
ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ КОНТАКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ КОММУТАЦИОННЫХ СЛОЁВ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЭКСТРУДИРОВАННОГО ТелЛУРИДА ВИСМУТА

Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н.

(Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия)

- В работе изучено влияние состояния контактной поверхности (морфология поверхности, соответствие элементного состава поверхности элементному составу в объеме материала), формируемой в процессе электроэрозионной резки, на адгезионную прочность системы «термоэлектрический материал (на основе теллурида висмута) – коммутационное покрытие (подкоммутационный молибденовый слой и проводниковый алюминиевый слой)». Для изменения свойства контактной поверхности использовали различную режущую проволоку (латунная проволока диаметром 0.25 мм, молибденовая проволока диаметром 0.3 мм и молибденовая проволока диаметром 0.1 мм). Установлено, что наивысшие адгезионные свойства достигаются при использовании молибденовой проволоки диаметром 0.1 мм. Это связано с тем, что использование последней позволяет формировать контактную поверхность с минимальным по толщине нарушенным слоем, с максимально развитой поверхностью, а элементный состав поверхности наиболее близок к таковому в объеме термоэлектрического материала.

Введение

Существенное влияние на термоэлектрическую эффективность термоэлементов оказывает величина контактного сопротивления при коммутации полупроводниковых ветвей [1 – 3]. Достаточно прочные, с малым переходным сопротивлением контакты удаётся получать напылением на контактные поверхности ветвей слоя молибдена, который обладает хорошей адгезией к термоэлектрическому материалу и препятствует диффузии материалов контактного слоя в термоэлектрический материал. Процессы осаждения подкоммутационного слоя молибдена и проводникового слоя алюминия сопровождаются физико-химическими явлениями на границах раздела, в т.ч., диффузией компонентов покрытия в образец, их химическим взаимодействием с образованием промежуточных фаз и т.д. Кроме того, механические свойства переходной области на границе полупроводник-коммутация определяются как глубиной нарушенного слоя на поверхности ветвей термоэлементов при механической обработке, так и адгезионными свойствами материалов [2].

Для получения надёжной коммутации ветвей в термоэлектрических генераторных батареях (ТГБ) перспективной является электроэрозионная резка ветвей, которая позволяет получать контактные поверхности хорошего качества с минимальным по толщине нарушенным слоем (не более нескольких микрон) и не требует дополнительной механической или химической подготовки контактных поверхностей ветвей перед нанесением коммутационных слоёв [4]. Варьируя технологические режимы электроэрозионной резки, можно обеспечить формирование контактной поверхности с шероховатостью, необходимой для последующего газоплазменного напыления коммутационных слоёв с высокой адгезионной прочностью.

Цель настоящей работы – изучение влияния состояния контактной поверхности на адгезионную прочность системы «термоэлектрический материал (на основе теллурида висмута)

– коммутационное покрытие (подкоммутационный слой молибдена и проводниковый слой алюминия)». Контактные поверхности с различными свойствами формировались в процессе электроэрозионной резки термоэлектрического материала с использованием различных режущих проволок.

Методика эксперимента и образцы

Для резки на ветви термоэлектрического материала на основе твердых растворов n -(Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3) и p -(Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3) типов проводимости в виде стержней квадратного сечения 5×5 мм использовали метод электроэрозионной резки. Выбор данного метода обусловлен тем, что электроэрозионная резка является наиболее щадящей по отношению к состоянию и структуре поверхности (при резке возникают незначительные нарушенные слои и не происходит изменения фазового состава материала [2]). Кроме того, метод электроэрозионной резки универсален, достаточно производителен, прост и гибок в переналадке.

Метод электроэрозионной резки заключается в том, что на металлическую (как правило, латунную, молибденовую или вольфрамовую) проволоку в воде подается импульсное электрическое напряжение. Между проволокой и разрезаемым образцом образуется искровой зазор, и в результате проскакивания искры в момент импульса напряжения разрезаемый материал разрушается, а продукты эрозии удаляются струей жидкости.

В настоящей работе электроэрозионную резку стержней на ветви проводили с использованием трех видов станков резки, отличающихся материалом и/или толщиной режущей проволоки:

- Sodick AQ 300L, Япония (латунная проволока диаметром 0.25 мм);
- P&G Industrial DK7732, Китай (молибденовая проволока диаметром 0.3 мм);
- модернизированный станок ЛФ96Ф3, Россия (молибденовая проволока диаметром 0.1 мм).

Использованы следующие параметры резки: скорость резания 8 мм/мин, напряжение источника генератора 1 В, напряжение искрового зазора 25 В. Поддержание режимов резки производилось автоматически. Жидкость во всех трёх станках – вода, циркулирующая через систему фильтров, входящую в состав станков.

После резки и сушки образцов проводили нанесение коммутационных слоёв газоплазменным напылением на установке УПУ-3Д по режимам, определённым в [4] (режим обработки плазмой: напряжение в пределах 30 – 40 В, ток 250 – 300 А; расстояние от плазмотрона до поверхности ветвей 120 – 150 мм; линейная скорость перемещения плазмотрона 20 – 40 мм/с; угол напыления 90 градусов к поверхности).

Основные преимущества газоплазменного метода напыления, как способа нанесения антидиффузионных и коммутационных слоёв на полупроводниковые элементы, заключаются в следующем: высокая температура плазменного потока (обычно используют температуру плазмы 7000 – 20000°C), что позволяет применять для напыления любые тугоплавкие материалы; плазмообразующий газ, не содержащий кислорода, что предотвращает окисление напыляемых материалов; высокая скорость и температура распыляемых частиц, что позволяет получить высокую плотность покрытий и лучшее их сцепление с поверхностью подложки; поверхность обрабатываемого материала нагревается обычно не выше 100 – 200°C.

В процессе газоплазменного напыления на контактные поверхности исследуемых образцов в одном цикле напыления наносили подкоммутационный слой Mo толщиной 40 – 60 мкм и последующий проводниковый слой Al толщиной ~ 1 мм. С целью минимизации нагрева термоэлектрического материала в процессе напыления в качестве плазмообразующего

газа использовали газовую смесь $Ar + H_2$.

Адгезию нанесенных покрытий к термоэлектрическому материалу определяли с помощью разрывной машины Instron 5882. Контактные поверхности ветвей обоих типов проводимости как непосредственно после резки на разных типах станков электроэрозионной резки, так и после их испытаний на разрывной машине, исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Quanta 600 FEG. Для определения элементного состава поверхностей после электроэрозионной резки был проведен рентгеноспектральный микроанализ с помощью энергодисперсионного детектора этого же микроскопа. Шероховатость поверхности и толщину нарушенных слоёв в приконтактной области определяли профилометром SURTRONIC 25 или с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX51.

Результаты и их обсуждение

Известно [5], что хорошие адгезионные свойства коммутационных слоёв на полупроводниковых ветвях во многом определяют качество контакта на границе «металл-полупроводник» и, соответственно, термоэлектрические свойства ТГБ. В свою очередь, адгезионная прочность коммутационных слоев зависит от состояния контактной поверхности, в частности, наличия на ней нарушенного слоя, его толщины, состава, структуры и свойств. В случае низкой адгезионной прочности при эксплуатации ТГБ возможно отслоение коммутационных слоев, сопровождающееся катастрофическим увеличением электрического сопротивления батареи.

В качестве примера на рис. 1 представлена типичная картина отслоения коммутации на ветвях p -типа, возникшего при циклических испытаниях ТГБ, по границе «термоэлектрический материал (на основе теллурида висмута) – коммутационное покрытие (подкоммутационный молибденовый слой и проводниковый алюминиевый слой)». Как показали испытания на разрывной машине, подавляющая по площади часть молибденового покрытия отслаивается от термоэлектрического материала и остается на слое алюминия, т.е. имеет место случай низкой адгезии молибденового слоя к термоэлектрическому материалу, тогда как адгезионные свойства на контакте «подкоммутационный молибденовый слой – проводниковый алюминиевый слой» вполне удовлетворительные.

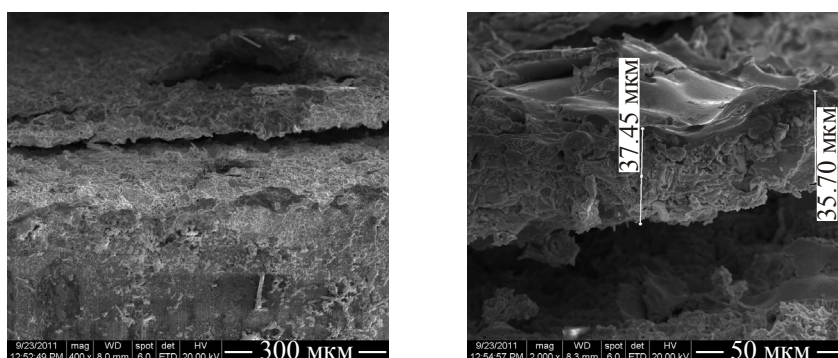


Рис. 1. РЭМ-изображение частично уцелевшего молибденового покрытия на ветви p -типа проводимости. Внизу (основание) полупроводник, вверху отслоившееся молибденовое покрытие. Маркерами указана толщина покрытия.

Логично предположить, что низкая адгезия молибденового слоя к термоэлектрическому материалу будет определяться состоянием контактной поверхности термоэлектрика, формируемой непосредственно после электроэрозионной резки полупроводниковых ветвей

перед газоплазменным напылением коммутационных слоёв.

Результаты адгезионных испытаний системы «термоэлектрический материал – коммутационное покрытие» показали, что адгезионная прочность зависит от таких факторов, как свойства термоэлектрического материала (тип проводимости – электронный или дырочный), вида материала и толщины используемой при электроэрозионной резке проволоки (таблица 1). Очевидно, что эти факторы влияют на состояние контактной поверхности ветвей и, соответственно, на адгезионную прочность.

Таблица 1

*Усреднённые результаты измерения адгезионной прочности системы
«термоэлектрический материал – коммутационное покрытие»*

Материал режущей проволоки	Адгезионная прочность, кг/мм ²	
	<i>p</i> -тип проводимости	<i>n</i> -тип проводимости
Латунная проволока диаметром 0.25 мм (станок Sodick AQ 300L)	0.56	0.63
Молибденовая проволока диаметром 0.3 мм (станок P&G Industrial DK7732)	0.85	0.93
Молибденовая проволока диаметром 0.1 мм (станок ЛФ96Ф3)	0.87	0.96

Из таблицы видно, что вне зависимости от вида материала и толщины режущей проволоки, адгезионная прочность выше примерно на 7–11% в случае использования термоэлектрического материала *n*-типа проводимости по сравнению с материалом дырочного типа проводимости. Подробное изучение механизмов влияния свойств термоэлектрического материала на адгезионную прочность является предметом дальнейших исследований. Однако можно предположить, что такое влияние может быть связано с различием в плотности и механических (пластических) свойствах материалов *n*- и *p*-типов проводимости, обусловленных их различным химическим составом и влияющих на шероховатость поверхности, образующейся в процессе резки.

Проанализируем теперь влияние вида материала и толщины режущей проволоки на состояние нарушенного слоя на контактной поверхности термоэлектрического материала, формирующегося в процесс электроэрозионной резки ветвей.

Прежде всего, необходимо отметить, что измерение толщины нарушенных слоёв после резки с использованием различных режущих проволок не выявило существенных различий. Для всех видов проволоки толщина нарушенного слоя была порядка нескольких мкм.

Различия в свойствах контактных поверхностях после электроэрозионной резки с использованием различных режущих проволок были обнаружены при их исследовании с помощью растровой электронной микроскопии. РЭМ-изображения контактных поверхностей после резки ветвей *p*-типа проводимости приведены на рис. 2 (верхний ряд изображений – вид контактной поверхности сбоку, остальные изображения – вид сверху). Видно, что морфология поверхностей существенно зависит от вида используемой режущей проволоки. Так, при использовании латунной проволоки формируется наиболее гладкая (наименее развитая) поверхность с низкой шероховатостью; структура поверхности (наличие частиц, скоплений частиц, пор) слабо выражена. В случае использования молибденовых проволок шероховатость поверхности возрастает, т.е. увеличивается степень развитости поверхности. Теперь на

поверхности четко рассматриваются отдельные частицы, формирующие нарушенный слой и обеспечивающие высокую шероховатость поверхности. Средний размер частиц меньше, а их распределение по размерам более однородное, в случае использования молибденовой проволоки меньшего диаметра (0.1 мм). Именно использование молибденовой проволоки диаметром 0.1 мм для резки ветвей обеспечивает впоследствии максимальную адгезионную прочность нанесенных коммутационных слоев (таблица 1). Следует заметить, что специфика газоплазменного напыления коммутационных слоев состоит в том, что частицы напыляемого порошка превращаются в оплавленные капли, увлекаются ионизированным газовым потоком и, попадая на подложку, растекаются, затвердевают и образуют покрытие [6]. В этом случае максимальная адгезия будет достигаться, если поверхность, подвергаемая напылению, имеет развитую шероховатость, соизмеримую с размерами напыляемых частиц. Очевидно, что контактная поверхность с наиболее оптимальными для газоплазменного напыления свойствами, формируется при резке термоэлектрического материала молибденовой проволокой диаметром 0.1 мм.

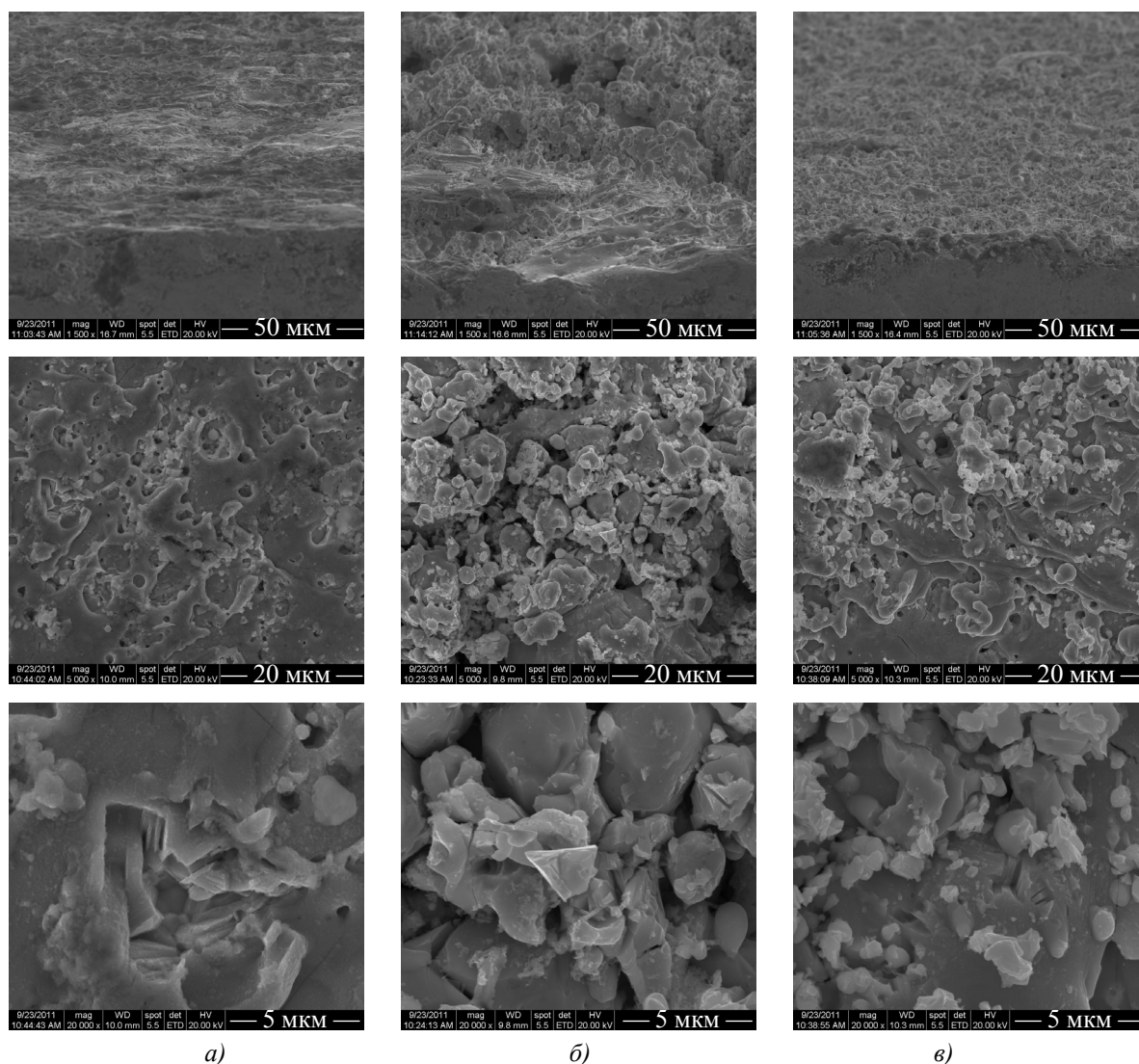


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности ветвей *p*-типа проводимости после электроэрозионной резки с использованием различных режущих проволок: а) латунная проволока диаметром 0.25 мм; б) молибденовая проволока диаметром 0.3 мм; в) молибденовая проволока диаметром 0.1 мм.

Было также установлено, что помимо различий в морфологии, элементный состав нарушенного слоя изменяется в процессе электроэрозионной резки и зависит от вида режущей проволоки (таблица 2). В этой же таблице для сравнения представлен элементный состав объема термоэлектрического материала.

Таблица 2

Элементный состав контактных поверхностей термоэлектрического материала после электроэрозионной резки

Элемент, вес. %	Материал режущей проволоки			Состав объема материала
	Латунная проволока диаметром 0.25 мм (станок Sodick AQ 300L)	Молибденовая проволока диаметром 0.3 мм (станок P&G Industrial DK7732)	Молибденовая проволока диаметром 0.1 мм (станок 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	–

Из данных таблицы 2 можно сделать вывод, что при использовании латунной проволоки происходит загрязнение поверхности ветвей медью (~ 2 весовых %) и цинком (~ 1 весовых %). Логично предположить, что самая низкая адгезионная прочность (таблица 1) коммутационных слоев на контактной поверхности, формируемой после резки латунной проволокой, может быть связана с этими загрязнениями. На ветвях, полученных на станках с использованием молибденовой проволоки, эти загрязнения отсутствуют. Так же необходимо отметить, что у всех образцов в элементный состав нарушенного слоя входит железо (~ 0.5 весовых %). Это может быть связано как с использованием стальной оснастки для крепления полупроводниковых стержней в станках резки, так и с недостаточной очисткой воды, используемой в процессе резки.

Выводы

- Установлено, что адгезионная прочность системы «термоэлектрический материал (на основе теллурида висмута) – коммутационное покрытие (подкоммутационный молибденовый слой и проводниковый алюминиевый слой)» зависит от состояния контактной поверхности термоэлектрического материала (морфология поверхности, наличие загрязнений), формируемой в процессе электроэрозионной резки. Свойства контактной поверхности зависят от вида режущей проволоки (латунная проволока диаметром 0.25 мм, молибденовая проволока диаметром 0.3 мм и молибденовая проволока диаметром 0.1 мм).
- Наивысшие адгезионные свойства достигаются при использовании молибденовой проволоки диаметром 0.1 мм. Это связано с тем, что при использовании данной проволоки формируется контактная поверхность с минимальным по толщине нарушенным слоем, с максимальной шероховатостью, элементный состав поверхности наиболее близок к

элементному составу в объеме термоэлектрического материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, Госконтракт №8095р/12669 от 18.06.2010 г., финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, с использованием приборной базы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Литература

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.

Поступила в редакцию 09.02.2012.