

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Новиков С.В.¹, Парпаров Е.З.¹, Федоров М.И.^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

²НИУ ИТМО,

Санкт Петербург, Россия

E-mail: S.Novikov@mail.ioffe.ru

В настоящее время наиболее стабильными и надежными среднетемпературными термоэлементами для интервала 420-720 К являются соединения на основе PbTe и GeTe [1].

Космическое применение накладывает особые требования на надежность каждого конструктивного элемента термоэлектрического генератора. Особо необходимо выделить проблему стабильности ветвей отдельного термоэлемента, которая включает в себя стабильность материала, теплового и электрического контакта. Проблема контактов является одной из самых сложных, поскольку для ее решения необходимо принять во внимание: химические реакции внутри ветвей, химическое взаимодействие ветвей с материалом припоя, термическое расширение ветвей и припоя, температуры плавления, механическую прочность. В конечном счете, именно контакты определяют возможность применения данных материалов, и во многом их эффективность.

Данная работа посвящена исследованию стабильности электрических контактов термоэлемента на основе n-PbTe и p-GeTe, а также изучению процессов взаимодействия материала припоя с материалом ветвей при температуре 720 К.

В ходе многочасовых испытаний было обнаружено, что применяемый припой не взаимодействует с материалом n-PbTe, а при взаимодействии с p-GeTe образуется переходной слой. Образование данного слоя связано как с химической реакцией между ветвью и припоем, так и с диффузией припоя вглубь ветви. Локальный рентгенодифракционный анализ показал, что материал p-GeTe растворяет припой, образуя свои твердые растворы сложного и непостоянного состава вдоль всей зоны диффузии.

Испытания термоэлементов в течение 10000 часов позволили получить зависимости толщины диффузионного слоя от времени отжига Рис.1.

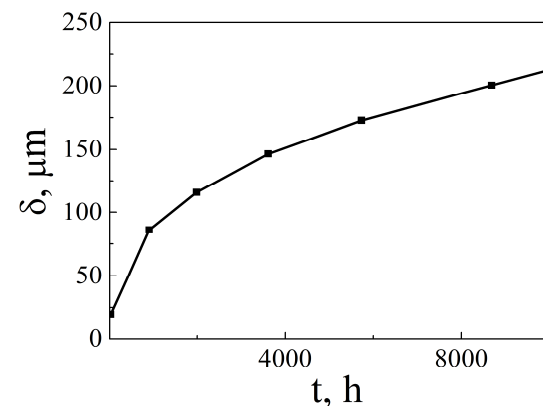


Рис.1. Зависимость толщины диффузионного слоя на границе припоя и ветви (p-GeTe) от времени отжига при температуре 720К.

Как следует из теории диффузии, толщина проникновения припоя в p-ветвь должна быть пропорциональна корню из времени. Однако если построить семейство кривых $\delta \propto \sqrt{at}$, то можно увидеть, что экспериментальные кривые отклоняются от параболического закона. Таким образом, получается, что слои растут медленнее, чем следует из теории диффузии Рис.2.

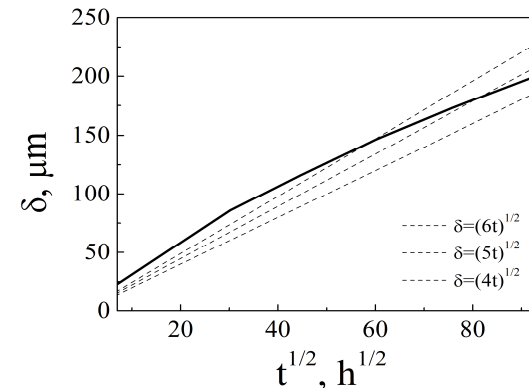


Рис.2. Зависимость толщины диффузионного слоя на границе припоя и ветви (p-GeTe) от времени отжига в степени 1/2 при температуре 720К.

Если с помощью ближайших экспериментальных кривых $\delta \propto \sqrt{0.5t}$ и $\delta \propto \sqrt{5t}$, рассчитать толщины интерметаллического соединения и максимальную глубину диффузии в р-ветвь, можно оценить, что через 50000 часов толщина переходного диффузионного слоя составит 150 мкм.

Результаты локального рентгеноспектрального анализа позволили получить распределение припоя по глубине р-ветви $C(x)$. Из уравнения Фика (1) можно определить коэффициент диффузии припоя в р-ветвь при температуре 720К.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где D - коэффициент диффузии, x - координата, t - время. Уравнение (1) справедливо для случая, когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации. Для расчетов мы использовали решение уравнения Фика для случая диффузии из тонкого поверхностного слоя в полубесконечное пространство (2).

$$\begin{aligned} C(0, t) &= C_0, \\ C(x, 0) &= 0, \\ C(x, t) &= C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \right), \end{aligned} \quad (2)$$

Таким образом, коэффициент диффузии составил $3.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$.

Для оценки влияния припоя на термоэлектрические свойства термоэлементов были приготовлены ряд сплавов с различными составами, близкими к составам переходного диффузионного слоя между коммутационной пластиной и припоем. Измерение удельного сопротивления и термоэдс этих сплавов (табл. 1) показали, что они обладают термоэлектрическими свойствами, не оказывающими серьезного влияния на общие характеристики термоэлемента.

Надежность контактов определяется не только процессами диффузии и взаимодействием припоя с ветвями термоэлемента, но и стабильностью электрического контакта. Именно поэтому были произведены измерения сопротивления вдоль образцов в самом начале испытания, после 1584, 3240 и 6000 часов, Рис.3. Как показывают результаты, электрические контакты остаются стабильными, переходные сопротивления отсутствуют.

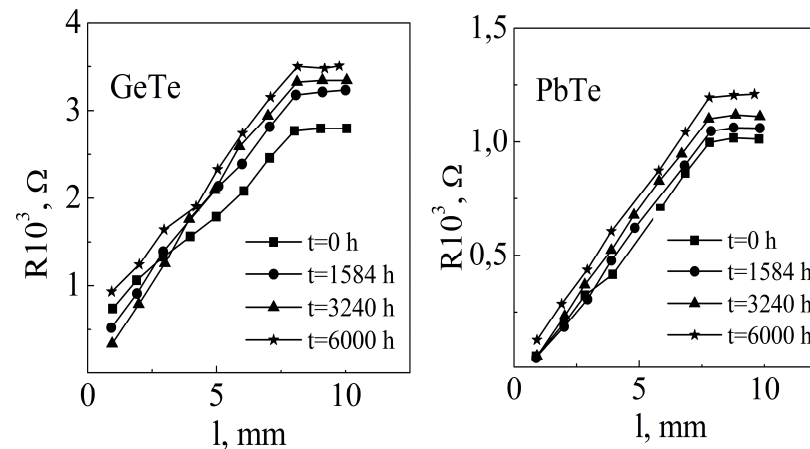


Рис.3. Сопротивление вдоль термоэлектрических ветвей р-GeTe и n-PbTe в ходе многочасовых испытаний.

Таблица 1. Электрические свойства некоторых сплавов.

Состав, %	$\sigma, \Omega^{-1} \text{ м}^{-1}$	$S, \text{ мкВ/К}$
18.67 Fe, 81.33 Sb	2760	29
31.46 Fe, 68.54 Sb	945	-1.2
46 Fe, 11 Sb, 43 Ge	3430	2.7
46 Fe, 47 Sb, 5 Ge, 2 Te	2910	-8.6

ЛИТЕРАТУРА

1. S. V. Novikov, E. Z. Parparov, M. I. Fedorov. Reliable Thermoelectric Generators for Space Missions Proceedings of the 11th European Conference on Thermoelectrics. 2014, pp.109-116.