ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 894-897

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 894-897

УДК 621.1.016

ISSN 1729-4428

А.А. Ащеулов, Д.Д. Величук

Технологічні особливості анізотропних термоелектричних модулів на основі антимоніду кадмію

Інститут термоелектрики м. Чернівці Україна, AshcheulovAA@rambler.ru

Запропонована серійна технологія уніфікованих анізотропних термоелектричних модулів на основі монокристалів CdSb і направлено закристалізованих евтектик CdSb-MeSb, де метал Me – Ni, Cr, Co, Mn, використовуваних як датчики неселективного випромінювання різних контрольно-вимірювальних, електронних і теплометричних пристроїв.

Ключові слова: термоелектричні модулі, оптикотермоелемент.

Стаття поступила до редакції 16.01.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

В даний час певного поширення набули анізотропні оптикотермоелементи (АОТ) [1-3]. Відсутність спаїв, наявність однієї гілки, взаємно-перпендикулярність електричного і теплового полів зумовили їх перспективність і привели до появи нового покоління різних приладів і пристроїв, успішне використання яких, разом з іншими чинниками, зв'язане і з розвитком технологічної бази. Слід відмітити, що в більшості випадків датчики на основі АОТ характеризуються збільшеними площами теплоконтактних граней, тому їх конструктивно виявилось зручним виконувати у вигляді анізотропних термоелектричних модулів (АТЕМ) [4].

Для АТЕМ, що працюють в режимі поверхневого поглинання [3] вольт-ватна чутливість S_q, потужність еквівалентного шуму ПЕШ і постійна часу t представляються наступними виразами:

$$S_q = 0,5\varepsilon\Delta\alpha(\chi c)^{-1} \quad (1)$$

$$ПЕШ = 8\chi\Delta\alpha^{-1}[nac(k_0 T\rho b)^{-1}]^{0,5} \quad (2)$$

$$\tau = 4b^2(\pi a_0)^{-1} \quad (3)$$

У випадку кондуктивного теплообміну температурна чутливість S_t АТЕМ :

$$S_t = 0,5\Delta\alpha \cdot n \cdot a \cdot b^{-1} \quad (4)$$

де ε – коефіцієнт чорноти випромінюючого шару, розташованого на верхній робочій грані АОТ; $\Delta\alpha$, χ, ρ a_0 – коефіцієнти анізотропії термоЕРС, теплопровідності, електропровідності і температуропровідності матеріалу АОТ; T – його середня температура; k – постійна Больцмана.

Вибір кількості АОТ і геометричних розмірів батарейного модуля визначається конкретною конструкцією і необхідними параметрами приладів, розрахунок яких проводиться з урахуванням впливу анізотропії теплопровідності матеріалу [5].

З урахуванням цього, нами був проведений комплекс пошуково-технологічних робіт, направлених на створення ефективної технології АТЕМ з монокристалів *CdSb* і направлено закристалізованих евтектик *CdSb-MeSb* [6] з потрібними характеристиками при високій технологічності і виході придатних [7, 8].

Ця технологія містить наступні етапи:

1. Контроль однорідності первинних злитків і їх кристалографічна орієнтація.
2. Почергове механічне розрізання злитків на заготовки і пластини, а також відповідна шліфовка і поліровка.
3. Збірка пластин в блок з подальшим наданням остаточних геометричних розмірів і їх послідовна електрокомутація.
4. Розрізання блоку на анізотропні термоелектричні батареї, шліфовка і поліровка їх робочих граней.
5. Збірка АТЕМ і їх подальший термічний відпал.
6. Корекція параметрів АТЕМ.
7. Вихідний контроль параметрів АТЕМ.

Як відомо, АОТ на основі *CdSb* є монокристалічну пластинку довжиною *a*, висотою *b* і шириною *із* з кристалографічним напрямом [001] розташованим в площині (*a*×*b*) і орієнтованим під оптимальним кутом φ = 45° (рис. 1). Результати досліджень [9] указують на необхідність використання високооднорідних анізотропних матеріалів при орієнтації вибраного кристалографічного напряму з похибкою менше 1°.

Для контролю однорідності первинних злитків *CdSb* або *CdSb-MeSb*, отриманих в нашому випадку методом горизонтальної зонної перекристалізації,

використовувався безконтактний вимірник електропровідності з кільцевим феромагнітним датчиком, що містить діамагнітну високопровідну вставку, що дозволило оцінювати їх однорідність з похибкою 3 % [10].

Існуючі методи орієнтації – оптичний, рентгенівський або магнітний [11-13] – вимагають

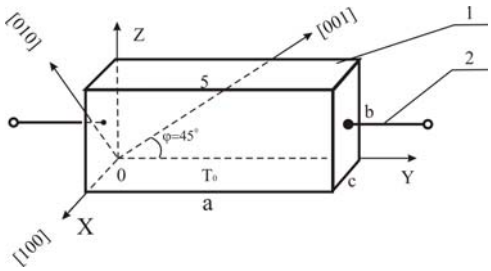

Рис. 1. АОТ на основі антимоніду кадмію: 1 – монокристалічна пластина;2 – електровиводи.

Рис. 2. Сліди площини (010), спостережувані на поверхні яскраво вираженої площини (100) після дії орієнтуючого травника (Х 30).

наявності спеціального обладнання, значного часу і малопридатні в умовах серійного виробництва. У зв'язку з цим був розроблений експресний метод орієнтації матеріалів на основі *CdSb* за допомогою хімічного травника [14], що є сумішшю азотною, фтористо-водневої, оцтової концентрованої кислот і води, що дистилює, узятих в співвідношенні 1:1:1:1.

$$HNO_3+HF+CH_3COOH+H_2O$$

Через 20-30 секунд, після нанесення травника, на поверхні антимоніду кадмію з'являються фігури травлення у вигляді паралельних ліній, що є слідами відповідних площин: на поверхні яскраво вираженої площини (100) завжди чітко виявляються сліди площини (010) і іноді менш виразно – (001); на поверхні площини (010) сліди площини (001); на поверхні площини (001) сліди площини (010) і менш виразно – (100) (рис. 2).

Подальші рентгенографічні дослідження цих фігур травлення показали, що спостережувані смуги з'являються унаслідок розриву ізотропної окисної плівки, що утворюється на поверхні кристала при реакції травника. Розрив плівки відбувається в результаті різниці термопружних властивостей плівки і кристала. Оскільки монокристалічний антимонід кадмію характеризується яскраво вираженою анізотропією термопружних властивостей, то природно, що спостережувані розриви плівок орієнтовані. Оскільки плівка жорстко пов'язана з кристалом, то її розриви вносять напруги в його приповерхневу область. Це підтверджується мікротопограмами протравленого зразка, на яких виразно спостерігаються списи напруги навколо розриву плівки.

Реалізація запропонованого методу здійснювалася за допомогою мікроскопа, окуляр якого містить оптичну вимірювальну шкалу. Кристал з протравленою яскраво вираженою площиною (100) фіксувався на наочному столику мікроскопа. Далі, подальшим обертанням столика добивалися строгого паралельного поєднання розривів з оптичною міткою окуляра. Після цього за допомогою відповідного калібрувального вимірювального кутника, жорстко пов'язаного з окуляром мікроскопа, на контрольовану поверхню площини (100) кристала металевою голкою наноситься мітка, складова кут 45° до вибраної в нашому випадку площини (001). Аналогічним чином орієнтуються і евтектичні злитки кристалів *CdSb-MeSb*. При цьому помилка орієнтації вибраного напряму не перевищує 0,5°.

Наступний етап – орієнтована механічна різка злитка на заготовки – проводиться на високоточному багатострунному дротяному верстаті з автоколіматором. Як абразив використовується суміш машинного масла, гасу і діамантового порошку М-20. Подальша шліфовка здійснюється на спеціальному столику з мікрогвинтами з використанням алмазних мікропорошків типу М-5, а поліровка – на шовковій тканині, натягнутій на притерту скляну плиту із застосуванням алмазних паст типу АСМ-05, що забезпечує їх високу плоскопаралельність і необхідні розміри заготовок. Обезжирювання заготовок проводився органічними розчинниками.

Монокристалічний злиток *CdSb* або направлено закристалізована евтектика *CdSb-MeSb* відповідної кристалографічної орієнтації розрізається на ряд однакових заготовок (рис.3 I, *а*, *б*) і далі – на ряд

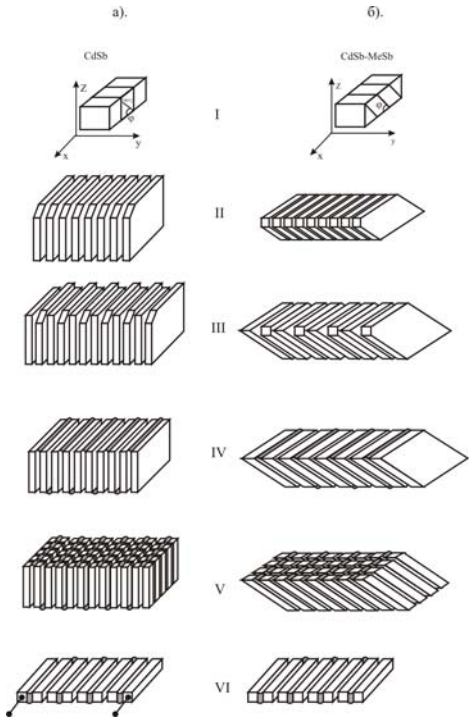

Рис. 3. Послідовність виготовлення анізотропних термоелектричних батарей на основі CdSb(а) і евтектичних злитків CdSb-MeSb (б).

однакових пластин (рис.3 II, *а*, *б*). Товщина пластини при цьому надалі визначає ширину *c* АОТ. Всі заготовки заздалегідь відмічаються мітками, відносно яких далі всі парні пластини повертаються на кут 180° навколо своєї висоти і склеюються разом з непарними в єдиний блок (рис. 3 III, *а*, *б*), який далі піддається обробці з метою надання йому остаточних геометричних розмірів, що визначають надалі довжину *a* АОТ і число термоелектричних батарей *n*. Після електрокомутації методом паяння в гліцериновій ванні непарних швів на одній грані блоку, а парних – на протилежній (рис.3, IV, *а*, *б*), підготовлений блок розрізався в площині, що проходить перпендикулярно комутаційним швам і паралельно бічній грані (рис.3, V, *а*, *б*) на ряд ідентичних термоелектричних батарей у вигляді електрично послідовно сполучених АОТ (рис.3, VI *а*, *б*). Ці батареї після відповідної обробки робочих граней приклеюються до електроізоляційної теплопровідної кераміки типу 22ХС, яка прикріплюється далі до теплопроводу відповідного приладу. Верхня грань модуля при необхідності покривається поглинаючим шаром з відповідною спектральною характеристикою.

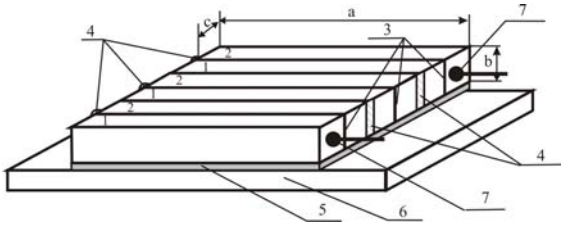

Рис. 4. Конструкція АТЕМ. 1,2 – АОТ з непарними і парними номерами; 3 - електроізоляційні клейові прокладки; 4 – електрокомутуючі шари;5 – електроізоляційн прокладки; 6 – тепловідвід; 7- електровиводи.

Однією з найбільш важливих проблем, що виникають при створенні приладів на основі АТЕМ з антимоніду кадмію, є тимчасова стабільність їх параметрів. Високі значення адсорбційної здатності і поверхневого окислення цього з'єднання приводять до значного дрейфу його характеристик – зменшення внутрішнього опору і чутливості з часом, які досягаються в інтервалі кімнатних температур 18-25% за рік.

Дослідження [15] однозначно показують, що викликана нестабільність визначається, в першу чергу, станом поверхні АОТ, тобто технологією шліфовки і поліровки, а також використовуваними клейовими композиціями і шарами. Проведені експерименти показали, що значне зменшення тимчасового дрейфу параметрів АОТ на основі антимоніду кадмію (до 0,2% в рік) спостерігається у випадку оптичних поверхонь зразків і застосування клейових композицій на основі нітророзчинників, наприклад, лаку НЦ-45.

Для АОТ оптичного пропускання найменша величина коефіцієнтів дрейфу поперечної термоЕРС і оптичного пропускання спостерігається у випадку застосування захисних шарів, отриманих методом вакуумного розпилення сульфіду кадмію або фтористого кальцію, причому ці шари при певних товщинах одночасно є і оптично просвітлюючими. Максимальне значення коефіцієнта тимчасового дрейфу при цьому складає 0,3% в рік.

Таким чином, стан поверхні, а також склад клеїв і шарів спричиняють істотний вплив на тимчасову стабільність основних параметрів АТЭМ.

Конструкція розробленого АТЕМ (рис. 4) дозволяє практично повністю усунути вплив фактора анізотропії теплопровідності матеріалу АОТ. Взаємне розташування парних і непарних АОТ – переорієнтація перших щодо других на кут 180° при одночасному взаємному тепловому контакті їх бічних граней, наявність ізотропного тепловідводу на його нижній грані приводять до вирівнювання ізотерм і, отже, зростанню чутливості модуля.

Після збірки модулі піддаються термічному відпалу при $T = 400$ К на протязі 24 годин у пірексовій ампулі з інертним середовищем, а також відповідній корекції і вихідному контролю параметрів. Корекція параметрів АТЕМ проводилася методом дії точкового електричного поля за допомогою гіротропного конденсатора [16]. Як відомо, така дія приводить до зменшення величини пружної напруги (у 3-5 разів) і необоротної зміни щільності точкових дефектів кристалів *CdSb,* а отже, і величини анізотропії термоЕРС, а також характеру її температурної залежності [17]. Використання цього методу дозволяє протягом 20-30 мін відкоректувати значення S_q і ПЕШ АТЕМ в межах 25-30 % з точністю до 1 %. Після цього по стандартних методиках здійснюється вихідний контроль їх параметрів.

Короткі характеристики АТЕМ на основі вищеперелічених матеріалів, температурний робочий

Таблиця

Характеристики АТЕМ

№ п/п	Тип	Кількість АОТ *n*, шт.	Площа робочих граней, А, см^2	Вольтватна чутливість, S, В·Вт$^{-1}$	Внутрішній опір, кОм	Постійна часу τ
1	АТЕМ-1	8	0,2 × 0,2	0,46	0,2	0,5
2	АТЕМ-3	10	0,5 × 0,6	0,54	4,3	1,1
3	АТЕМ-5	15	0,7 × 0,7	0,63	7,0	1,2
4	АТЕМ-8	1	1,0 × 1,0	0,06	0,09	1,6
5	АТЕМ-11	6	1,0 × 0,3	0,52	8,2	0,6
6	АТЕМ-15	12	1,2 × 1,0	0,27	16	2,4
7	АТЕМ-18	22	1,5 × 1,5	0,72	27	1,3

діапазон яких знаходиться в інтервалі 225-330 К, приведені в табл. (Т = 300 К). Випробування показали, що вони витримують синусоїдальні вібрації в діапазоні в діапазоні 10-250 Гц з прискоренням 100 *g,* багатократні удари з прискоренням 250 *g,* одиночні удари з прискоренням 2000 *g*.

Розроблені модулі використовуються в різних областях науки і техніки, наприклад, сигналізаторах температури для виявлення викидопожежно-небезпечних ділянок вугільних шахт [18], установки для безконтактного визначення глибини охолоджування ТЕМ Пельтье [19], абсолютних вимірниках СВЧ-потужності субміліметрового і міліметрового діапазонів довжин хвиль [20].

Ащеулов А.А. – доктор технічних наук, головний науковий співробітник;
Величук Д.Д. – аспірант Інституту термоелектрики НАН і МОН України.

[1] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства.* Наукова думка, К.768 с. (1978).
[2] А.А. Снарский, А.М. Пальти, А.А. Ащеулов. Анизотропные термоэлементы // *ФТП.,* **31**(1), сс.1281-1298 (1997).
[3] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул. Исследование АОТ в случае различных оптических и тепловых режимов // *ТКЭА.,* (4), сс.10-19 (2005).
[4] А.А. Ащеулов, Н.Н. Глемба, Р.И. Плашенков, Л.И. Простеби, В.Я. Шевченко. *Термоэлектрический модуль.* Ас 820561 СССР, БИ № 12, (1980).
[5] А.А. Снарский, В.Н. Слипченко. Влияние анизотропии теплопроводности на поперечную термоЭДС // *ФТП,* **8**(10), сс. 2010-2011 (1973).
[6] А.А. Ащеулов, С.Ф. Маренкин, Н.К. Воронка. Получение и использование оптимизированных материалов из антимонида кадмия // *Неорг.матер.,* **32**(9), сс. 1049-1060 (1996).
[7] А.А. Ащеулов, Н.К. Воронка, В.И. Ильин, Л.Г. Кривцов, В.А. Парваткин. *Способ изготовления анизотропных термоэлектрических батарей.* Ас 1448974 СССР, БИ №21, (1986).
[8] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, Н.К.Воронка. Особенности изготовления АТЭМ // *ТКЭА,* (1) сс.32-34 (1998).
[9] А.А. Ащеулов, А.Б. Беликов, Л.Л. Казанская и др. Погрешность анизотропных термопреобразователей, обусловленная неточностью ориентации кристаллографических осей // *Измерит.техника,* (7), сс.61-63 (1976).
[10] А.А. Ащеулов, И.А. Бучковский, И.С. Романюк. Установка для бесконтактного измерения электропроводности полупроводников // *ТКЭА,* (2), сс.48-50 (2007).
[11] И.В. Мельничук, Р.А. Павлов, А.А. Ащеулов и др. Исследование упругих деформаций в кристаллах антимонида кадмия // УФЖ, **25**(12) сс. 2081-2083 (1980).
[12] Т.С.Гертович. Исследование оптических свойств п/п А2В5 // *Дисс.канд.физ.-мат.наук,* Черновцы, ЧГУ, 180 с. (1973).
[13] Е.И. Слынько, А.Г. Хондожко. Магнитная восприимчивость слоистых п/п. // *Мат. ювилейной конф.* – Черновцы, ЧГУ (1970).
[14] А.А. Ащеулов, И.В. Мельничук, Р.А.Павлов и др. Химический метод ориентации п/п А2В5. // *Мат. конф. «Материаловедение п/п А2В5».* Ужгород, с.26 (1978).
[15] А.А. Ащеулов, И.М. Раренко, А.Ф. Семизоров. О временной стабильности анизотропных приемников излучения // *Сб. «Тепловые приемники излучения».* Л. ГОИ, сс.36-39 (1974).
[16] А.А. Ащеулов, Ю.Г. Добровольский, И.С. Романюк. Повышение адгезионной прочности никелевых контактов ветвей ТЭМ Пельтье // *ТКЭА,* (6). сс.57-58 (2006).
[17] A.A. Ashcheulov, V.A. Bezulik. On the possibility of control over thermopower anisotropy value of cadmium antimonide based materials // *Thermoelectricity,* (3). pp. 1-33 (1999).
[18] A.A. Ashcheulov, I.V. Gutsul, V.S. Mayevskii. Detector STTU-5U for temperature control in collieries // *Thermoelectricity,* (1), pp.85-92 (1988).
[19] Ащеулов А.А., Величук Д.Д., Романюк И.С. Установка для экспресс-контроля глубины охлаждения ТЭ микромодулей Пельтье // *ТКЭА,* (4), сс.37-40(2007).
[20] A.A. Ashcheulov, I.V. Gutsul, S.F. Marenkin at all. Absolute thermoelectric reserver for measuring UHF-power of the submillimeters and millimeters waveleng th Ranges // *Thermoelectricity,* (2), pp.76-80 (1992).

A.A. Ashcheulov, D.D. Velichuk

Processing Peculiarlties of Anisotropic Thermoelectric Modules Based on Cadmium Antimonide

Ukraine, Chernivtsi, Institute of Thermoelectricity, AshcheulovAA@rambler.ru

Series technology of unified anisotropic thermoelectric modules based on CdSb single crystals and unidirectional CdSb-MeSb, where metal Me is Ni, CR, Co, Mn, used as nonselective radiation sensors for various measuring, electronic and thermal metering devices is proposed.