

Д. т. н. А. А. АЩЕУЛОВ, к. ф.-м. н. О. Н. МАНИК

Украина, г. Черновцы, Институт термоэлектричества,
ЧНУ им. Юрия Федьковича
E-mail: photon@argocom.cv.ua

Дата поступления в редакцию
12.04 2005 г.

Оппонент д. ф.-м. н. З. Д. КОВАЛЮК
(ЧФ Ин-та проблем материаловедения, г. Черновцы)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОУПРУГИХ СВОЙСТВ ВЕТВЕЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ПЕЛЬТЬЕ

Для повышения механической прочности ТЭМ необходима тщательная ориентация образцов, учет угловых зависимостей модуля Юнга и температурного коэффициента расширения.

В реальных условиях многообразия тепловых режимов эксплуатации термоэлектрические модули (ТЭМ) находятся под воздействием различных статических и динамических механических напряжений. В некоторых случаях это приводит к механическому разрушению электрического и теплового контактов. Поэтому важными являются вопросы предварительной оценки механической прочности ТЭМ, а также анализ причин возможных отказов.

Вместе с тем теоретические методы и модели [1—7], применяемые для решения этой задачи, несовершенны и только частично отражают рассматриваемую проблему. Так, используемые для оценки механических напряжений численные значения модуля Юнга и температурного коэффициента расширения лишь «усредненно» характеризуют применяемые материалы, поскольку для анизотропных термоэлектрических материалов зависимость этих величин от выбранного направления в кристалле носит сложный характер [8, 9].

В связи с этим целью настоящей работы является исследование экстремальных упругих напряжений ветвей ТЭМ на основе материалов различной симметрии с учетом функциональной зависимости модуля Юнга и коэффициента теплового расширения от рассматриваемого направления в кристалле.

В отличие от известных методик определения механической прочности [3, 4, 7], базирующихся на основах строительной механики, в настоящей работе эта задача решается методами микроскопической теории механических и тепловых свойств кристаллов [10] с учетом конструктивно-технологических решений [1], направленных на повышение надежных характеристик приборов.

Оценка влияния механических напряжений, возникающих в ветвях ТЭМ под действием градиента температуры, проводилась для трех возможных вариантов соединения длин ветвей и толщин слоев припоя [2—4], а именно:

а) длина ветви и толщина слоев припоя по торцам ветвей соответствует номинальным значениям;

б) длина ветви находится на верхнем пределе допуска, а слой припоя — на нижнем пределе;

в) длина ветви находится на нижнем пределе допуска, а слой припоя — на верхнем пределе.

Исходя из выражений для температурных деформаций с учетом уравнений совместности в пределах закона Гука, были получены формулы для расчетов напряжений ветвей ТЭМ. Например, в случае ветви варианта а) при двухстороннем заземлении грани ТЭМ указанные выражения имеют вид [3, с. 58]

$$\Sigma_a = \frac{(T_2 - T_1)(2\alpha_{np}l_{np}^0 + \alpha_T l_T^0)}{\frac{2l_{np}^0}{E_{np}} + \frac{l_T^0}{E_T}}, \quad (1)$$

где T_1, T_2 — соответственно начальная и рабочая температура ТЭМ;

α_{np}, α_T — температурные коэффициенты линейного расширения припоя и материала ТЭМ;

l_T^0, l_{np}^0 — длины ветвей и толщина слоя припоя;

E_T, E_{np} — модули Юнга материалов ветви и припоя.

Аналогично записываются выражения для напряжений Σ_b, Σ_c в случаях вариантов б) и в) соединения длин ветвей и толщин слоев припоя.

Для ТЭМ с односторонним заземлением (например, его горячей грани) эксплуатационные механические напряжения ветвей для последовательно чередующихся вариантов а) и б) в пределах каскада определяются выражением [2]

$$\Sigma_{a-b} = (T_2 - T_1) \left[\frac{2\alpha_{np}l_{np}^0 + \alpha_T l_T^0}{\frac{2l_{np}^0}{E_{np}} + \frac{l_T^0}{E_T}} - \frac{2\alpha_{np}l_{np}^{\min} + \alpha_T l_T^{\max}}{\frac{2l_{np}^{\min}}{E_{np}} + \frac{l_T^{\max}}{E_T}} \right]. \quad (2)$$

Аналогично представляются выражения для механических напряжений $\Sigma_{a-c}, \Sigma_{b-c}$.

С помощью выражений типа (1) и (2) проводится оценка эксплуатационных напряжений ТЭМ. При этом следует отметить, что такая оценка приемлема, когда α_T и E_T , входящие в (1) и (2), являются постоянными величинами, как это и предполагалось в [1—7]. Однако поскольку для ТЭМ используют в основном анизотропные полупроводниковые материалы, то для них α_T и E_T не являются постоянными величинами, а зависят от рассматриваемого направления в кристалле.

Если к кристаллу приложено произвольное однородное напряжение (t_{kj}), то для возникающей однородной деформации каждая ее компонента r_{ij} линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений, т. е.

$$r_{ij} = s_{ijkl} t_{kl} \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой закон Гука в обобщенной форме, где s_{ijkl} — коэффициенты упругой податливости кристалла. Этот закон может быть также записан в виде

$$t_{ij} = c_{ijkl} r_{kl} \quad (4)$$

где c_{ijkl} — коэффициенты упругой жесткости кристалла.

Коэффициенты s_{ijkl} и c_{ijkl} образуют тензоры четвертого ранга. Каждый коэффициент s_{ijkl} (c_{ijkl}) имеет определенный смысл и численную величину для данной системы координат, связанной с кристаллом. Модуль Юнга E , характеризующий упругие свойства среды по какому-либо направлению, определяется отношением механического напряжения по этому направлению к величине деформации в этом же направлении и является величиной, обратной величине упругой податливости кристалла s_{ijkl} .

Для всех кристаллографических классов величина модуля Юнга характеризуется указательной поверхностью, наглядно демонстрирующей изменение модуля Юнга в зависимости от направления в кристалле. Зная симметрию кристалла и коэффициенты упругой податливости s_{ijkl} или коэффициенты упругой жесткости c_{ijkl} , можно найти направления, отвечающие экстремальным значениям модуля Юнга, и провести оценку предельных напряжений по формулам (1) и (2). Однако при этом следует заметить, что фигурирующий в формулах (1) и (2) температурный коэффициент расширения в кристаллах является тензорной величиной. Поэтому для интересующего нас экстремального значения модуля Юнга численные значения температурного коэффициента расширения для соответствующего направления необходимо рассчитывать дополнительно, с учетом особенностей его характеристической поверхности. Это позволяет корректно проводить оценку эксплуатационных напряжений ТЭМ на основе кристаллов различной симметрии.

В данной работе такая оценка была проведена для термоэлектрических материалов, широко используемых в приборостроении и относящихся к разным типам кристаллической решетки — кубической (PbTe), тригональной (Bi_2Te_3) и ромбической (CdSb). При восстановлении характеристических поверхностей модуля Юнга для этих соединений ис-

пользовались экспериментальные значения коэффициентов упругой жесткости c_{ijkl} из [8, 9, 11], а коэффициенты линейного расширения α_j — из [8; 12, с. 126]. Величины c_{ijkl} даны в единицах 10^{11} дин/см² при $T=293$ К в обозначениях Фойгта, α_j — в единицах 10^{-6} К⁻¹ и приведены в табл. 1.

С помощью общих соотношений, приведенных в [13, с. 82], были получены выражения для расчетов характеристических поверхностей модуля Юнга E . Исследуя их на экстремум, получаем выражения для направлений θ , соответствующих экстремальным значениям модуля Юнга. (Подробное исследование сечений характеристических поверхностей модуля Юнга рассматриваемых кристаллов главными кристаллографическими плоскостями приведено в [8, 9].)

Зная экстремальные численные значения модуля Юнга можно провести оценку предельных напряжений для PbTe по формулам (1) и (2). Что касается Bi_2Te_3 и CdSb, то коэффициент теплового расширения α для них не является изотропным, а его характеристическая поверхность в общем случае является трехосным эллипсоидом. Поэтому для интересующего нас экстремального направления модуля Юнга необходимо дополнительно рассчитывать численное значение коэффициента теплового расширения α . Для этого необходимо найти длину радиус-вектора в заданном направлении, который задается параметрически системой уравнений [14, с. 56] через полуоси эллипсоида в соответствующем сечении, и угол φ , задающий экстремальное направление модуля Юнга в соответствующем сечении характеристической поверхности. Наличие этой информации позволяет проводить оценку экстремальных эксплуатационных напряжений ТЭМ.

Для указанных расчетов численные значения коэффициентов упругой жесткости c_{ij} и температурного расширения α_j взяты из табл. 1, а значения физико-химических параметров используемых материалов и геометрические размеры веток и слоев при этом выбирались следующими:

$$\alpha_{np} = 24,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}; E_{np} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ МПа};$$

$$l_{np}^0 = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}; l_{np}^{\max} = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}; l_{np}^{\min} = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ м};$$

$$l_T^0 = 14 \cdot 10^{-4} \text{ м}; l_T^{\max} = 14,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}; l_T^{\min} = 13,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

Разность температур между начальной и рабочей принималась равной $T_2 - T_1 = 30$ К.

Результаты расчетов экстремальных значений модулей Юнга и соответствующих этим направлениям значений температурного коэффициента расширения и предельных напряжений в ветвях ТЭМ с односторонним Σ_{i-j} и двухсторонним Σ_i заземлением приведены в табл. 2.

Таблица 1

Материал	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	c_{23}	c_{14}	α_1	α_2	α_3
PbTe	10,15	—	—	1,02	—	—	0,79	—	—	—	19,8	—	—
Bi_2Te_3	6,897	—	4,768	2,738	—	2,335	—	2,704	—	1,325	22,2	12,9	12,9
CdSb	7,97	9,50	8,40	1,26	2,98	1,88	1,38	1,09	1,91	—	21,5	2,60	7,40

Таблица 2

Материал	$E_T^{(\bar{n})}$ (МПа)	$\alpha_T^{(\bar{n})}$ ($10^{-6}K^{-1}$)	\sum_a (МПа)	\sum_b (МПа)	\sum_c (МПа)	\sum_{a-b} (МПа)	\sum_{b-c} (МПа)	\sum_{a-c} (МПа)
PbTe	$E_T^{max}=10,15$	$\alpha_T=19,8$	40,934	55,0185	37,76	-14,0848	22,2585	8,1737
	$E_T^{min}=3,35$	$\alpha_T=19,8$	18,07	19,5	16,864	-1,429	2,635	1,206
Bi ₂ Te ₃	$E_T^{max}=6,85$	$\alpha_T=22,2$	34,983	42,99	29,545	-8,007	13,445	5,438
	$E_T^{min}=2,335$	$\alpha_T=12,9$	9,02	9,027	9,00616	-0,007	0,0208	0,0138
CdSb	(100) $E_{Tmin}^{\theta=48^{\circ}32'}=4,1$	$\alpha_T=5,8043$	7,4832	7,2165	7,6964	0,2662	-0,4799	-0,2132
	(100) $E_{Tmax}^{[010]}=10$	$\alpha_T=2,6$	8,2075	7,9104	8,3809	0,2971	-0,4697	-0,1726
	(010) $E_{Tmin}^{\theta=39^{\circ}24'}=7,1$	$\alpha_T=17,27$	28,5	34,7196	24,3294	-6,2196	10,39	4,1706
	(010) $E_{Tmax}^{[001]}=8,3$	$\alpha_T=7,40$	17,6092	15,2738	13,7982	-2,3354	3,811	1,4756
	(001) $E_{Tmin}^{\theta=51^{\circ}9'}=5,4$	$\alpha_T=13,817$	19,1016	21,6097	17,2527	-2,5081	4,357	1,8489
	(001) $E_{Tmax}^{[100]}=9$	$\alpha_T=21,5$	40,9017	53,5263	33,1948	-12,6246	20,33	7,7069

Анализ полученных результатов показал, что невзирая на кубическую симметрию анизотропия упругости PbTe выражается более резко, чем в кристаллах тригональной (Bi₂Te₃) и ромбической (CdSb) сингонии. Согласно [9] это может быть обусловлено наличием четко выраженной ковалентной связи в PbTe. Характерным для PbTe было также и то, что максимальные значения модуль Юнга принимает в направлениях [100], [010] и [001], а минимальные, соответственно, в [110], [101] и [011]. Это приводит к тому, что погрешность термопреобразователей на основе PbTe, обусловленная неточностью кристаллографической ориентации, резко возрастает и достигает примерно 6,7% при погрешности ориентации на 1°. Эта погрешность значительно превышает аналогичную погрешность для таких низкосимметричных кристаллов как CdSb и ZnSb.

Таким образом, при изготовлении термопреобразователей на основе PbTe необходимо особо тщательно учитывать точность ориентации и обработки этих материалов для получения минимальных разбросов выходных параметров преобразователей. Причиной этого, как следует из приведенных в табл. 1 данных, является широкий диапазон разброса предельных напряжений — как в случаях одностороннего, так и двухстороннего заземления ТЭМ.

Для тригональных кристаллов наблюдается поперечная изотропия температурного коэффициента расширения α_T в плоскости, перпендикулярной направлению тригональной оси. Анализ результатов исследований для ветвей на основе таких кристаллов по-

казал, что в этом случае наблюдается сложная зависимость предельных механических напряжений от кристаллографической ориентации. При этом в отдельных направлениях наблюдалось даже изменение знака предельных механических напряжений, что свидетельствует о наличии в рассматриваемом диапазоне таких направлений, для которых суммарное действие напряжений приводит к эффекту, аналогичному случаю, когда температурный коэффициент расширения равен нулю. Подобная ситуация наблюдалась для кальцита [10] и известна как конус нулевого расширения.

Следует отметить, что с понижением симметрии отношение максимального значения модуля Юнга к минимальному уменьшается, а значения предельных механических напряжений для E_T^{min} резко уменьшаются.

В табл. 2 приведены результаты исследований предельных механических напряжений в кристаллах CdSb в плоскостях (100), (010) и (001). В плоскости (100) минимум модуля Юнга наблюдается при $\theta=48^{\circ}32'$ и составляет $E_{Tmin}=4,1$ МПа. Соответствующее этому направлению значение температурного коэффициента расширения составило $\alpha=5,8043 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Здесь же приведены соответствующие этому случаю результаты расчетов предельных напряжений. Аналогичные расчеты проводились и для максимального значения модуля в этом сечении, а также и для двух остальных сечений в плоскостях (010) и (001).

Анализ полученных результатов показал, что при экстремальных направлениях в плоскостях (100) и (001) наблюдается резкий минимум модуля Юнга.

Принимая во внимание угловую зависимость тензора термического расширения, необходимо быть осторожным при использовании монокристаллов с указанной ориентацией в термоэлектрических приборах.

Таким образом, для повышения механической прочности ТЭМ необходима особо тщательная ориентация образцов, а также учет угловых зависимостей модуля Юнга и температурного коэффициента расширения.

Выводы

1. Установлена корреляция анизотропии термоупругих свойств с предельными механическими напряжениями термоэлектрических модулей и характером химической связи при анизотропии структуры в кристаллах кубической, тригональной и ромбической кристаллической решетки.

2. Суммарное действие модуля Юнга и температурного коэффициента расширения эквивалентно действию «эффективного тензора» предельных упругих напряжений со сложной угловой зависимостью от рассматриваемого направления в кристаллах.

3. В ТЭМ на основе рассмотренных в работе кристаллов существуют направления, для которых «эффективный» температурный коэффициент расширения равен нулю, что может быть использовано при конструировании приборов.

4. В кристаллах различной симметрии (даже кубических) погрешность, обусловленная кристаллографической разориентацией на 1°, может достигать 6,7%.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ащеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Романюк И. С. Технология изготовления термоэлектрических модулей Пельтье повышенной надежности // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2004.— № 4.— С. 57—60.

2. Ащеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Романюк И. С. Механическая прочность ветвей ТЭМ Пельтье при их односторонней фиксации / Тез. докл. 18-го междунар. НТС по фотоэлектричеству и ПНВ.— Москва, НПО «Орион».— 2004.— С. 116—117.

3. Asheulov A. A., Romanyuk I. S., Shaiko-Shaikovsky A. G. Procedure for assessment as strength parameters of multi-stage thermoelectric coolers // J. of Thermoelectricity.— 1999.— N 4.— P. 57—62.

4. Шайко-Шайковский А. Г., Ащеулов А. А. Конструктивно-технологические пути повышения надежности термоэлектрической батареи // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2000.— № 5—6.— С. 8—10.

5. Ащеулов А. А., Романюк И. С., Добровольский Ю. Г. та ін. ТЕМ Пельтье підвищеної надійності // ФХТТ.— 2002.— № 2.— С. 57—77.

6. Шайко И. Л., Беликов А. Б., Казанская Л. Л. и др. Погрешность термопреобразователей на анизотропных термоэлементах, обусловленная неточностью кристаллографической ориентации // Измерительная техника.— 1976.— № 7.— С. 61—64.

7. Shaiko-Shaikovsky A. G. Methods for calculation of strength parameters of multi-stage thermoelectric coolers // J. of Thermoelectricity.— 1998.— N 4.— P. 90—97.

8. Анагичук Л. И., Михальченко В. П. Про анізотропію термодинамічних властивостей монокристалів CdSb // Термоелектрика.— 2001.— № 4.— С. 30—41.

9. Анагичук Л. И., Лусте О. Я., Михальченко В. П. Об анизотропии упругих свойств термоэлектрических материалов // Термоэлектричество.— 2003.— № 3.— С. 32—37.

10. Най Дж. Физические свойства кристаллов.— М.: Мир, 1967.

11. Балазюк В. Н., Грицюк Б. М., Драпак Л. С. та ін. Анізотропія пружності і мікротвердості монокристалів твердих розчинів системи CdS—ZnSb // Наук. вісник Чернівецького університету.— 2001.— Вип. 112. Фізика.— С. 71—74.

12. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел.— М.: Наука, 1974.

13. Сиротин Ю. И., Шаскольная М. П. Основы кристаллофизики.— М.: Наука, 1979.

14. Александров П. С. Лекции по аналитической геометрии.— М.: Наука, 1968.

в портфеле редакции **в портфеле редакции** **в портфеле редакции** **в портфеле редакции**

- Способ электродугового восстановления кремния. (Украина, г. Херсон)
- Интегральные схемы самосканируемых линейных фотоприемников для малогабаритных формирователей рентгеновских изображений в интроскопии и томографии. (Украина, г. Киев)
- Аналитические электронные весы с цифроаналоговым каналом компенсации. (Украина, г. Донецк)
- Особенности применения трендовых статистик при обработке данных в системах технической диагностики. (Украина, г. Одесса)
- Исследование анизотропных оптикотермоэлементов в случае различных оптических и тепловых режимов. (Украина, г. Черновцы)
- Применение наноструктурированных пленок AlN и ZnO в электронной технике. (Россия, г. Москва)
- Исследование фотоэлектрических свойств двухбарьерного Au-nSi-Al и модифицированного Au-nSi диодов с перекрытием металла. (Узбекистан, г. Ташкент)
- Контакт металл—полупроводник A_3V_5 . (Грузия, г. Тбилиси)
- Организация и синтез кодеков в системах автоматизированной обработки данных. (Россия, г. С.-Петербург)
- Электрические свойства барьера Шоттки Pt-n-GaAs и Pt-p-GaAs. (Туркменистан, г. Ашхабад)
- Выращивание и оптическая однородность монокристаллов ниобата лития. (Украина, г. Львов)
- ГИС управления мощными высоковольтными МОП-инверторами с отсутствием тиристорного эффекта. (Украина, г. Винница)
- Особенности построения систем охранной сигнализации с использованием электромагнитного потока СВЧ-сигнала и фазообразующая среда. (Украина, г. Киев, Харьков)
- Нейросетевая аппроксимация термометрической характеристики диодного сенсора. (Украина, г. Киев)
- Оптимизация фотоэлектрических параметров InSe-гетероструктур гамма-облучением. (Украина, г. Черновцы)

в портфеле редакции **в портфеле редакции** **в портфеле редакции** **в портфеле редакции**

