

---

## ВПЛИВ СТАНУ КОНТАКТНОЇ ПОВЕРХНІ НА АДГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ КОМУТАЦІЙНИХ ШАРІВ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ЕКСТРУДОВАНОГО ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

Сімкін А.В., Бірюков А.В., Рєпников Н.І., Іванов О.Н.

(Білгородський державний національний дослідницький університет,  
вул. Перемоги, 85, Белгород, 308015, Росія)

---

- У роботі вивчено вплив стану контактної поверхні (морфологія поверхні, відповідність елементного складу поверхні елементному складу в об'ємі матеріалу), формованої в процесі електроерозійного різання, на адгезійну міцність системи «термоелектричний матеріал (на основі телуриду вісмуту) – комутаційне покриття (підкомутаційний молібденовий шар і провідниковий алюмінієвий шар)». Для зміни властивості контактної поверхні використовували різний ріжучий дріт (латунний дріт діаметром 0.25 мм, молібденовий дріт діаметром 0.3 мм і молібденовий дріт діаметром 0.1 мм). Встановлено, що найвищі адгезійні властивості досягаються за використання молібденового дроту діаметром 0.1 мм. Це пов'язано з тим, що використання цього дроту дає можливість формувати контактну поверхню з мінімальним за товщиною порушенням шаром, з максимально розвиненою поверхнею, а елементна сполука поверхні найближча до елементної сполуки в об'ємі термоелектричного матеріалу.

### Вступ

Істотний вплив на термоелектричну ефективність термоелементів робить величина контактної опору за комутації напівпровідникових віток [1-3]. Досить міцні, з малим перехідним опором контакти вдається одержувати напилюванням на контактні поверхні віток шару молібдену, який має гарну адгезію до термоелектричного матеріалу й перешкоджає дифузії матеріалів контактної поверхні в термоелектричний матеріал. Процеси осадження підкомутаційного шару молібдену й провідникового шару алюмінію супроводжуються фізико-хімічними явищами на границях розділу, у т.ч. дифузією компонентів покриття в зразок, їх хімічною взаємодією з утворенням проміжних фаз і т.д. Крім того, механічні властивості перехідної області на границі напівпровідник-комутація визначаються як глибиною порушеного шару на поверхні віток термоелементів при механічній обробці, так і адгезійними властивостями матеріалів [2].

Для одержання надійної комутації віток у термоелектричних генераторних батареях (ТГБ) перспективною є електроерозійне різання віток, яке дає можливість одержувати контактні поверхні високої якості з мінімальним за товщиною порушенням шаром (не більше декількох мікрометрів) і не вимагає додаткової механічної або хімічної підготовки контактних поверхонь віток перед нанесенням комутаційних шарів [4]. Варіюючи технологічні режими електроерозійного різання, можна забезпечити формування контактної поверхні із шорсткістю, необхідною для наступного газоплазмового напилювання комутаційних шарів з високою адгезійною міцністю.

Метою цієї праці стало вивчення впливу стану контактної поверхні на адгезійну міцність системи «термоелектричний матеріал (на основі телуриду вісмуту) – комутаційне покриття (підкомутаційний шар молібдену й провідниковий шар алюмінію)». Контактні поверхні з різними властивостями формувалися в процесі електроерозійного різання термоелектричного матеріалу з використанням різних ріжучих дротів.

## Методика експерименту й зразки

Для різання на вітки термоелектричного матеріалу на основі твердих розчинів  $n$ -( $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ ) і  $p$ -( $Sb_2Te_3$ - $Bi_2Te_3$ ) типів провідності у вигляді стрижнів квадратного перерізу  $5 \times 5$  мм використовували метод електроерозійного різання. Вибір цього методу обумовлений тим, що електроерозійне різання є найбільш щадним стосовно стану й структури поверхні (з різанням виникають незначні порушені шари й не відбувається зміни фазової сполуки матеріалу [2]). Крім того, метод електроерозійного різання універсальний, досить продуктивний, простий і гнучкий у переналагодженні.

Метод електроерозійного різання полягає в тому, що на металевий (як правило, латунний, молібденовий або вольфрамовий) дріт у воді подається імпульсна електрична напруга. Між дротом-зразком, що розрізається, утворюється іскровий проміжок, і в результаті проскакування іскри в момент імпульсу напруги матеріал, що розрізеться, руйнується, а продукти ерозії видаляються струменем рідини.

У пропонованій праці електроерозійне різання стрижнів на вітки проводили з використанням трьох видів верстатів різання, що відрізняються матеріалом і/або товщиною ріжучого дроту:

- Sodick AQ 300L, Японія (латунний дріт діаметром 0.25 мм);
- P&G Industrial DK7732, Китай (молібденовий дріт діаметром 0.3 мм);
- модернізований верстат ЛФ96ФЗ, Росія (молібденовий дріт діаметром 0.1 мм).

Було використано такі параметри різання: швидкість різання 8 мм/хв, напруга джерела генератора 1 В, напруга іскрового проміжку 25 В. Підтримка режимів різання була автоматично. Рідина у всіх трьох верстатах – вода, яка циркулює через систему фільтрів, що входить до складу верстатів.

Після різання й сушіння зразків наносили комутаційні шари газоплазмовим напилюванням на установці УПУ-3Д за режимами, визначеними в [4] (режим обробки плазмою: напруга в межах 30 – 40 В, струм 250 – 300 А; відстань від плазмотрона до поверхні віток 120 – 150 мм; лінійна швидкість переміщення плазмотрона 20 – 40 мм/с; кут напилювання 90 градусів до поверхні).

Основні переваги газоплазмового методу напилювання як способу нанесення антидифузійних і комутаційних шарів на напівпровідникові елементи полягають ось у чому: висока температура плазмового потоку (звичайно використовують температуру плазми 7000 – 20000°C), що робить можливим застосовувати для напилювання будь-які тугоплавкі матеріали; плазмоутворюючий газ, що не містить кисню, який запобігає окисненню напилювальних матеріалів; висока швидкість і температура часток, які розпоршуються, що дає можливість одержати високу щільність покриттів і краще їх зчеплення з поверхнею підкладки; поверхня оброблюваного матеріалу нагрівається звичайно не вище 100 – 200°C.

У процесі газоплазмового напилювання на контактні поверхні досліджуваних зразків в одному циклі напилювання наносили підкомутаційний шар  $Mo$  товщиною 40 – 60 мкм і наступний провідниковий шар  $Al$  товщиною  $\sim 1$  мкм. З метою мінімізації нагрівання термоелектричного матеріалу в процесі напилювання як плазмоутворюючого газу використовували газову суміш  $Ar_2 + H_2$ .

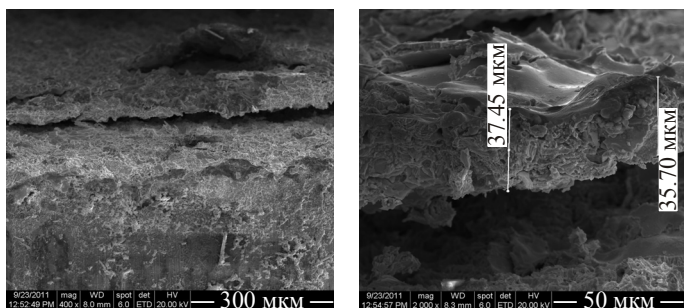
Адгезію нанесених покриттів до термоелектричного матеріалу визначали за допомогою розривної машини Instron 5882. Контактні поверхні віток обох типів провідності як безпосередньо після різання на різних типах верстатів електроерозійного різання, так і після й випробувань на розривній машині, досліджували за допомогою растрової електронної

мікроскопії (РЕМ) з використанням мікроскопа Quanta 600 FEG. Для визначення елементного складу поверхонь після електроерозійного різання проведено рентгеноспектральний мікроаналіз за допомогою енергодисперсійного детектора цього ж мікроскопа. Шорсткість поверхні й товщину порушених шарів у приконтатній області визначали профілометром SURTRONIC 25 або за допомогою оптичного мікроскопа OLYMPUS GX51.

## Результати й обговорення

Відомо [5], що добрі адгезійні властивості комутаційних шарів на напівпровідникових вітках багато в чому визначають якість контакту на границі «метал-напівпровідник» і відповідно термоелектричні властивості ТГБ. У свою чергу, адгезійна міцність комутаційних шарів залежить від стану контактної поверхні, зокрема наявності на ній порушеного шару, його товщини, сполуки, структури й властивостей. У випадку низької адгезійної міцності під час експлуатації ТГБ можливе відшарування комутаційних шарів, що супроводжується катастрофічним збільшенням електричного опору батареї.

Як приклад на рис. 1 показано типову картину відшарування комутації на вітках *p*-типу, що виник з циклічними випробуваннями ТГБ, по границі «термоелектричний матеріал (на основі телуриду вісмуту) – комутаційне покриття (підкомутаційний молібденовий шар і провідниковий алюмінієвий шар)». Як показали випробування на розривній машині, гнітюча по площі частина молібденового покриття відшаровується від термоелектричного матеріалу й залишається на шарі алюмінію, тобто наявний випадок низької адгезії молібденового шару до термоелектричного матеріалу, тоді як адгезійні властивості на контактні «підкомутаційний молібденовий шар – провідниковий алюмінієвий шар» цілком задовільні.



*Рис. 1. РЕМ-зображення частково  
вцілілого молібденового покриття на  
вітці *p*-типу провідності.  
Внизу (підкладка) напівпровідник,  
молібденове покриття, що вгорі  
відшарувалося.  
Маркерами зазначено товщину  
покриття.*

Логічно допустити, що низька адгезія молібденового шару до термоелектричного матеріалу буде визначатися станом контактної поверхні термоелектрика, формованої безпосереднього після електроерозійного різання напівпровідникових віток перед газоплазмовим напилюванням комутаційних шарів.

Результати адгезійних випробувань системи «термоелектричний матеріал – комутаційне покриття» показали, що адгезійна міцність залежить від таких факторів, як властивості термоелектричного матеріалу (тип провідності – електронний або дірковий) і виду матеріалу й товщини використовуваної при електроерозійному різанні дроту (таблиця 1). Очевидно, що ці фактори і впливають на стан контактної поверхні галузей і відповідно адгезійну міцність.

З таблиці видно, що незалежно від виду матеріалу й товщини ріжучого дроту, адгезійна міцність вище приблизно на 7–11% у випадку використання термоелектричного матеріалу *n*-типу провідності порівняно з матеріалом діркового типу провідності. Докладне вивчення механізмів впливу властивостей термоелектричного матеріалу на адгезійну міцність є предметом подальших досліджень. Однак можна допустити, що такий вплив може бути пов'язаний з відмінністю в щільності й механічних (пластичних) властивостях матеріалів *n*- і

*p*-типу провідності, обумовлених їх різним хімічним складом, що і впливають на шорсткість поверхні, що утворюється в процесі різання.

*Таблиця 1*

*Усереднені результати вимірювання адгезійної міцності системи  
«термоелектричний матеріал – комутаційне покриття»*

Матеріал ріжучого дроту	Адгезійна міцність, кг/мм <sup>2</sup>	
	<i>p</i> -тип провідності	<i>n</i> -тип провідності
Латунний дріт діаметром 0.25 мм (верстат Sodick AQ 300L)	0.56	0.63
Молібденовий дріт діаметром 0.3 мм (верстат P&G Industrial DK7732)	0.85	0.93
Молібденовий дріт діаметром 0.1 мм (верстат ЛФ96Ф3)	0.87	0.96

Проаналізуємо тепер вплив виду матеріалу й товщини ріжучого дроту на стан порушеного шару на контактній поверхні термоелектричного матеріалу, що формується в процесі електроерозійного різання віток.

Насамперед необхідно зазначити, що вимірювання товщини порушених шарів після різання з використанням різних ріжучих дротів не виявило істотних відмінностей. Для всіх видів дроту товщина порушеного шару була порядку декількох мкм.

Відмінності у властивостях контактних поверхонь після електроерозійного різання з використанням різних ріжучих дротів були виявлені під час їх дослідження за допомогою растрової електронної мікроскопії. РЕМ-зображення контактних поверхонь після різання віток *p*-типу провідності наведено на рис. 2 (верхній ряд зображень – вид контактної поверхні збоку, інші зображення – вид зверху). Видно, що морфологія поверхонь суттєво залежить від виду використовуваного ріжучого дроту. Приміром, з використанням латунного дроту формується найбільш гладка (найменш розвинена) поверхня з низькою шорсткістю; структура поверхні (наявність часток, скупчень часток, пор) слабо виражена. У випадку використання молібденових дротів шорсткість поверхні зростає, тобто збільшується ступінь розвиненості поверхні. Тепер на поверхні чітко розглядаються окремі частки, що формують порушений шар і які забезпечують високу шорсткість поверхні. Середній розмір часток менший, а їх розподіл за розмірами більш однорідний у випадку використання молібденового дроту меншого діаметра (0.1 мм). Саме використання молібденового дроту діаметром 0.1 мм для різання віток забезпечує згодом максимальну адгезійну міцність нанесених комутаційних шарів (таблиця 1). Слід відмітити, що специфіка газоплазмового напилювання комутаційних шарів полягає в тому, що частки порошку, що напилюються, перетворюються в оплавлені краплі, захоплюються іонізованим газовим потоком і, потрапляючи на підкладку, розтікаються, тверднуть і утворюють покриття [6]. У цьому випадку максимальна адгезія буде досягатися, якщо поверхня, що зазнає напилювання, має розвинену шорсткість порівняно з розмірами напилювальних часток. Очевидно, що контактна поверхня з найбільш оптимальними для газоплазмового напилювання властивостями формується під час різання термоелектричного матеріалу молібденовим дротом діаметром 0.1 мм.

Також було встановлено, що, крім відмінностей у морфології, елементна сполука порушеного шару також змінюється в процесі електроерозійного різання й залежить від виду ріжучого дроту (таблиця 2). У цій же таблиці для порівняння подано елементну сполуку об'єму термоелектричного матеріалу.

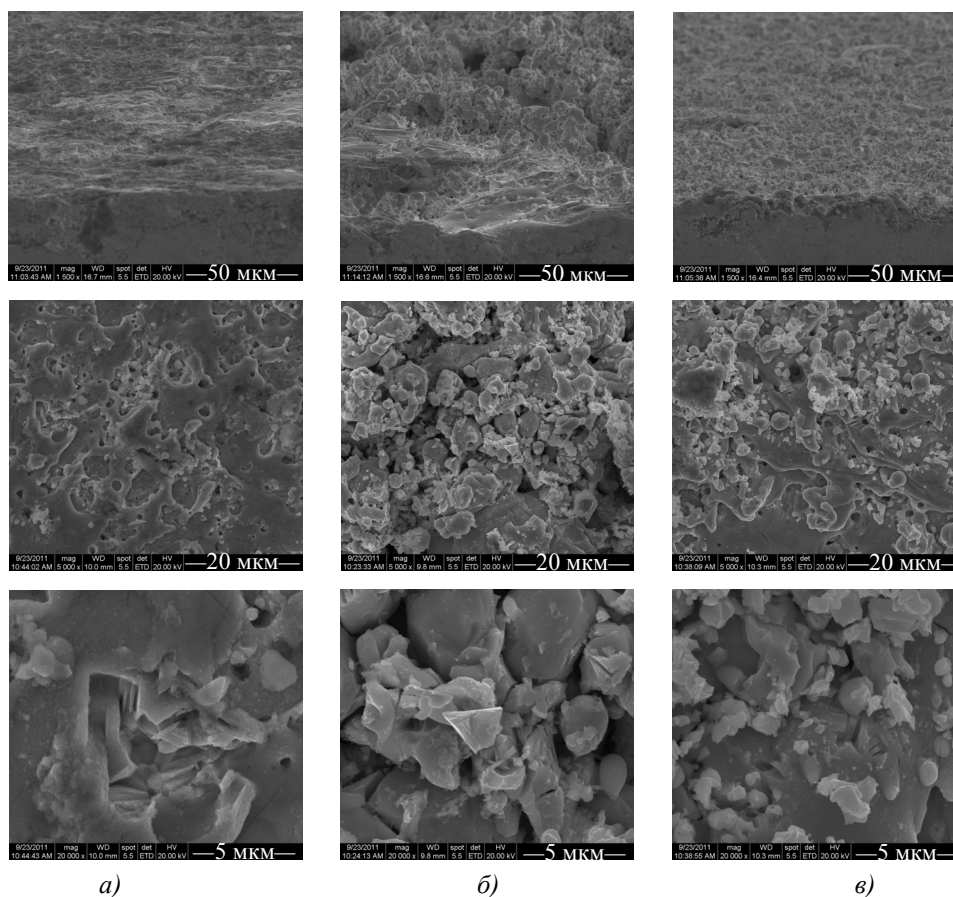


Рис. 2. РЕМ-зображення поверхні віток р-типу провідності після електроерозійного різання з використанням різних ріжучих дротів: а) латунний дріт діаметром 0.25 мм; б) молібденовий дріт діаметром 0.3 мм; в) молібденовий дріт діаметром 0.1 мм.

Таблиця 2

Елементна сполука контактних поверхонь термоелектричного матеріалу після електроерозійного різання

Елемент, вага. %	Матеріал ріжучого дроту			Сполука об'єму матеріалу
	Латунний дріт діаметром 0.25 мм (верстат Sodick AQ 300L)	Молібденовий дріт діаметром 0.3 мм (верстат P&G Industrial DK7732)	Молібденовий дріт діаметром 0.1 мм (верстат ЛФ96Ф3)	
<i>Sb</i>	25.79	28.17	27.89	27.14
<i>Te</i>	53.28	53.05	52.97	50.65
<i>Bi</i>	15.40	16.32	17.24	19.97
<i>Se</i>	1.60	1.61	1.62	2.23
<i>Cu</i>	2.14	—	—	—
<i>Zn</i>	1.38	—	—	—
<i>Fe</i>	0.41	0.85	0.27	—

З даних таблиці 2 можна зробити висновок, що за використання латунного дроту відбувається забруднення поверхні віток міддю (~ 2 вагових %) і цинком (~ 1 вагових %). Логічно допустити, що найнижча адгезійна міцність (таблиця 1) комутаційних шарів на

контактній поверхні, формованої після різання латунним дротом, може бути пов'язана із цими забрудненнями. На вітках, отриманих на верстатах з використанням молібденового дроту, ці забруднення відсутні. Так само необхідно зазначити, що у всіх зразках до елементного складу порушеного шару входить залізо (~ 0.5 вагових %). Це може бути пов'язано як з використанням сталевого оснащення для кріплення напівпровідникових стрижнів у верстатах різання, так і з недостатнім очищенням води, використовуваної в процесі різання.

## Висновки

Таким чином, встановлено, що адгезійна міцність системи «термоелектричний матеріал (на основі телуриду вісмуту) – комутаційне покриття (підкомутаційний молібденовий шар і провідниковий алюмінієвий шар)» залежить від стану контактної поверхні термоелектричного матеріалу (морфологія поверхні, наявність забруднень), формованої в процесі електроерозійного різання. Властивості контактної поверхні залежать від виду ріжучого дроту (латунний дріт діаметром 0.25 мм, молібденовий дріт діаметром 0.3 мм і молібденовий дріт діаметром 0.1 мм).

Найвищі адгезійні властивості досягаються за використання молібденового дроту діаметром 0.1 мм. Це пов'язано з тим, що за використання такого дроту формується контактна поверхня з мінімальним за товщиною порушеним шаром, з максимальною шорсткістю, елементна сполука поверхні найбільш близька до елементної сполуки в об'ємі термоелектричного матеріалу.

Праця виконана за фінансової підтримки Фонду сприяння розвитку малих форм підприємств у науково-технічній сфері, Держконтракт №8095р/12669 від 18.06.2010 р., фінансової підтримки Міністерства освіти й науки РФ, з використанням приладової бази Центру колективного користування науковим устаткуванням «Діагностика структури й властивостей наноматеріалів» Білгородського державного національного дослідницького університету.

## Література

1. Алиева Т.Д. Влияние удельного сопротивления ветвей и сопротивления переходных контактов на термоэлектрические свойства термоэлементов / Т.Д. Алиева, Н.М. Ахундова, Д.Ш. Абдинов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, № 1. – С. 27.
2. Изучение структуры антидиффузионного покрытия *Ni-P* на термоэлектрических материалах *Bi-Te-Se* и *Bi-Te-Sb* и механизмов нарушения их адгезии / В.Б. Освенский, В.В. Каратаев, Н.В. Малькова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 10. – С. 36 – 39.
3. Дифрактометрическое изучение структурных механизмов нарушения адгезии антидиффузионного покрытия никеля на термоэлектрических материалах *Bi-Te-Se* / В.Б. Освенский, В.В. Каратаев, Н.В. Малькова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – №3. – С. 95 – 98.
4. Преимущества использования электроэрозионной резки и газоплазменного напыления при коммутации термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута / А.В. Бирюков, Н.И. Репников, О.Н. Иванов [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 3. – С. 36 – 42.
5. Изучение структурных механизмов – нарушения адгезии антидиффузионного покрытия никеля на ТЭМ *Bi-Sb-Te* / В.Б. Освенский, В.В. Каратаев, Н.В. Малькова [и др.] // Материалы электронной техники. – 2002. – С. 70 – 73.
6. Кречмар Э. Напыление металлов, керамики и пластмасс / Э. Кречмар. – М.: Машиностроение, 1966. – 431 с.

Надійшла до редакції 09.02.2012.