАЛИЛОВА

Институт Физики им Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку  
aydinm842@yandex.ru

Рассмотрена возможность применения технологий осаждения металлических покрытий для формирования низкоомных защитных покрытий в зоне контакта металла токоведущей шины с ветвями термоэлемента (ВТЭ).

В случае изготовления термопреобразователя для работы в вакууме, проводится его обезгаживание под откачкой при температуре до 420° К. Очевидно, что в этом случае процессы химического взаимодействия припоя в областях контакта как с полупроводником, так и с металлом токоведущей шины, резко активизируются.

Одними из наиболее часто используемых металлов являются никель и кобальт. В практике, нанесение антидиффузионных слоёв проводят как методами электрохимического или химического осаждения, так и вакуумного распыления [1-3]. Каждый из этих методов имеет свои положительные и отрицательные стороны. Однако общим недостатком этих методов является малая толщина покрытия (от 0,5 до 3-5 мкм). В процессе коммутации термоэлемента (ТЭ) может произойти механическое нарушение целостности антидиффузионного металлического покрытия паяльника. Чем больше количество нарушений в металлическом покрытии, время пайки и температура плавления припоя, тем большее количество компонентов припоя диффундирует в тело ВТЭ, влияя тем самым на величину переходного сопротивления контакта. Повышение толщины антидиффузионного металлического покрытия проводилось путём нанесения последовательно на торцы ВТЭ двух металлических пленок. При таком подходе в качестве первой пленки, покрывающей торцы ВТЭ, можно использовать тугоплавкие металлы, например хром, химически менее инертные к материалу термопреобразователя при температурах, необходимых для технологических операций над охладителем, а в качестве второго покрытия - никель, который хорошо смачивается известными припоями.

Для предварительной оценки начала химического взаимодействия материалов ВТЭ на основании халькогенидов висмута и сурьмы с никелем и хромом, методом дифференциально - термического анализа (ДТА) проведена запись нагревания смесей порошков «n» -  $Bi_2 Te_{2,88} Se_{0,12}$  и «p» -  $Sb_{1,5} Bi_{0,5} Te_3$  с порошками никеля и хрома. Взятых в соотношении 1:1 по следующим схемам:

- 1- «p» -  $Sb_{1,5} Bi_{0,5} Te_3 + Ni$ ,
- 2- «p» -  $Sb_{1,5} Bi_{0,5} Te_3 + Cr$ ,
- 3- «n» -  $Bi_2 Te_{2,88} Se_{0,12} + Ni$ ,
- 4- «n» -  $Bi_2 Te_{2,88} Se_{0,12} + Cr$ ,

смеси помещались в вакуумированные ампулы для термического анализа и запись кривых нагревания проводилась на приборе НТР-75 при скорости нагревания печи 10 град/мин. Результаты ДТА представлены на рис. 1, а также сведены в таблице.

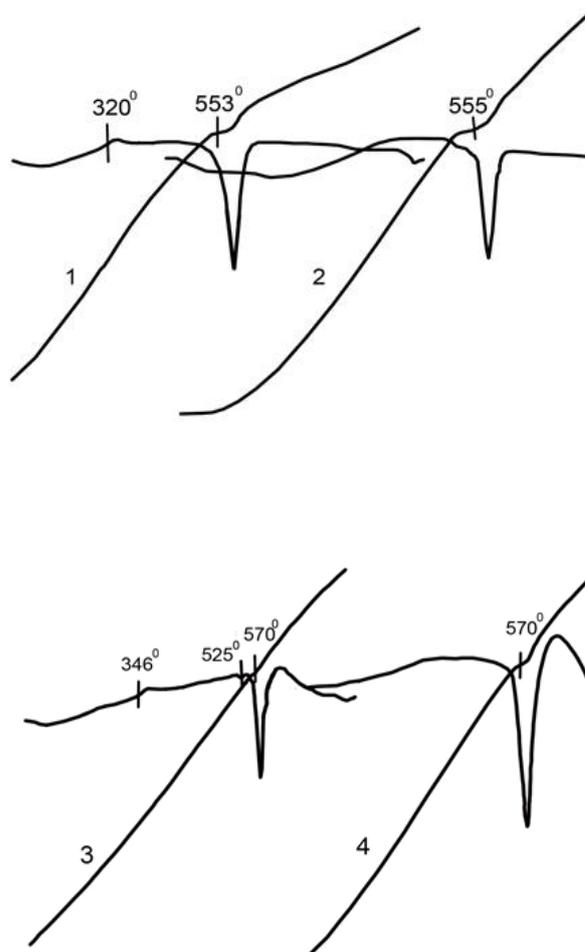


Рис. 1. Результаты записей нагрева нагревания смесей порошков «n» -  $Bi_2 Te_{2,88} Se_{0,12}$  и «p» -  $Sb_{1,5} Bi_{0,5} Te_3$  с порошками никеля и хрома.

Из таблицы видно, что начало экзотермической реакции взаимодействия материалов ВТЭ наблюдается с никелем при 620K и 646K, когда с хромом она отсутствует. Это свидетельствует о том, что по отношению к материалам ВТЭ химическая активность хрома меньше, чем никеля.

Таблица

номер	Состав шихты	Температура эффектов, К	
		Экзотермический	Эндотермический
1	«n» - $Bi_2 Te_{2,88} Se_{0,12} + Ni$	620	853
2	«n» - $Bi_2 Te_{2,88} Se_{0,12} + Cr$ ,	-	855
3	«р» - $Sb_{1,5} Bi_{0,5} Te_3 + Ni$	646	825,870
4	«р» - $Sb_{1,5} Bi_{0,5} Te_3 + Cr$	-	870

В литературе широко описаны технологии осаждения хрома (3). Плёнки никеля, полученные химическим способом, отличаются высоким значением твёрдости, поскольку никель, осаждается в виде твёрдого раствора  $Ni-P$ , а как известно, твёрдые растворы отличаются более высокой твёрдостью, чем его основа. Такая толщина покрытия и его твёрдость является достаточной, чтобы не повредить его в процессе коммутации ТЭ методом пайки и тем самым предотвратить диффузию компонент припоя в тело полупроводника. Надёжное сцепление плёнки хрома и никеля объясняется тем, что хромовое покрытие имеет пористую структуру, а плёнка никеля осаждающаяся на него, внедряется в поры, тем самым увеличивая площадь соприкосновения и механическую прочность контакта между ними [4].

По предложенному способу были изготовлены экспериментальные ТЭ. ВТЭ изготавливались из зонно-направленных кристаллов «n» -  $Bi_2 Te_{2,88} Se_{0,12}$  и «р» -  $Sb_{1,5} Bi_{0,5} Te_3$ , полученных при скоростях роста 2 см/час. Из слитков термоэлектрического материала методом электроискровой резки нарезались ветви для экспериментальных ТЭ. Для осаждения «блестящего хрома», в целях защиты контактирующих

поверхности ветви термоэлемента, был использован электролит следующего состава (г/л): хромовый ангидрит - 250, серная кислота - 2,5. Процесс вели при температуре  $50 \pm 2^{\circ}C$  и катодной плотности тока 35-40 А/дм<sup>2</sup>.

В целях стабильного осаждения хрома проводилась предварительная проработка электролита током в течение 1-1,5 часов из расчёта 5-7 А/л. Такая проработка позволяет накопить в электролите небольшое количество ионов  $Cr_3^{3+}$  (2-4 г/л), присутствие которых благоприятно сказывается на процессе осаждения хрома. Для поддержания концентрации ионов  $Cr_3^{3+}$  в нормальных пределах необходимо, чтобы отношение между поверхностями катода и анода должно находиться в пределах от 2:1 до 3:2. Второй защитный слой – никель - фосфорное покрытие, наносился на заготовки ВТЭ химическим методом из раствора состава:  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  - 30 г/л,  $NH_4Cl$  - 30 г/л с добавлением лимоннокислого натрия до 45 г/л и рН полученного раствора доводился до величины 10-10,5 с помощью аммиака.

Залуживание ВТЭ и токоведущих шин проводилась эвтектическим припоем  $Pb-Sb$ .

[1] Е.А. Малыгин, М.П. Козорезов, А.Ю. Бейлин - «Изготовление контакта термоэлемента вакуумным напылением». В сборнике «Нитевидные кристаллы и неферромагнитные плёнки», часть II, Воронеж, 1969г.

[2] К.Ш. Кахраманов, А.А. Магеррамов, Р.М. Рошаль, А. Тилавалдиев «Способ изготовления термоэлемента», авторское свидетельство

СССР №1720447, приоритет от 03.11.1988 г., зарегистрировано 15.11.1991 г.

[3] К.М. Вансовская - «Гальванические покрытия». Ленинград, изд. «Машиностроение» Ленинградское отделение, 1984 г., 199 стр.

[4] Л.Н. Лукьянова, А.Ю. Бибик, В.А. Асеев, О.А. Усов, И.В. Макаренко, ФТТ, 2016, том 58, вып.7, с. 1390-1397