

На правах рукописи

УДК 621.793

ШУПЕНЕВ Александр Евгеньевич



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Специальность 05.02.07 – Технология и оборудование механической и
физико-технической обработки

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана.

Научный руководитель:

Григорьянц Александр Григорьевич
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Новодворский Олег Алексеевич
доктор физико-математических наук,
Институт проблем лазерных и информационных
технологий РАН, старший научный сотрудник

Коновалов Павел Игоревич
кандидат технических наук,
Всероссийский научно-исследовательский институт
автоматики им. Н.Л. Духова, начальник
научно-производственного отдела

Ведущая организация:

ФГУП «ВНИИОФИ», г. Москва

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.06 при Московском государственном техническом университете имени Н. Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1.

Телефон для справок: +7 (499) 267-09-63.

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью организации, просим направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана, на сайте www.bmstu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.141.06,
доктор технических наук, доцент



В.П. Михайлов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Развитие многих отраслей техники тесно связано с поиском и внедрением более эффективных материалов. Комплекс термоэлектрических явлений был открыт в середине 19 века, но широкое практическое применение нашлось спустя более века, когда были открыты высокоэффективные полупроводниковые термоэлектрические материалы. В настоящее время термоэлектрические технологии нашли свое практическое применение в различных направлениях, главным образом в генерации электрической энергии, принудительном температурном воздействии и чувствительных элементах. Традиционно в приведенных областях используются объемные термоэлектрические материалы, получаемые из кристаллических слитков сложной стехиометрии механическими методами, обладающие высоким уровнем термоэлектрических свойств.

В настоящее время имеется значительный интерес к термоэлектрическим материалам в виде тонких (менее 1 мкм) пленок, которые применяются в чувствительных элементах радиационного типа, а также имеется ряд перспективных новых направлений, таких как создание гибких и вибрационно стойких термоэлектрических генераторов, микрокалориметрии в экспресс биолaborаториях, высоколокализованных систем охлаждения и др.

Для создания термоэлектрической пленки толщиной менее 1 мкм требуется применение вакуумных технологий нанесения материала. В комнатном диапазоне температур наиболее используемым материалом являются многокомпонентные твердые растворы на основе теллурида висмута с легирующими компонентами по причине наибольшей эффективности термоэлектрического преобразования. Использование вакуумных методов нанесения таких материалов затруднено из-за сложности обеспечения стехиометрического состава конденсированного материала в виде тонкой пленки на некоторой площади. По этой причине на сегодняшний день зачастую в промышленности применяются менее эффективные однокомпонентные термоэлектрические материалы.

Одним из современных методов нанесения материалов в виде тонких пленок сложной стехиометрии является метод импульсного лазерного осаждения. Данный метод использовался при напылении рентгеновских зеркал в работах Салащенко Н.Н. и Гапонова С.В., сверхпроводников на основе $YBaCuO$ и на сегодняшний день используется при решении разнообразных исследовательских задач, в том числе таких сложных и передовых как создание топологических изоляторов.

В настоящей работе ставится задача исследования возможности создания высокоэффективных термоэлектрических материалов в виде тонких пленок, обладающих достаточным уровнем однородности свойств на заданной площади, с помощью метода импульсного лазерного осаждения с целью улучшения характеристик приемников излучения, а также создания технологического задела для дальнейшего развития перспективных направлений использования высокоэффективных термоэлектрических материалов в виде тонких пленок.

Целью работы является разработка технологического процесса получения пленок $p\text{-(Bi,Te)Sb}$ и $n\text{-(Bi,Te)Se}$, на полиимидном материале методом импульсного лазерного осаждения.

Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

1. Анализ мирового опыта получения и использования термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута в виде тонких пленок, формулирование требований к получаемым пленкам и выбор технологии получения пленок.
2. Разработать и экспериментально проверить математическую модель процессов, связанных с формированием высокоэффективных термоэлектрических пленок, определяющую взаимосвязь морфологических характеристик получаемых пленок и условий роста.
3. Создать лабораторный комплекс для локального измерения удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека.
4. Изготовить образцы пленок $p\text{-(Bi,Te)Sb}$ и $n\text{-(Bi,Te)Se}$ на полиимидных подложках и исследовать влияние условий роста этих пленок на их термоэлектрические свойства.
5. Анализ перспектив и возможностей практической реализации термоэлектрических пленок, изготовленных на основе разработанного технологического процесса.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработана математическая расчетная модель, позволяющая определить профиль термоэлектрического материала в диапазоне толщин от 10 до 1000 нм, получаемого методом импульсного лазерного осаждения, с учетом вращения подложки, параметра внесоосности и закона движения точки лазерной обработки.
2. Получена экспериментальная зависимость коэффициентов Зеебека и удельного электрического сопротивления трехкомпонентных термоэлектрических материалов на основе $p\text{-(Bi,Te)Sb}$ и $n\text{-(Bi,Te)Se}$, формируемых на полиимидном основании в виде тонких пленок методом

импульсного лазерного осаждения от температуры роста, дистанции разлета продуктов лазерной абляции и давления окружающей среды. Согласно данной зависимости, в области температур от 250 до 400 °С и при давлении от 0.1 до 1.0 торр достигается максимальный уровень термоэлектрических свойств получаемого материала.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Разработаны измерительный стенд и необходимые методики для локального и единовременного определения величины коэффициента Зеебека и удельного электрического сопротивления наноразмерных термоэлектрических пленок, сформированных на гибкой подложке.

2. Определены наиболее эффективные сочетания технологических параметров процесса импульсного лазерного осаждения, позволяющие получать субмикронные термоэлектрические пленки трехкомпонентных термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута на полиимидном материале со значениями коэффициента Зеебека до 200 мкВ/К.

3. Разработаны и испытаны серии макетных образцов приемников излучения с коэффициентом преобразования, превышающим 0.75 В/Вт за счет использования в своей основе высокоэффективных термоэлектрических материалов в виде тонких пленок.

Методы исследования. Поставленные задачи решались с использованием теоретических и экспериментальных методов исследования. Расчеты профиля осаждаемого материала и тепло-физическая модель приемников излучения проводились с использованием стандартного продукта MATHCAD 14. Образцы термоэлектрических материалов в виде тонких пленок создавались на модуле PLD комплекса Нанофаб-100. Измерения профиля пленки проводились на высокоточном профилометре KLA-Tencor P-17. Изменение массы мишени и образцов проводилось с использованием весов Cubis. При испытаниях макетных серий приемников излучения использован образцовый приёмник типа ПОИ-1 №11 с конусным приемным элементом.

Достоверность проведенных исследований обеспечивается использованием современного технологического лазерного оборудования, известных и широко используемых методик определения термоэлектрических параметров, статистической обработкой результатов измерений и соответствием требованиям ГОСТ при проведении испытаний макетных образцов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на международной научно-технической конференции

«Научные принципы и подходы, методы и технологии, системный анализ и статистическая обработка данных о создании, диагностике, модернизации композиционных материалов и покрытий с нанодобавками, работающих в условиях динамического и высокоэнергетического нагружения». Москва, 2013; международной научно-технической конференции «Лазеры и лазерно-информационные технологии: Фундаментальные проблемы и применения». Шатура (МО), 2014; всероссийской научно-технической конференции «Будущее машиностроения России». Москва, 2012, 2013.

Публикации. Основное содержание и результаты диссертационной работы изложены в 4-х статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 4-х патентах на изобретение № 2516632, № 2657283, № 2601209, № 2632729, 2-х патентах на полезную модель № 153533, № 167784 и 2-х отчетов по НИР, проводимых за счет поддержки Фонда Содействия Инновациям.

Диссертация состоит из списка основных условных сокращений и обозначений, введения, четырех глав, общих выводов, заключения, списка литературы из 120 наименований и приложения. Работа содержит 131 страницу машинописного текста, в том числе 27 таблиц и 41 рисунок.

В введении обоснована актуальность темы, указаны цель работы, научная новизна, практическая ценность работы, сведения об апробации работы и публикациях. Актуальность выбранной темы связана с необходимостью выпуска современных отечественных средств измерения и малогабаритных источников тока, а также развитием ряда новых направлений в приборостроении, базирующихся на использовании комплекса термоэлектрических явлений. В связи с ней остро стоит проблема разработки отечественного технологического процесса получения термоэлектрических материалов в виде тонких пленок, обладающих высоким уровнем термоэлектрических свойств.

В первой главе проведен литературный обзор, посвященный актуальности использования высокоэффективных термоэлектрических материалов в виде тонких пленок в микроэлектронике. Актуальными являются следующие направления: широкодиапазонные приемники излучения, малоградиентные термоэлектрические генераторы, экспресс биолaborатории, использующие микрокалориметрические измерения, высоколокализованные системы термостабилизации и охлаждения.

Для обеспечения высокого уровня термоэлектрического преобразования основным вопросом является необходимость получения тонких (менее 1 мкм) термоэлектрических пленок p- и n- типов

проводимости сложного химического состава. В диапазоне температур до 300 градусов Цельсия наиболее используемым материалом являются многокомпонентные твердые растворы на основе теллурида висмута с легирующими компонентами по причине наибольшей эффективности термоэлектрического преобразования.

Проведенный анализ существующих методов создания тонких пленок, в том числе термоэлектрических, показал перспективность применения метода импульсного лазерного осаждения, отличительной чертой которого является возможность обеспечения формирования пленок сложной стехиометрии малой толщины в широком диапазоне условий роста.

Мировой опыт показывает принципиальную возможность получения высокоэффективных термоэлектрических материалов методом ИЛО на кристаллических подложках, однако не исследован вопрос возможности использования гибких подложек на основе ароматических полиимидов. Проведенный анализ особенностей импульсного лазерного осаждения материалов показал, что конгруэнтность переноса материала зависит от таких особенностей лазерной обработки как: плотность энергии обработки, длительность импульсов и их скважность. В работах С.И. Анисимова 2002, R.K. Singh 1990 показано, что однородность разлета атомов многокомпонентного абляционного факела увеличивается с ростом его температуры и достигает высоких значений при температурах более 3000 К.

На основании проведённого литературного обзора были сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описано используемое технологическое оборудование для лазерного нанесения термоэлектрического материала в вакууме, используемые методики и конструкция лабораторного стенда для локального измерения термоэлектрических параметров.

В качестве исходных выбраны термоэлектрические материалы производства ООО «Термоинтех» со следующими характеристиками:

Таблица 1.

Свойства использованных термоэлектрических материалов

	Материал n-типа	Материал p-типа
Коэффициент Зеебека, мкВ/°С	190 .. 210	200 .. 210
Электропроводность, Ом ⁻¹ см ⁻¹	800 .. 1100	900 .. 1200
Теплопроводность, Вт/(м· °С)	Менее 1.45	Менее 1.40
Максимальная добротность, °С ⁻¹	Не менее 2.8·10 ⁻³	Не менее 3.2·10 ⁻³

В качестве подложек в работе использовалась полиимидная пленка марки ПМ-А, изготовленная в соответствии с ТУ 6-19-121-85.

Для измерения термоэлектрических параметров создаваемых пленок разработан лабораторный измерительный стенд. С учетом специфики тонкопленочного исполнения термоэлектрического материала выбрана схема (см. Рис.1), в которой используется точечный контакт двух зондов с поверхностью пленки. Таким образом, зная температуры T_1 и T_2 и измерив напряжение U , коэффициент Зеебека можно определить следующим образом:

$$\alpha = \frac{T_2 - T_1}{U} \quad (1)$$

Используемые термоэлектрические материалы обладают сравнительно низким электрическим сопротивлением. При малых электрических сопротивлениях (менее 100 Ом) широко используемый двухзондовый метод не применим вследствие больших контактных электрических сопротивлений.

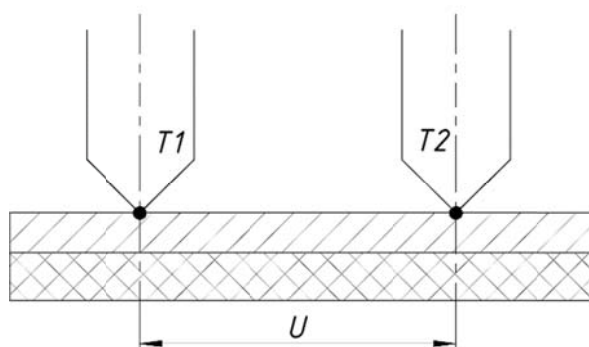


Рис. 1. Схема измерения коэффициента Зеебека

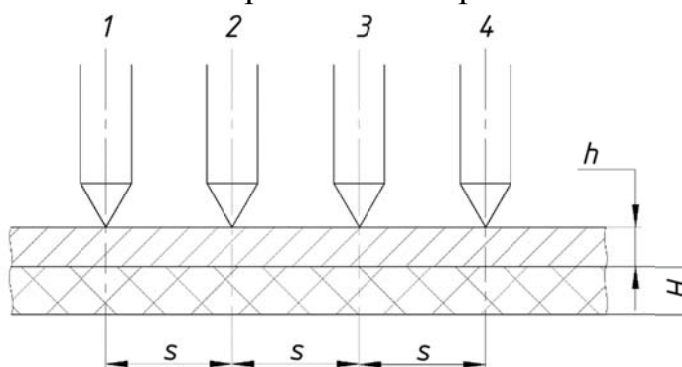


Рис. 2. Схема измерения удельного электрического сопротивления

Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления известен как «метод Кельвина» и широко используется в настоящее время. Основное достоинство метода в том, что используемая схема, показанная на Рис. 2, позволяет избежать влияния контактных электрических сопротивлений.

Суть метода заключается в следующем. Зонды 1,2,3,4 расположены на одинаковом расстоянии S друг от друга и прижимаются к поверхности измеряемой пленки. Зонды 1 и 4 подключены к источнику постоянного тока известной величины I . Зонды 2 и 3 измеряют величину падения напряжения U на участке S . Благодаря тому, что функции токоподвода и измерения разделены между двумя группами зондов, контактные электрические сопротивления не вносят погрешности в процесс измерения.

Тогда удельное электрическое сопротивление ρ пленки толщиной h можно определить следующим образом, описанным в работе Р.Б. Бурлакова:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot h \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что для определения удельного электрического сопротивления в исследуемой области требуется знать толщину пленки. С учетом того, что измерение нанометровых толщин пленок на гибком основании представляет собой трудно реализуемую задачу, необходимым является создание предсказательной расчетной модели профиля толщины осаждаемого материала.

В третьей главе представлена расчетная модель профиля толщины термоэлектрического материала и результаты её экспериментальной проверки методами гравиметрии и профилометрии. Представлены результаты экспериментального получения образцов термоэлектрических материалов р- и n- типов проводимости.

Рассмотрим внеосевую схему импульсного лазерного осаждения (ИЛО), используемую в данной работе:

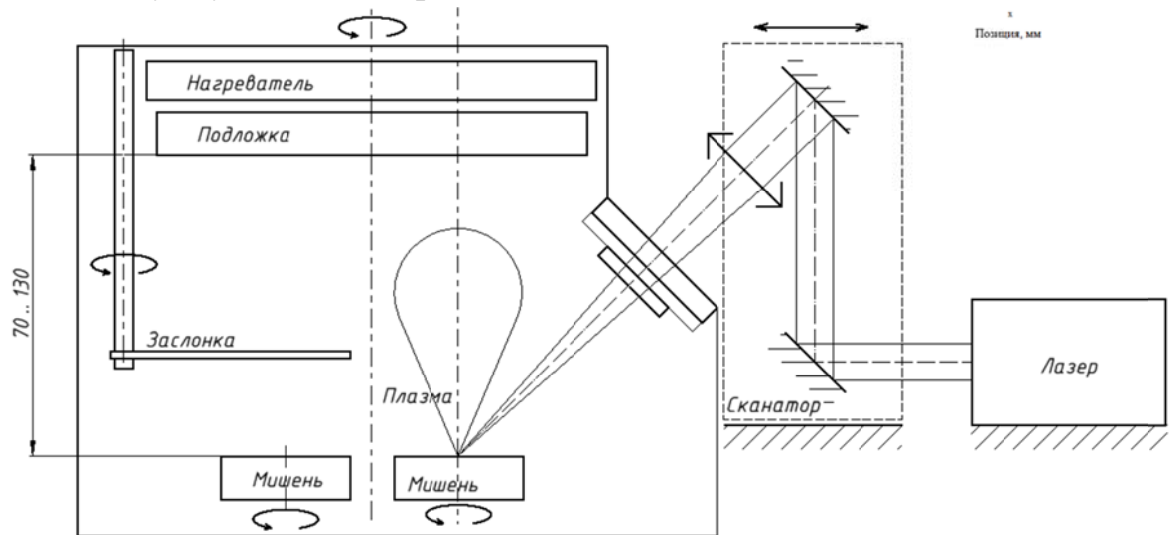


Рис. 3.

Схема процесса импульсного лазерного осаждения

Поскольку распределение толщины ожидается осесимметричным вследствие вращения подложки, пусть $f(R)$ – искомая функция распределения толщины пленки по площади подложки, диаметром R .

В стационарной модели распределение толщины пленки над точкой лазерной обработки по поверхности подложки, удаленной от поверхности мишени на расстояние H описывается выражением, полученным работами С.И. Анисимова из газодинамических соотношений для облака продуктов лазерной абляции:

$$h(x, y) = h_0 \left(\cos^m \arctg\left(\frac{x}{H}\right) \right) \left(\cos^n \arctg\left(\frac{y}{H}\right) \right) \quad (3)$$

где h_0 – максимальная толщина пленки, n, m – коэффициенты разлета плазмы в ортогональных плоскостях xOy и yOz , H – расстояние между мишенью и подложкой.

В условиях внеосевой схемы на используемом модуле ИЛО с целью обеспечения равномерности выработки материала вращающейся мишени скорость движения сканатора задается следующим образом:

$$v(x_1) = \begin{cases} \frac{v_{max} r_{max}}{C_1(x_1 - x_0)} ; x_1 \in (x_0 \dots x_1 - r_{cr1}) \\ \frac{v_{max} r_{max}}{C_2(x_1 - x_0)} ; x_1 \in (x_0 \dots x_1 + r_{cr2}) \\ v_{max} ; x_1 \in [x_1 - r_{cr1} \dots x_1 + r_{cr2}] \end{cases} \quad (4)$$

где v_{max} – максимальная скорость сканатора, v_{min} – минимальная скорость сканатора, x_{max} – верхний предел сканирования, x_0 – центр сканирования, x_{min} – нижний предел сканирования, C_1 – нижний коэффициент, C_2 – верхний коэффициент.

Для проверки экспериментальной модели профиля толщины пленки была проведена серия экспериментов, в рамках которой на пластины из монокристаллического кремния диаметром 100 мм наносился термоэлектрический материал методом ИЛО. Выбор материала подложки связан в первую очередь с требованиями метода высокоточной профилометрии к качеству поверхности образца. Построение профиля толщины пленки проводилось методом «ступеньки» в условиях «чистой комнаты» на оборудовании KLA-Tencor P17. Измерения толщины пленки проводились с объемом выборки 25 и 30 измерений соответственно по осям x и y и представлены на Рис. 4.

Измерение профиля толщины пленки в статическом случае показало ожидаемый эллиптический вид распределения толщины по причине физических особенностей разлета продуктов абляции при обработке лазерным пучком прямоугольной формы.

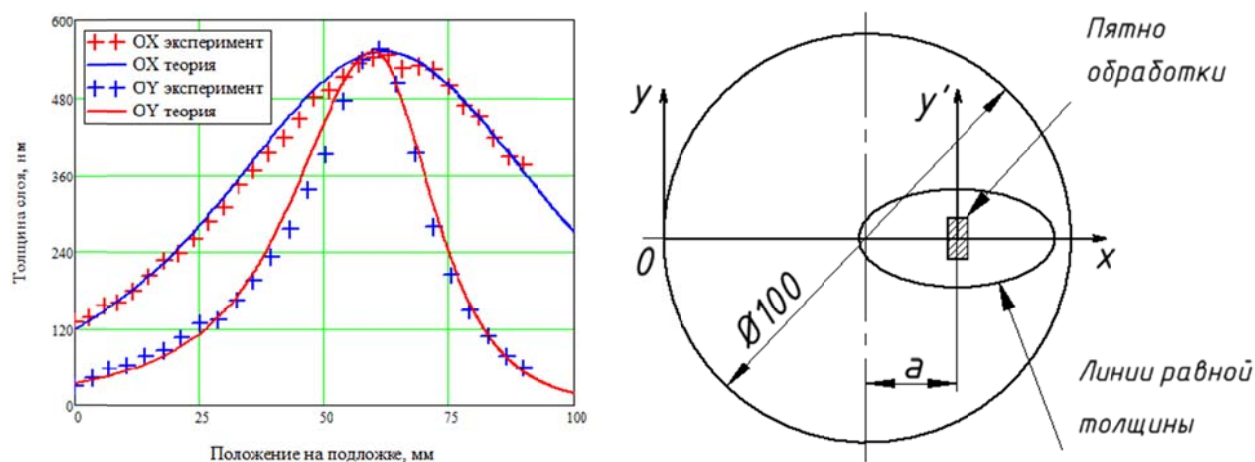


Рис. 4.

Результаты и схема измерений профиля толщины пленки

Измеренные методом «ступеньки» экспериментальные профили толщин хорошо согласуются ($R^2=0.996$) с расчетной моделью. Проведена дополнительная независимая проверка адекватности и достоверности расчетной модели с использованием гравиметрического метода. Для этого измерялись массы мишени и подложки до и после проведения лазерной обработки и проводилось сравнение коэффициента использования материала с предсказанным по расчетной модели.

С использованием полученной модели профиля толщины пленки далее проводилось исследование влияния технологических параметров на термоэлектрические свойства пленок.

Выбор плотности энергии лазерной обработки проводился расчетным способом на основе критериев обеспечения конгруэнтного переноса материала и коэффициента реиспарения менее 0.3. Для оценки температуры при лазерной обработке решалось следующее дифференциальное уравнение теплопроводности:

$$A \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} + I(t, x) \quad (5)$$

A – коэффициент, описывающий затраты на плавление и испарение материала, λ – коэффициент теплопроводности, $I(t, x)$ – функция источника энергии лазерного импульса.

Коэффициент поглощения энергии лазерного излучения образующейся плазмой можно выразить следующим образом:

$$\alpha_P = 3.69 \cdot 10^8 \left(\frac{Z^3 \cdot n_i^3}{T^{0.5} \cdot v^3} \right) \left(1 - \exp\left(\frac{-hv}{kT}\right) \right) \quad (6)$$

Z , n , T – средний заряд, ионная плотность, температура плазмы, h , k , v – постоянные Планка, Больцмана и частота излучения.

Тогда энергию обработки поверхности с учетом плазменного экранирования можно выразить следующим образом:

$$P = P_0(e^{-\alpha_P \cdot x}) \quad (7)$$

P – доза облучения материала мишени, x – размер плазмы в направлении перпендикулярном мишени, P_0 – мощность лазерного излучения.

В работах J. Schou показано, что при высоких температурах плазмы атомы, имеющие большие энергии разлета, начинают выбивать атомы с поверхности сформированной пленки. Интенсивность распыления зависит от физических свойств сформированной пленки и используемой подложки – от когезионной и атомной тормозящей сил. Интенсивность распыления можно оценить следующим выражением:

$$Y = \alpha \left(\frac{dE}{dx} \right)_n U_0^{-1} \quad (8)$$

Y – интенсивность распыления, соотношение выбитых атомов к количеству поступивших, $\alpha \sim 0.2$ для тяжелых элементов, dE/dx – атомная тормозящая сила (SRIM), U_0 – когезионная сила.

По результатам расчета, область благоприятных условий роста многокомпонентного материала, находится в диапазоне плотностей энергии обработки от 0.5 Дж/см² до 2.0 Дж/см², что соответствует большинству имеющихся литературных сведений. Поэтому, в настоящем исследовании при проведении экспериментов значение плотности энергии обработки составляло 1.0 Дж/см².

Для определения влияния технологических параметров на термоэлектрические свойства пленок проведена серия экспериментов с использованием методики адаптивного планирования многофакторного эксперимента. В качестве факторов выбраны: P – давление, T – температура, H – расстояние. В качестве отклика: α – коэффициент Зеебека, ρ – удельное электрическое сопротивление, PF – электрический фактор мощности.

В качестве подложек использованы полиимидные пленки ПМ-А толщиной 100 мкм диаметром 100 мм. Основная выборка составила 40 образцов пленок типа $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ и 50 образцов пленок $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$.

Проведенный регрессионный анализ результатов показал, что для пленок обоих типов проводимости наблюдается наличие двух пиков, соответствующих максимальному уровню термоэлектрических свойств, в области температур осаждения 250 - 400 градусов Цельсия при давлении 0.4 – 0.8 торр (Рис.6, Рис.7).

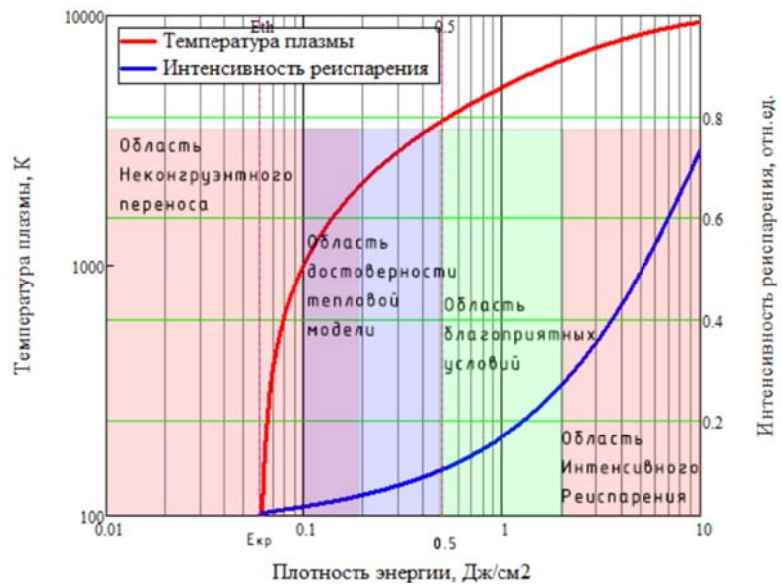


Рис. 5.

Характерные области
энергии лазерной обработки

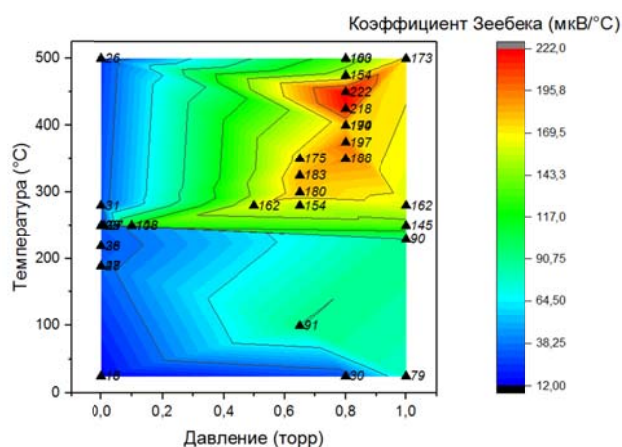


Рис. 6.

Результаты измерений
коэффициента Зеебека пленок n-типа

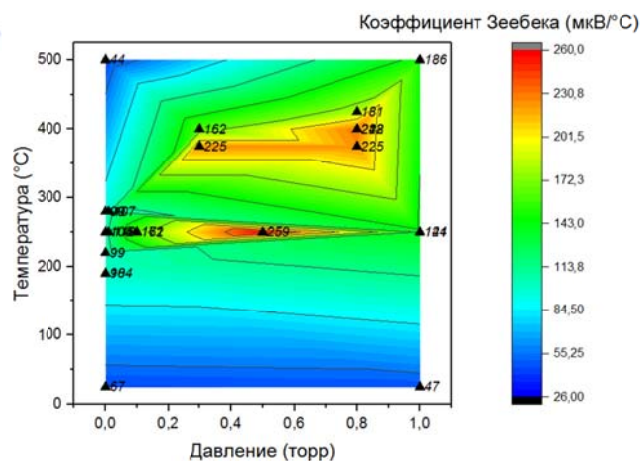


Рис. 7.

Результаты измерений
коэффициента Зеебека пленок p-типа

Как видно из Рис. 6 и Рис. 7, влияние технологических параметров на термоэлектрические свойства пленок носит сложный нелинейный характер с наличием локальных минимумов в области оптимальных режимов обработки, что предположительно обусловлено структурными изменениями осаждаемого многокомпонентного материала на основе теллурида висмута.

В критических областях, а также в зонах максимальных значений отклика проведены дополнительные серии экспериментов, наилучшие значения которых приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Оценка эффективности полученных в ходе настоящего исследования
пленок

Материал	Подложка	Удельное электрическое сопротивление, $10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	Коэффициент Зеебека, $10^{-6} \text{ В}\cdot\text{К}^{-1}$	Электрический фактор мощности, $10^{-4} \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-2}\cdot\text{м}^{-1}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	Полиимид	50 ± 10	180 ± 10	6.5
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	Полиимид	72 ± 12	210 ± 10	6.1

Таким образом, экспериментально установлена возможность получения наноразмерных пленок на полиимидном основании, обладающих коэффициентом Зеебека более 180 мкВ/К и удельным электрическим сопротивлением менее 100 мкОм·м. Достигнутые значения термоэлектрических величин существенно больше, чем у традиционно используемых чистых материалов, что делает исследуемый технологический процесс получения термоэлектрических материалов в виде пленок методом

импульсного лазерного осаждения перспективным для дальнейшего использования при создании термоэлектрических микрогенераторов и приемников излучения.

В четвертой главе представлен проектный расчет характеристик приемников излучения на основе пленочных термоэлементов термоэлектрического типа, а также варианты их конструктивного оформления. Приведены методики и результаты испытаний созданных серий макетных приемников излучения.

Расчетная схема приемника излучения состоит из диска, расположенного на массивном теплоотводе с отверстием диаметром d_2 . Излучение воспринимается поглощающей площадкой диаметром d_1 . Термоэлектрический материал воспринимает температурный градиент ΔT .

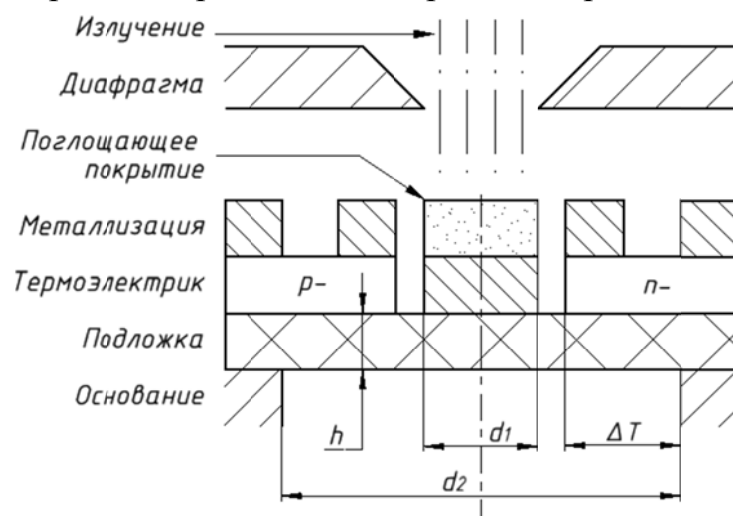


Рис. 8.

Расчетная схема и топология приемника излучения

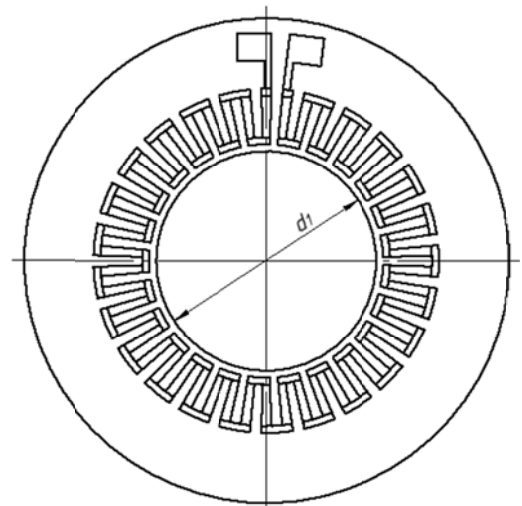


Рис. 9.

Расположение термоэлементов приемника излучения дискового типа

Коэффициент преобразования связан с теплофизическими особенностями конструкции следующим образом:

$$K_{\Pi} = \frac{\alpha \cdot N}{Q_{\Sigma}} \quad (9)$$

N -число термопар, α – термоЭДС, Q_{Σ} – эквивалентная теплопроводность, определяемая следующим образом:

$$Q_{\Sigma} = Q_{\Pi} + Q_{\text{и}} + Q_{\text{к}} \quad (10)$$

Q_{Π} – теплопроводность по материалу подложки, $Q_{\text{и}}$ – тепловые потери за счет излучения, $Q_{\text{к}}$ – тепловые потери за счет конвекции.

На основе решаемой тепловой задачи проведено сравнение различных материалов подложек: монокристаллический кремний, нитрид алюминия,

диоксид кремния и полиимид. Из результатов расчета следует, что обеспечение коэффициента преобразования более 0.5 В/Вт возможно только при использовании полиимидного материала.

Главным требованием при разработке конструкций являлась необходимость обеспечения теплового контакта между холодными спаями и массивным основанием, а также мембранного исполнения центральной части приемников. Для этого, подложка с термоэлементами устанавливается с использованием кремнийорганического термоинтерфейса на дисковое основание, имеющее отверстие диаметром, соответствующим расположению холодных спаев.

Для обеспечения высокой селективности поглощения в конструкциях приемников предусмотрены диафрагмы. Для снижения темновых шумов, возникающих в результате тепловых флуктуаций, обусловленных конвективным теплообменом, чувствительные элементы размещены в металлическом корпусе, имеющем массивный теплосток.

Топология термоэлектрических и коммутационных участков создавалась на экспериментальном участке импульсного лазерного осаждения комплекса Нанофаб-100 методом масочного нанесения материала.

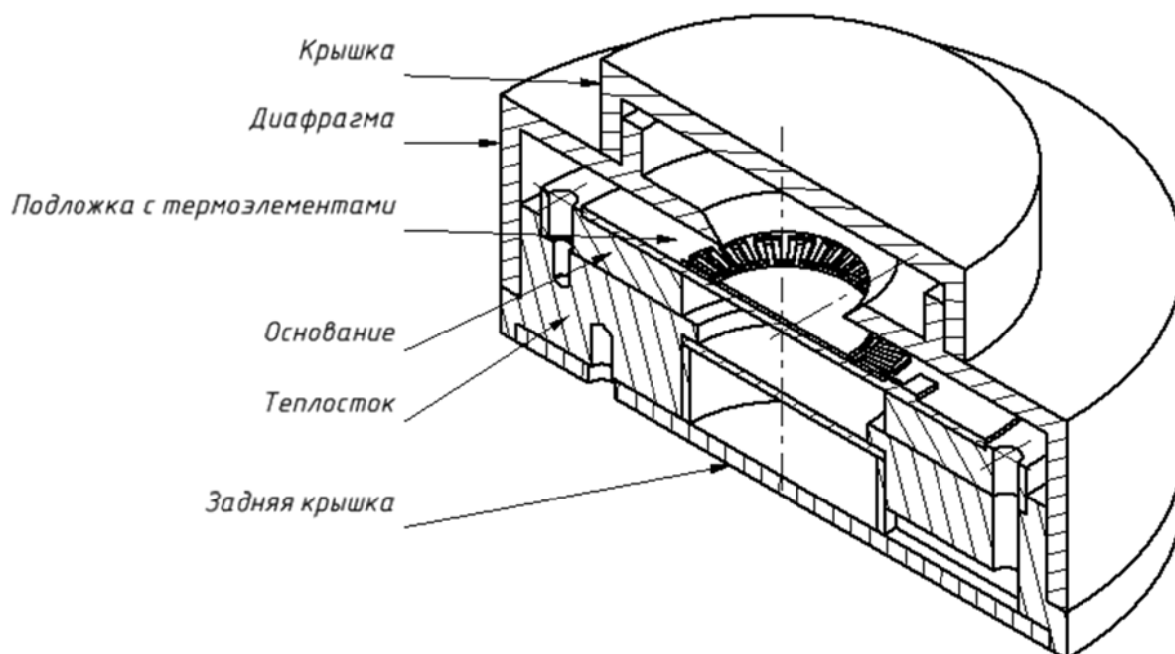


Рис. 10.

Конструкция дискового приемника излучения

Измерения коэффициента преобразования и постоянной времени приемников излучения проводились в соответствии с методическими указаниями РД 50-557-85 «Государственная система обеспечения единства измерений. Термоэлементы радиационные напыленные типа РТН. Методика поверки». Освещённость измерялась образцовым приёмником типа ПОИ-1

№11 2003 года с конусным приёмным элементом. Данный приёмник имеет обмотку нагревателя, позволяющую производить калибровку с помощью электрической мощности. Конструкция приёмника обеспечивает высокую эквивалентность замещения оптической мощности электрической (не хуже 1%). Перед проведением измерений, изделия выдерживались в течение получаса для обеспечения температурной равномерности.

К основным характеристикам рассматриваемых приемников излучения относятся коэффициент преобразования K_p , время выхода на уровень сигнала 99% и постоянная времени τ , соответствующая тепловой инерционности изделия.

В основную выборку макетных образцов вошли следующие варианты исполнения: Серия №1, №2 – одноэлементные модули, Серия №3 – приемник из 20 термоэлементов прямоугольной схемы исполнения, Серия №4 – приемник из 50 термоэлементов дисковой схемы исполнения.

Таблица 3.

Результаты испытаний приемников излучения

	К _п , В/Вт		t ₉₉ , с		τ, с	
	Изм.	Расч.	Изм.	Расч.	Изм.	Расч.
Серия №1	0.75±0.01	0.70±0.14	13±1.0	14±0.6		3±0.1
Серия №2	0.63±0.06	0.97±0.26	6±0.5	10±0.6		2.2±0.1
Серия №3	0.59±0.06	0.63±0.13		18±0.8		
Серия №4	1.10±0.08	1.10±0.28	17±1.0	24±1.01	3.7	5.3±0.1

Полученные значения показывают достоверность проектного расчета и проведенных ранее измерений термоэлектрических параметров пленок, а также перспективность использования разработанного технологического процесса создания приемников излучения с использованием высокоэффективных термоэлектрических материалов, получаемых методом импульсного лазерного осаждения.

Полученные результаты (серия №4 в Таблице 3) соответствуют высокому мировому уровню технических характеристик приемников излучения. Совместно с ФГУП ВНИИОФИ и ИВТ РАН были проведены измерения ряда характеристик разработанных макетных образцов приемников излучения дискового типа.

Полученные в ходе настоящего исследования научные, технологические и опытно-конструкторские наработки переданы во ФГУП ВНИИОФИ с целью совместной организации серийного производства универсальной линейки радиационных приемников термоэлектрического типа, предназначенных для проведения измерений параметров различного лазерного излучения и излучения абсолютно черного тела.

Основные выводы по работе

1. Разработан технологический процесс импульсного лазерного осаждения, обеспечивающий получение высокоэффективных термоэлектрических материалов на основе $p\text{-(Bi,Te)Sb}$ и $n\text{-(Bi,Te)Se}$ в виде пленок толщиной от 100 до 1000 нм на гибкой подложке из полиимидного материала толщиной 100 мкм:
 - а. Установлено, что при плотности энергии лазерной обработки 1.2 Дж/см^2 , частоте следования импульсов 15 Гц, температуре роста 400°C , давлении 0.8 торр и расстоянии между мишенью и подложкой 110 мм пленки $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ обладают фактором мощности в $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{м}^{-1}$ и коэффициентом Зеебека 210 мкВ/К.
 - б. Установлено, что при плотности энергии лазерной обработки 1.2 Дж/см^2 , частоте следования импульсов 15 Гц, температуре роста 350°C , давлении 0.65 торр и расстоянии между мишенью и подложкой 110 мм пленки $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ обладают фактором мощности в $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{м}^{-1}$ и коэффициентом Зеебека 180 мкВ/К.
2. Разработана математическая расчетная модель, позволяющая определить профиль толщины термоэлектрического материала, получаемого методом импульсного лазерного осаждения, с учетом вращения подложки, параметра внесоосности и закона движения точки лазерной обработки. Достоверность расчетной модели проверена экспериментально методами высокоточной профилометрии и гравиметрии.
3. Разработана конструкция измерительного стенда, использующего четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления тонких пленок и двухзондовый метод измерения коэффициента Зеебека. Конструкция измерительной головки защищена патентом на полезную модель №167784.
4. Проведен проектный расчет приемников излучения, показавший целесообразность использования высокоэффективных термоэлектрических материалов и полиимидного основания при создании приемников излучения, ориентированных на измерения характеристик параметров излучения в диапазоне от 1 мкВт до 1 Вт.
5. Разработан технологический процесс создания радиационных термоэлементов с использованием высокоэффективных термоэлектрических материалов $p\text{-(Bi,Te)Sb}$ и $n\text{-(Bi,Te)Se}$ методом импульсного лазерного осаждения с использованием масок.
6. Разработана, согласована и передана во ФГУП ВНИИОФИ конструкция дискового приемника, работающего в диапазоне мощностей от 30 мкВт до 1 Вт для организации серийного производства.

Материалы диссертации изложены в следующих основных работах:

1. Анализ поверхности тонких пленок Bi_2Te_3 осажденных методом импульсной лазерной абляции /А.Е. Шупенев [и др.]. // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. Эл. № ФС77-30569. 2011. №10. С.28. (0,25 п.л. / 0,05 п.л.).
2. Григорьянц А.Г., Мисюров А.И., Шупенев А.Е. Особенности формирования субмикронных пленок теллурида висмута методом импульсного лазерного осаждения // Инженерный журнал: наука и инновации. Эл. № ФС77-53688. 2012. №6(6). С.12. (0,25 п.л. / 0,15 п.л.).
3. Григорьянц А.Г., Шупенев А.Е. Современные подходы повышения эффективности термоэлектрических устройств // Научные технологии в машиностроении. Эл. № ФС77-53688. 2014. №3(33). С.3-6. (0,25 п.л./0,20 п.л.)
4. Дубровин Г.Н., Герасимова Е.С., Шупенев А.Е. расчет тонкопленочного термоэлектрического модуля, изготавливаемого методом импульсного лазерного осаждения // Инженерный журнал: наука и инновации. Эл. № ФС77-53688. 2015. №12(48). С.4. (0,14 п.л. / 0,05 п.л.).
5. Способ создания гибкого термоэлектрического модуля: Пат.2601209 РФ / А.Г. Григорьянц, А.Е. Шупенев, Л.С. Ремез, И.В. Куликов заявл.17.11.2014; опубл.27.10.2016. Бюлл. № 30. (0,33 п.л. / 0,20 п.л.).
6. Способ получения алмазоподобных покрытий комбинированным лазерным воздействием: Пат.2516632 РФ / А.Г. Григорьянц, А.Е. Шупенев, А.И. Мисюров заявл.28.12.2012; опубл.20.05.2014. Бюлл. № 14. (0,23 п.л./0,15 п.л.).
7. Термоэлектрический генератор: Пат.153533 РФ / А.Г. Григорьянц, А.Е. Шупенев заявл.16.07.2014; опубл.27.07.2015. Бюлл. № 21. (0,16 п.л./0,08 п.л.)
8. Способ и устройство для получения углеродных нанотрубок: Пат.2657283 РФ / А.Г. Григорьянц, А.Е. Шупенев заявл.18.11.2013; опубл.10.11.2015. Бюлл. № 31. (0,33 п.л. / 0,18 п.л.).
9. Устройство для получения углеродных нанотрубок: Пат.141978 РФ / А.Г. Григорьянц, А.Е. Шупенев заявл.22.11.2013; опубл.20.06.2014. Бюлл. № 17. (0,19 п.л. / 0,09 п.л.).
10. Термоэлектрический измеритель электрических параметров термоэлектрических пленок: Пат.167784 РФ / А.Г. Григорьянц, А.Е. Шупенев заявл.23.05.2016; опубл.10.01.2017. Бюлл. № 1. (0,19 п.л. / 0,9 п.л.).
11. Способ изготовления термоэлектрического элемента для термоэлектрических устройств: Пат.2632729 РФ / А.Е. Шупенев, А.Г. Григорьянц заявл.15.12.2016; опубл.09.10.2017. Бюлл. № 28. (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).