

УДК 532.523.32:621.382(088.8)

Охладители Пельтье повышенной надежности для фотоприемников

А. А. Ащеулов, А. В. Клепиковский, А. Г. Шайко-Шайковский
Черновицкий национальный университет, г. Черновцы, Украина

Ю. Г. Добровольский
ОАО «ЦКБ "Ритм"», г. Черновцы, Украина

И. С. Романюк, В. Д. Фотий
ОАО "Кварц", г. Черновцы, Украина

Разработаны термоэлектрические охладители Пельтье повышенной надежности, которая достигается использованием твердых растворов $Bi-Te-Se-Sb$ с повышенной механической прочностью, а также применением антидиффузионных слоев, сформированных на ветвях термоэлементов, адгезионная прочность которых составляет величину $\sigma_p \geq 80$ МПа, $\sigma_n \geq 100$ МПа при $T = 300$ К, а также металлизацией керамических пластин с помощью псевдосплава молибден—медь. Значения параметров

разработанных термоэлектрических модулей не изменяются после влияния предельных температур в диапазоне 213—333 К, электрической нагрузки в циклическом (1500 ч) и в непрерывном (2000 ч) режимах, действия механических и климатических факторов.

В настоящее время широкое распространение получили термоэлектрические эффекты, одним из которых является эффект Пельтье. На его основе создан ряд унифицированных термоэлектрических охладителей (ТЭО), предназначенных для охлаждения и термостабилизации разнообразных устройств ИК-техники, в том числе твердотельных фотоприемников [1—3].

Разработка и производство новейших образцов электронной техники связаны с повышением требований к их надежности. Они касаются всего комплекса приборов, в том числе и ТЭО Пельтье. Обычно такие устройства выполняются на основе кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb, получаемых вертикальным методом Бриджмена [4]. Эти ТЭО позволяют создавать перепады температур до 120 К в зависимости от количества каскадов (от одного до пяти) и потребляемой электрической мощности (0,25—150 Вт).

Как известно, надежность изделия в целом определяется надежностью его основных узлов. В случае ТЭО Пельтье мы имеем столбики кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb, керамическую коммутационную пластину и металлизированный контакт между ними. Очевидно, что для обеспечения качества и надежности ТЭО в целом необходимо обеспечить максимальное качество и надежность вышеупомянутых частей ТЭО.

Кристаллы твердых растворов Bi-Te-Se-Sb

Теоретические исследования показывают [5, 6], что возникающие технологические и эксплуатационные механические напряжения, обусловленные разбросами параметров кристаллов и геометрических размеров p - и n -ветвей при максимальном перепаде температур на ТЭО, достигают 60—80 % от максимально возможного значения. Это обуславливает малый запас механической прочности (20—40 %) ТЭО и приводит к увеличению вероятности отказов таких приборов.

Существующая серийная технология кристаллов твердых растворов на основе Bi-Te-Se-Sb позволяет получать блочные материалы малого диаметра (7—12 мм) [7], имеющие сравнительно низкую механическую прочность (предельная прочность на изгиб $\sigma_{\text{и}} = 35\text{—}42$ МПа, предель-

ная прочность на сжатие $\sigma_{\text{с}} = 26\text{—}29$ МПа при $T = 300$ К). Это приводит к малому коэффициенту использования материала и низкой надежности работы упомянутых ТЭО.

Для повышения технологичности, а именно коэффициента использования материала и процента выхода годных ТЭО, разработана технология выращивания кристаллов твердых растворов на основе Bi-Te-Se-Sb [8—10]. Эти кристаллы после синтеза исходных компонентов соответствующего состава получались видоизмененным вертикальным методом Бриджмена. При этом использовались специальные формообразователи фронта кристаллизации, предложенные в [11], доработанные для конкретных условий кристаллизации материалов на основе Bi-Te-Se-Sb. Формообразователь в виде шайбы с вогнутой торцевой гранью выполнялся из несмачиваемого кристаллизуемым расплавом материала, удельная теплопроводность и плотность которого выбирались выше аналогичных параметров получаемых кристаллов. Их использование обеспечивает стабильность термодинамического состояния расплава, его перемешивания и необходимую геометрию расположения фронта кристаллизации. Контроль температуры и положение формообразователя осуществляются электронной системой наблюдения, которая сравнивает реальные параметры с эталонными и подает соответствующие команды для коррекции скоростных и температурных режимов.

Это позволило создать серийную технологию однородных кристаллов твердых растворов на основе Bi-Te-Se-Sb, характеризующихся заданной ориентацией блочной структуры, что ведет к возрастанию механической прочности и повышает коэффициент использования материала. Термоэлектрическая добротность (Z) полученных кристаллов составляет $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для материала p -типа проводимости и $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для материала n -типа, при этом предельная прочность на изгиб составляет $\sigma_{\text{и}} = 83\text{—}99$ МПа, а на сжатие — $\sigma_{\text{с}} = 56\text{—}62$ МПа при 300 К.

Металлизация керамических пластин

Надежность упомянутых ТЭО достигалась также и технологическими особенностями изготовления p - и n -ветвей модулей и теплоэлектрокоммутирующих переходов. Металлизация керамических пластин осуществлялась с помощью

псевдосплава молибден—медь [12, 13]. На первом этапе на подготовленную поверхность пластины наносился равномерный слой молибдено-марганцевой пасты толщиной 30—60 мкм, которая просушивалась в соответствующей камере. Вжигание этого слоя в керамику проводили в колпаковой печи ОКВ-8083 в азотно-водородной смеси при температуре 1650 К в течение 40 мин.

На втором этапе эта пластина размещалась в установке "Перун", в которой методом детонационного напыления наносился слой меди необходимой толщины (0,06—0,3 мм). Вследствие того, что температура плавления меди существенно ниже температуры полного смачивания молибдена, второй этап вжигания проводился в несколько стадий. При таком ведении процесса обеспечиваются полное всасывание меди и ее перераспределение в объеме молибдена и керамики, благодаря чему создается однородная структура. Для недопущения разрывов слоев и коробления керамических пластин, определяемых температурными напряжениями, заготовки медленно охлаждают до температуры 373 К. На рис. 1 представлен вид медного слоя 2, нанесенного на керамические пластины с молибденовым покрытием 1. Для удобства подготовки шлифа две керамические пластины приложены одна к одной медными слоями, при этом одна из них до отжига 5, другая — после него 4.

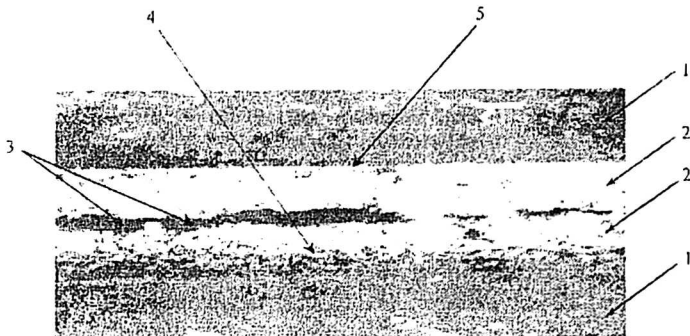


Рис. 1. Вид медного слоя, нанесенного на керамические пластины с молибденовым покрытием:

1 — слой керамики; 2 — слой меди; 3 — граница раздела между слоями меди; 4 — граница слоев меди и керамики (образец отожженный); 5 — граница слоев меди и керамики (образец неотожженный)

Измерения адгезионной прочности на разрыв, которые проводились на установке МР-50 показали, что прочность сцепления слоя меди с керамикой находится в пределах 150—170 МПа.

Получение заданной коммутационной топологии теплоэлектропереходов осуществлялось методом фотолитографии с последующей обработкой пластины травителем состава: 60 мас. % азотной, 30 мас. % плавиковой и 10 мас. % уксусной кислот. После этого пластины облуживались. В связи с высокой прочностью керамики

резка пластин на теплопереходы определенного размера проводилась механическим способом с точностью 0,3 мм.

Антидиффузные низкоомные переходные слои на поверхности термоэлектрических пластин

Повышение надежности ТЭО обеспечивалось применением антидиффузных низкоомных переходных слоев, характеризующихся высокими адгезионными характеристиками. Для их получения разработана технология, которая состоит из следующих операций [14]:

- электрохимическое травление поверхности термоэлектрических пластин;
- химическое осаждение слоя никеля;
- электрохимическое осаждение слоя меди;
- термический отжиг термоэлектрических пластин;
- облуживание припоем.

Последовательное электрохимическое травление поверхности пластины, химическое осаждение слоя никеля, электрохимическое осаждение слоя меди, отжиг и облуживание позволили создать антидиффузионные переходные слои p - и n -ветвей, величина переходного электрического сопротивления которых, соответственно, составляла $r_p = 2,6 \cdot 10^{-5}$ Ом/см², $r_n = 1,9 \cdot 10^{-5}$ Ом/см² при $T = 300$ К. Адгезионная прочность этих слоев составляла, соответственно, величины $\sigma_p \geq 80$ —85 МПа, $\sigma_n \geq 100$ МПа при $T = 300$ К. С понижением температуры величины переходных сопротивлений падали, а их адгезионная прочность возрастала [15]. На рис. 2 приведена структура термоэлектрической пластины с нанесенными слоями.

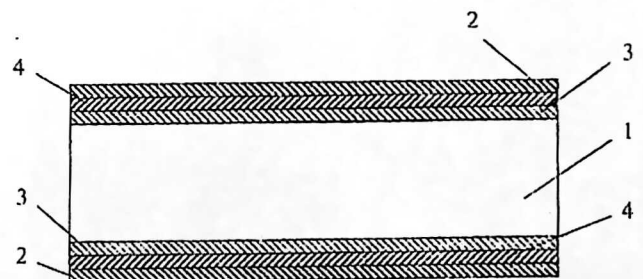


Рис. 2. Внешний вид термоэлектрической пластины с нанесенными слоями:

1 — термоэлектрический материал; 2 — антидиффузионный слой никеля; 3 — слой меди; 4 — слой припоя

Надежность разработанных ТЭО во времени проверялась испытаниями на долговечность в циклическом режиме, а далее — в непрерывном режиме. Исследованию надежности было подвергнуто 100 образцов, отобранных методом случайного отбора.

Испытание на долговечность в циклическом режиме работы проводилось по следующей методике: 10 мин включен, 5 мин выключен. Испытания проводились в камере тепла и холода. После наработки в циклическом режиме ТЭО проходили испытание в непрерывном режиме на протяжении 10 000 ч.

Значения параметров ТЭО не менялись после влияния предельных температур в диапазоне 213—333 К при электрической нагрузке в циклическом режиме на протяжении 1500 ч и 2000 ч — в непрерывном режиме.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана серийная технология ТЭО Пельтье повышенной надежности. ТЭО, разработанные с применением этой технологии, применяются для охлаждения и термостабилизации фотоприемников, оптимизированных для регистрации инфракрасного излучения.

Литература

1. Анатыхук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. — Киев.: Наук. думка, 1979.
2. Ащеулов А. А., Простеби Л. И., Тесликов А. А. и др.// Информационный листок о науч.-техн. достижениях № 90-003. — г. Черновцы/ЦНТИ, 1990. — 4 с.
3. Стандартные модули АЛТЕК//Термоэлектричество. 2001, № 1. С. 93—100.
4. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов Н. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . — М.: Наука, 1972.
5. Ashcheulov A. A., Romanyuk I. S., Shaiko-Shaikovsky A. G.//J. of Thermoelectricity. 1999. № 4. P. 57—71.
6. Ащеулов А. А., Шайко-Шайковский А. Г.//ТКЭА. 2000. № 5—6. С. 1—11.
7. Горобец Н. В., Рюхтин В. В., Простеби Л. И., Тесликов А. А. // Электронная техника, Сер. Материалы. 1983. Вып. 12. С. 126—128.
8. Романюк И. С.//НТС Электроника и связь. 1998. Вып. 4. Ч. 3. С. 443.
9. Ащеулов А. А., Романюк И. С., Простеби Л. И., Добровольский Ю. Г.//Науковий вісник Чернівецького університету. 1999. Вип. 66. С. 39—40.
10. Ащеулов А. А., Добровольський Ю. Г., Романюк І. С.: Патент України на винахід 36796. Спосіб отримання монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту методом вертикальної зонної перекристалізації, 2000.
11. O'Connor et al.: Patent 39033572 USA. Method for growing crystals, 1976.
12. Кручинин В. П., Метелкин И. И.: А. с. 564293 СССР. Способ металлизации керамики, 1971.
13. Рыкалин Н. И., Шершоров М. Х., Красулин Ю. Л.// Изв. АН СССР. Норман. Материалы. 1965. Т. 3. № 1. С. 29—38.
14. Ащеулов А. А., Романюк І. С., Простебі Л., Добровольський Ю. Г., Вітрюк С. А.//Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. 2000. Вип. 79. С. 92—94.
15. Алиева Т. Н., Фейзинов Я. С., Мусасов Ф. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат. 1990. Т. 26. № 4. С. 716—718.

High-reliability Peltier coolers for photodetectors

A. A. Ashcheulov, A. V. Klepikovskiy, A. G. Shaiko-Shaikovsky
Chernivtsi National Yu. Fedkovych University, Chernivtsi, Ukraine

Yu. G. Dobrovolsky
Rhythm Optoelectronics Inc., Chernivtsi, Ukraine

I. S. Romanyuk, V. D. Fotiy
Quartz Electronics Engineering Corp., Chernivtsi, Ukraine

High-reliability thermoelectric Peltier modules have been developed by using Bi-Te-Se-Sb solid solutions of rated mechanical strength, and by application of antidiffusion layers formed on thermoelements' arms, adhesive strength thereof being a value of $\sigma_p \geq 80$ MPa, $\sigma_n \geq 100$ MPa at $T = 300$ K, and also by plating ceramic plates with a molybdenum-copper pseudo-alloy. TEM parameters' values of the thermoelectric modules developed do not change upon effect of ultimate temperatures in the range from 213 K to 333 K, electric load in cyclic (1500 hours) and continuous (2000 hours) modes, influence mechanical and climatic factors.