

УДК 538.9

Антонюк В.В., Скрипський І.М., Кречун М.М.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

ВПЛИВ ПІДГОТОВКИ ПОВЕРХНІ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНТАКТІВ З АНТИДИФУЗІЙНИХ СТРУКТУР ДЛЯ ТЕМ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

Проаналізовано методи очистки контактної поверхні термоелектричного матеріалу (ТЕМ) на основі телуриду вісмуту за допомогою хімічного та електрохімічного травлення і їх сукупного застосування. Зроблено порівняльний аналіз впливу травників на адгезійну міцність комутаційних шарів. Встановлено, що почергове хімічне і електрохімічне травлення дає можливість досягти високих значень адгезійної міцності контактних структур до поверхні термоелектричного матеріалу.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, телурид вісмуту, контакти, антидифузійні структури.

Methods for cleaning contact surface of thermoelectric material (TEM) based on bismuth telluride by means of chemical and electrochemical etching and their combined use were analyzed. Comparative analysis of the effect of etchants on adhesion strength of interconnect layers was made. It was established that alternative chemical and electrochemical etching enables one to reach high values of adhesion strength of contact structures to thermoelectric material surface.

Key words: thermoelectric material, bismuth telluride, contacts, antidiffuse structure.

Вступ

Один із важливих етапів у виготовленні термоелектричних перетворювачів є створення надійних антидифузійних і комутаційних структур. Попередня підготовка поверхні термоелектричного матеріалу є необхідною умовою для одержання високих значень адгезійної міцності покриття [1]. У свою чергу, адгезійна міцність комутаційних шарів залежить від стану контактної поверхні, зокрема, наявності на ній порушеного шару, його товщини, сполуки, структури і властивостей. [2]. В процесі різки зразків твердих розчинів отриманих направленою кристалізацією, деформація призводить до фрагментації кристалітів (можливо за рахунок утворення базових тріщин), вигину атомних площин і утворенню полікристалічних ділянок на поверхні зрізу. Глибина порушеного шару зразків твердих розчинів систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$, відрізняється і становить $\sim 20-30$ і $10-20$ мкм відповідно. У зразках, отриманих методом екструзії, товщини цих шарів для обох складів близькі один до одного і становить 3–5 зерен, тобто $\sim 10-15$ мкм [3]. Глибина і склад порушеного шару на поверхні віток ТЕМ змінює контактний опір перехідних структур. Металізація термоелектричних віток робить можливим знизити величину перехідного контактного опору на межі метал-напівпровідник і суттєво підвищити термоелектричну добротність термоелементів. Для отримання надійних металічних покриттів на напівпровідниках вирішальне значення має стан поверхні напівпровідника, який впливає на

характер взаємодії атомів, що осаджуються на поверхню, що металізується.

Відомі [4, 5] різні методи підготовки поверхні термоелектричного матеріалу перед нанесенням контактних шарів: механічне шліфування та полірування, хімічне та електрохімічне травлення і їх сукупне почергове застосування.

Хімічне травлення полягає у обробці поверхні ТЕМ сумішами сильних кислот, водними розчинами солей шестивалентного хрому у присутності нітратної кислоти, чи травниками, до складу яких входять галогени. Їх застосування робить неможливим точний контроль товщини шару, який стравлюється.

Електрохімічне травлення є легким у застосуванні і дає можливість контролювати швидкість стравлювання. Однак, як показує практика та зазначають автори [6], однієї тільки електрохімічної обробки недостатньо для отримання надійної адгезії контактних шарів до поверхні ТЕМ.

Мета роботи – вивчити вплив способу підготовки поверхні термоелектричного матеріалу на адгезійну міцність контактних структур.

Експериментальна частина

Здійснені дослідження глибини порушеного шару на поверхні віток телуриду вісмуту і поетапне його стравлювання з застосуванням різних способів та травників. Результати травлення поверхні ТЕМ досліджували за допомогою растрово-оптичного мікроскопа NT-206.

Хімічне травлення. Як травника для ТЕМ обох типів досліджувався біхроматний травник: $K_2Cr_2O_7:HNO_3:H_2O$ (4:10:20) за різного часу травлення. Після травлення диски освітлювали у розчині гідроксиду калію та винної кислоти, промивали розведеною хлоридною кислотою та дистильованою водою в установці ультразвукової очистки.

Електрохімічне травлення. Для ТЕМ *n*- і *p*-типу використовувались травники різного складу. Травник для *n*-типу складався з водного розчину гідроксиду калію і лимоннокислого натрію. Травник для *p*-типу – водний розчин гідроксиду натрію та винної кислоти. У всіх дослідах наносилось антидифузійне покриття гальванічного сплаву нікель-олово з стандартного електроліту товщиною 10 – 12 мкм. Адгезійна міцність для ТЕМ *n*-типу становила 205 ± 58 кг/см², для ТЕМ *p*-типу – 141 ± 67 кг/см².

Для електрохімічного травлення ТЕМ обох типів використовувався водний розчин карбонату натрію. Адгезійна міцність для ТЕМ *n*-типу становила 236 ± 57 кг/см², для ТЕМ *p*-типу – 153 ± 62 кг/см².

Сукупне хімічне і електрохімічне травлення. Одну частину попередньо оброблених біхроматним травником дисків ТЕМ *p*-типу додатково піддали електрохімічному травленню в травнику для *p*-типу, другу – у карбонатному травнику. Залежність адгезійної міцності перехідних структур на границі ТЕМ – антидифузійний шар наведено на рис. 1.

Завдяки структурним відмінностям матеріалу адгезійна міцність контактних шарів до ТЕМ *n*-типу завжди більша, тому основна увага нами приділялась зразкам *p*-типу.

Обговорення результатів

Як видно з рис. 1 попередня обробка дисків *p*-типу біхроматним травником суттєво і неоднозначно впливає на значення адгезійної міцності. Так, подальше електрохімічне травлення поверхні ТЕМ у травнику для *p*-типу в усіх випадках знижує значення адгезійної міцності порівняно з одним тільки електрохімічним травленням. У той же час з використанням карбонатного травника спостерігається суттєвий ріст (192 кг/см² проти 153 кг/см² без хімічного травлення) за двадцятисекундного попереднього хімічного травлення у біхроматному травнику.

Це вказує на те, що метод подвійної обробки поверхні ТЕМ р-типу сприяє кращому очищенню поверхні зразків від порушеного шару та сприяє кращому зчепленню з контактним матеріалом.

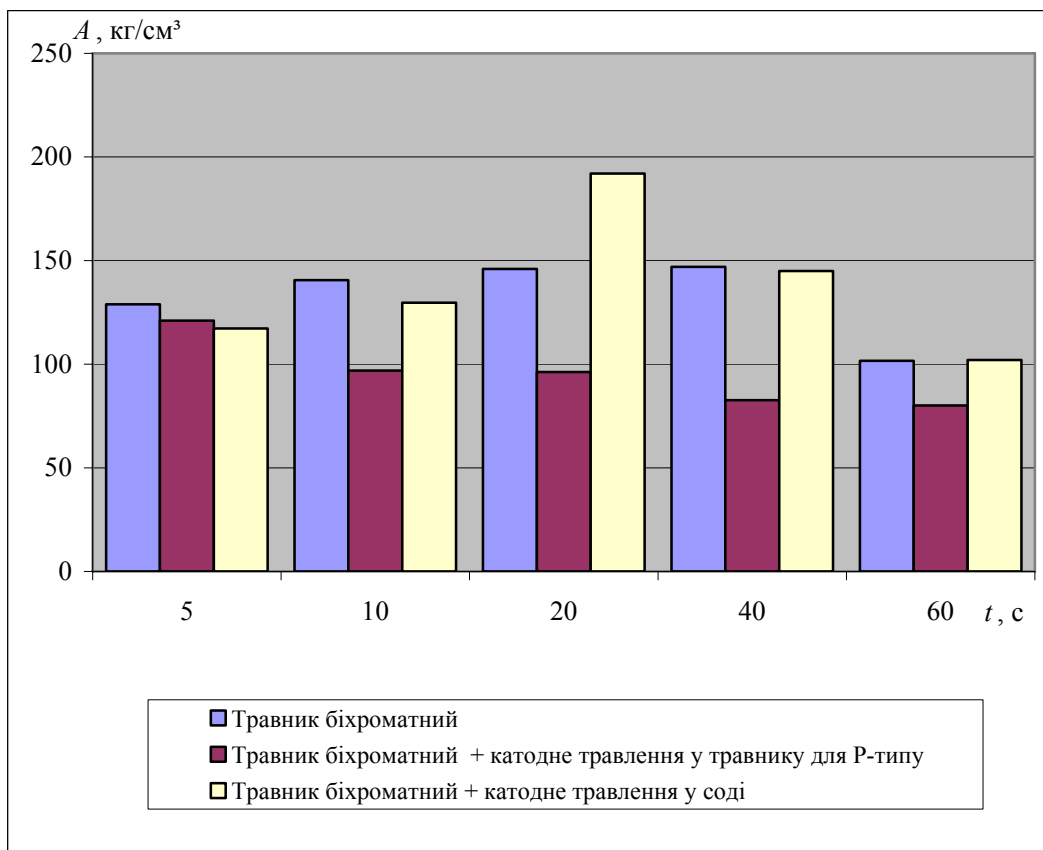


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності перехідних контактів на границі поділу ТЕМ – антидифузійний шар від часу обробки у біхроматному травнику.

Слід зазначити, що при визначенні адгезійної міцності нікелевого покриття до поверхні зразків ТЕМ методом прямого відриву відрив завжди спостерігався за матеріалом всередині зразка, що видно з рис. 2.

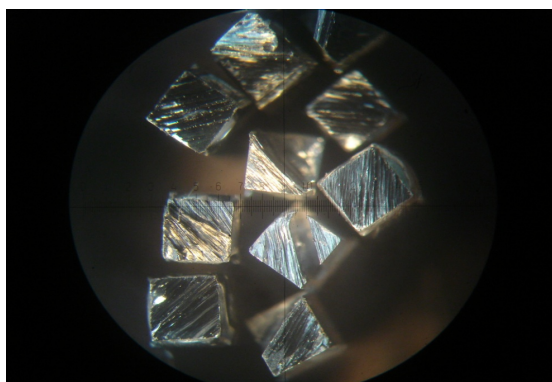


Рис. 2. Характер відриву гальванічного покриття від термоелектричного матеріалу.

Це свідчить про те, що адгезійна міцність на границі термоелектричний матеріал – контактна структура вища за когезійну міцність самого матеріалу.

Висновки

Одержання надійної комутації віток в термоелектричних пристроях вимагає додаткової підготовки контактних поверхонь віток перед нанесенням комутаційних шарів.

Поєднання хімічного і електрохімічного травлення як способу попередньої підготовки поверхні дає можливість значно покращити адгезійну міцність між поверхнею термоелектричного матеріалу і контактним шаром та забезпечує точний контроль за товщиною шару, що стравлюється.

Література

1. Анатичук Л.И. Сучасний стан і деякі перспективи термоелектрики // Термоелектрика. – 2007. – С. 7 – 20.
2. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н. Влияние состояния контактной поверхности на адгезионную прочность коммутационных слоев термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута // Термоэлектричество. - 2012. - № 2. - С. 73 – 78.
3. Алиева Т.Д., Ахундова Н.М., Абдинов Д.Ш. Электронные и физико-химические явления в коммутационных контактах термоэлементов термоэлектрических охладителей // Прикладная физика. – 1999. – № 3.
4. D. Ilzycer, A. Sher, and M. Shiloh, Third International Conference on Thermoelectric Energy Conversion (1980), pp. 200 – 202.
5. H.P. Feng, B. Yu, S. Chen, K. Collins, C. He, Z.F. Ren, and G Chen, Electrochim. Acta 56, 3079 (2011).
6. S. Kashi, M.K. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R.A. Masut, S. Turenne. Effect of Surface Preparation on Mechanical Properties of Ni Contacts on Polycrystalline $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ Alloys // Journal of Electronic Materials. 2012. - Vol. 41, № 6. - P. 1227 – 1231.

Надійшла до редакції 07.04.2016.