

05;06;12

## Термоэлектрические элементы на основе соединений кремния с переходными металлами

© М.И. Федоров, В.К. Зайцев, Ф.Ю. Соломкин, М.В. Ведерников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 15 апреля 1997 г.

Полупроводниковые соединения на основе силицидов 3-*d* переходных металлов ( $\text{MnSi}_{1.75}$ ,  $\text{CoSi}$ ) являются перспективными термоэлектрическими материалами для массового производства термогенераторов. Практическое использование их до настоящего времени сдерживалось отсутствием надежной коммутации. Использование технологии электрохимической обработки поверхности и осаждения металла позволило получить стойкие при термоциклировании коммутационные и антидиффузионные металлические покрытия ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ) с удельным электрическим сопротивлением области металл-полупроводник до  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . С использованием разработанной технологии создано семейство термоэлементов и термоэлектрических генераторов широкого применения.

Для ряда важных практических применений термоэлектрических генераторов наряду с требованием высокого КПД решающими являются дешевизна исходных компонентов, способность работать на воздухе и в вакууме без защиты, высокая механическая прочность, экологическая безопасность. Всем этим требованиям в полной мере отвечают соединения кремния с переходными металлами.

Среди термоэлектрических материалов на основе силицидов наиболее перспективными являются высший силицид марганца (ВСМ —  $\text{MgSi}_{1.71-1.75}$ ), твердые растворы на основе  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и моносилицид кобальта [1]. Эти соединения сравнимы с традиционными халькогенидными термоэлектрическими материалами по КПД, но значительно превосходят их по физико-химическим, механическим и стоимостным параметрам [2]. Особенно перспективным представляется использование этих материалов при массовом производстве термогенераторов. Это могут быть генераторы для катодной защиты газо- и нефтепроводов от коррозии, термогенераторы, предназначенные для утилизации отходов тепла, а также бытовые автономные термоэлектрические источники

питания. К настоящему времени в Лаборатории физики термоэлементов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН разработаны термоэлементы и термоэлектрические модули, в которых материалом  $p$ -ветви является ВСМ, а  $n$ -ветвь выполнена из моносилцида кобальта или никеля.

До недавнего времени широкое использование рассматриваемых термоэлектрических материалов сдерживалось отсутствием надежной коммутации. Получаемые контакты должны сохранять свои электрические параметры при многократном термоциклировании и обладать высокой механической прочностью. Кроме того, условия работы при высоких температурах накладывают дополнительные требования при выборе коммутационных материалов и технологии их изготовления. Металлы, используемые в качестве контактов, и материал полупроводника должны иметь близкие по величине коэффициенты линейного расширения. Необходимо также учитывать возможность диффузии металла в полупроводник, которая часто является причиной деградации приборов. Диффузия может быть уменьшена за счет использования промежуточных антидиффузионных слоев.

Авторами предложено использовать для этой цели диффузионную сварку в вакууме [3]. В этом случае соединение осуществляется благодаря взаимодиффузии материалов ветвей и коммутационных элементов при температуре, значительно превышающей рабочую. При более низкой рабочей температуре скорость диффузии понижается на несколько порядков и полученные контакты могут сохранять свои свойства в течение всего срока эксплуатации. Наиболее надежные соединения получаются при предварительном нанесении материала коммутирующего элемента на поверхности ветвей термоэлементов.

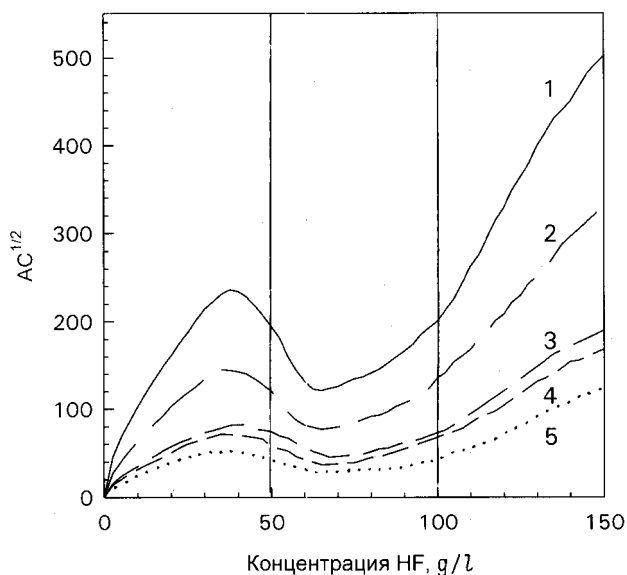
Наиболее подходящим коммутационным материалом для ВСМ и  $\text{CoSi}$  является никель. Кроме того, он, подобно моносилциду кобальта, одновременно может служить второй (пассивной) ветвью термогенераторов на базе ВСМ [4]. Никель позволяет коммутировать ветви генераторов вплоть до  $600^\circ\text{C}$ . При высоких температурах он легко диффундирует в ВСМ [5] и может обеспечить надежное соединение. Однако высокий коэффициент диффузии никеля в ВСМ может привести к образованию избыточного толстого переходного слоя за счет приконтактного легирования. Такое легирование приводит обычно к увеличению сопротивления переходного слоя [6], что, в свою очередь, приводит к уменьшению КПД термоэлемента. Поэтому при коммутации никелем на высокотемпературных спаях генераторов необходимо при-

менять антидиффузионные прослойки. В качестве антидиффузионной прослойки можно использовать хром [7] или железо.

В настоящее время в полупроводниковом приборостроении используются различные способы нанесения металлических покрытий. Наиболее распространенными являются вакуумное напыление, совместное прессование, химическое и электрохимическое нанесение металла.

Прогрессивным способом является электрохимическое выращивание металлических покрытий. Электрохимический метод позволяет совместить в одном технологическом цикле как предварительную обработку поверхности полупроводника (травление), так и осаждение металлического покрытия. Это позволяет уменьшить толщину переходного слоя и, следовательно, снизить сопротивление границы металл–полупроводник. Кроме того, в отличие от других методов он позволяет работать с широким набором материалов (направленно кристаллизованные монокристаллы, текстурированные и плавные образцы) и быстро наращивать толстые (до  $200\ \mu\text{m}$ ) металлические покрытия, пригодные для термодиффузионной сварки с внешними токоподводами. Для получения наиболее высококачественных слоев необходимо, чтобы электролит совмещал свойства полирующего травителя и состава осаждения металлических слоев.

При разработке электролитов была использована разработанная авторами методика определения базового состава электролита по поглощению им света на заданной длине волны. В основе всех разработанных электролитов лежит состав, содержащий водорастворимую соль переходного металла и фтористоводородную кислоту. Для анализа связи оптических свойств раствора с содержанием в нем HF были построены графики зависимости отношения пропускания водного раствора HF заданной концентрации к пропусканию раствора соли с той же концентрацией фтористоводородной кислоты (относительное поглощение  $A$ ) при заданной длине волны ( $\lambda = 0.86\ \mu\text{m}$ ) от концентрации HF ( $C$ );  $A = f(C)$ . Экспериментально показано, что в интервале концентраций HF 50–100 ml/l для всех растворов наблюдается минимум относительного поглощения. Рассмотрение полученных зависимостей в координатах  $AC^{0.5} = f(C)$  (см. рисунок) и сопоставление их со свойствами получаемых слоев позволило выявить критерий применимости и работоспособности рассматриваемых составов. Растворы применимы в области концентраций вблизи минимума относительного поглощения, если величина  $AC^{1/2}$  не превышает 1.5–1.6 минимального значения этой величины.



Зависимость величины  $AC^{1/2}$  от концентрации фтористоводородной кислоты для ряда растворов сульфатных солей переходных металлов: 1 — FeSO<sub>4</sub> (200 г/л), 2 — NiSO<sub>4</sub> (400 г/л), 3 — NiSO<sub>4</sub> (200 г/л), 4 — CoSO<sub>4</sub> (300 г/л), 5 — CoSO<sub>4</sub> (200 г/л).

Найденная область концентраций HF является общей для всех рассмотренных растворов и может быть использована как "исходный" состав при разработке электролитов, совмещающих свойства полирующего травителя и состава для осаждения металлических слоев (Fe, Ni, Co, Cr) на силициды переходных металлов, кремний и карбид кремния.

Удельное электрическое сопротивление переходной области металл-полупроводник измерялось микрозондовым методом и не превышает  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Полученные контакты являются омическими, что позволило использовать их не только при разработке и изготовлении термогенераторов, но и при исследовании физических свойств термоэлектрических материалов. При термоциклировании в интервале температур 300–1000 К покрытия выдержали 100 циклов без заметного изменения свойств.

Зависимость интегральной термоэдс от температуры горячего спая

Температура горячего спая, К	Интегральная термоэдс, V
400	0.1
600	0.25
700	0.35
800	0.45
850	0.55
920	0.6

При испытании на механический отрыв покрытия отделяются вместе с материалом полупроводника.

На основе разработанных термоэлектрических материалов и методов получения коммутационных и антидиффузионных слоев разработано семейство термоэлементов и термоэлектрических генераторов широкого применения, в основе которых лежит термоэлектрический модуль — батарея из десяти элементов. Материалом  $p$ -ветви выбран ВСМ, а  $n$ -ветви никель. Оптимальное соотношение сечений ВСМ и никеля равно 50, поэтому  $n$ -ветвь может быть изготовлена из никелевой ленты, которая одновременно является коммутационным элементом. Для обеспечения низкоомного и надежного электрического соединения на контактные площадки  $p$ -ветви наносился антидиффузионный слой хрома и коммутационный слой никеля. Соединение всех элементов в батарею осуществлялось методом диффузионной сварки в вакууме в одном процессе. На модулях измерялась интегральная термоэдс в зависимости от температуры горячего спая при условиях, близких к рабочим (см. таблицу). Все модули имели идентичные свойства. Кроме того, был испытан макетный образец термогенератора, состоящего из пяти модулей, соединенных последовательно. Такой генератор обеспечивал получение расчетных мощностей и рабочего напряжения, которые составили 1 W и 1.5 V.

Таким образом, в результате работы показана принципиальная возможность промышленного выпуска бытовых термоэлектрогенераторов, материалами для которых служат силициды переходных металлов.

## Список литературы

- [1] *Зайцев В.К., Федоров М.И.* // ФТП. 1995. Т. 29. В. 5. С. 946–959.
- [2] *Fedorov M.I., Gurieva E.A., Prokof'eva L.V., Zaitsev V.K.* // Proc. of the XIV Int. Conf. on Thermoelectrics. St. Petersburg, 1995. P. 254–258.
- [3] *Fedorov M.I., Engalychev A.E., Zaitsev V.K., Kaliazin A.E., Solomkin F.Yu.* // Proc. of the XIII International Conference on Thermoelectric Energy Conversion. USA, Kansas–City, 1994. P. 324–327.
- [4] *Fedorov M.I., Zaitsev V.K.* Semimetals as materials for thermoelectric generators, CRC Handbook of Thermoelectrics N.Y. / Ed. D.M. Rowe. N.Y., 1995, P. 299–309.
- [5] *Петрова Л.И., Дудкин Л.Д., Хломов В.С.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. В. 9. С. 1216–1220.
- [6] *Драбкин И.А.* // Термоэлектрики и их применение. СПб., 1997. С. 132–135.
- [7] *Петрова Л.И., Дудкин Л.Д., Хломов В.С., Федоров М.И., Зайцев В.К., Соломкин Ф.Ю.* // Термоэлектрики и их применение. СПб., 1997. С. 102–105.