

М.М. Кречун<sup>1,2</sup>

## Гальванічні комутації для термоелектричних модулів охолодження

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН та МОН України, 58029, Україна, м. Чернівці, вул. Науки, 1,  
e-mail: [anatysh@gmail.com](mailto:anatysh@gmail.com),

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 58012, Україна, Чернівці,  
вул. Коцюбинського, 2, e-mail: [office@chnu.edu.ua](mailto:office@chnu.edu.ua)

У роботі досліджено використання гальванічних технологій у термоелектриці. Розглянуто технологічні особливості нанесення антидифузійних покриттів на термоелектричний матеріал (ТЕМ) на основі телуриду вісмуту гальванічним способом. Визначено переваги та недоліки властивостей антидифузійних структур отриманих електрохімічним методом.

**Ключові слова:** термоелектричний матеріал, вітки термоелементів, антидифузійні шари, гальванічні комутації.

*Стаття постуила до редакції 21.02.2019; прийнята до друку 15.03.2019.*

### Вступ

Термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  р-типу і  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  n-типу провідності знайшли широке застосування при виготовленні термоелектричних перетворювачів енергії [1], особливо термоелектричних охолоджувачів та термоелектричних генераторів [2].

Останнім часом істотно зростає потреба в термоелектричних модулях охолодження з робочою температурою не менше 200 °С. Враховуючи цей аспект, актуальним на сьогодні є питання створення високопродуктивних технологій нанесення ефективних антидифузійних структур, що забезпечить надійне функціонування модулів охолодження при підвищених температурах.

Одним з важливих етапів при виготовленні термоелектричних модулів є створення надійних антидифузійних і комутаційних структур. Комутація – складний технологічний процес, який включає створення сумісних за фізико-хімічними властивостями контактних з'єднань між вітками термоелектричного матеріалу (ТЕМ) р- і n-типів при мінімумі втрат на електро- і теплопереходах, при високій стабільності, достатній механічній міцності і стійкості до теплових змін (рис. 1) [3].

Створення ефективної комутації вимагає вирішення цілого комплексу матеріалознавчих і технологічних питань. Першочерговим є вибір

матеріалів, які призначені для безпосереднього контакту з напівпровідниковими вітками. Найкращими для комутації віток є використання металів з високою тепло- і електропровідністю, наприклад міді, срібла. При використанні мідної комутації необхідно наносити на вітки ТЕМ антидифузійні шари, які сприяють зменшенню дифузії міді в термоелектричний матеріал.

Антидифузійний шар повинен бути інертним по відношенню до термоелектричного матеріалу, характеризуватися високою адгезією, не створювати додаткових механічних напруг у зоні комутації, мати низьке значення контактного опору, характеризуватися високими значеннями тепло- і електропровідності, мати значення коефіцієнту теплового розширення близьке до значення коефіцієнту теплового розширення ТЕМ.

Тому для створення контакту з мінімальним перехідним опором потрібно вибирати близькі значення між роботою виходу металу і напівпровідника. Такими металами є нікель, кобальт, залізо, а також молібден та вольфрам, оскільки вони хімічно інертні по відношенню до напівпровідникового матеріалу, мають достатньо хороші антидифузійні властивості, добре змочуються припоями, їх коефіцієнти лінійного розширення близькі до коефіцієнта лінійного розширення термоелектричного матеріалу.

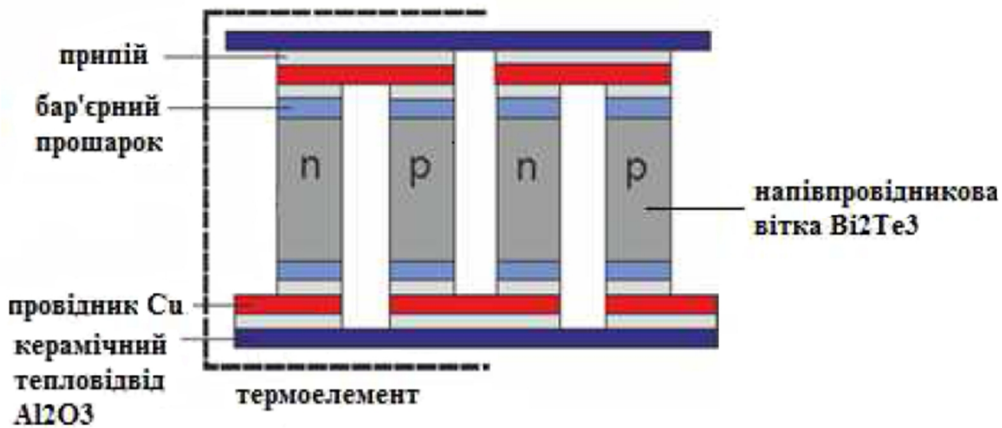


Рис. 1. Схема комутації віток термоелемента.

## I. Технологічні способи комутації віток термоелементів

Відомі різні способи створення антидифузійного бар'єру, наприклад метод паяння, спільного гарячого пресування термоелектричних віток і комутаційного матеріалу, залужування легкоплавкими припоями, хімічне осадження металів із розчинів солей, гальванічне нанесення покриттів, метод дугового напилення [4].

Метод паяння передбачає багато операцій і стадій, вимагає детального підбору флюсів, припоїв, а також повного видалення слідів флюсу після пайки. При способі залужування спостерігається різка термічна дія на термоелектричні зразки, яка погіршує їх властивості; високі теплові і електричні опори припою, проникнення агресивних флюсів у термоелемент, дифузія домішок із припоїв у напівпровідник.

Відомий спосіб комутації віток термоелементів [5], який включає наступні операції. На напівпровідникові пластини паяльником наносять шар вісмуту, на нього – шар припою типу ПОС, потім через свинцеву пластину товщиною 0,5 - 1,0 мм їх притискають до комутаційних шин. Недоліком цього способу є низька технологічність і низька якість внаслідок великої кількості ручних операцій і відносно високий перехідний опір.

Спосіб комутації термоелементів на основі силіцидів мангану і кобальту [6], який включає пайку термоелементів сріблом, відрізняється тим, що з метою збільшення надійності контакту, на поверхні силіцидів створюють антидифузійний бар'єр із твердого розчину вуглецю в силіцидах і припаюють термоелементи на повітрі із застосуванням захисних флюсів до комутаційної пластини, виготовленої із сплаву залізо-нікель-хром.

Відомі термоелементи, які містять на своїх торцевих гранях антидифузійні шари з нікелю, що наносяться методами: вакуумного напилення, електролізу або хімічного осадження з попередньою обробкою поверхні граней лазерним

випромінюванням, або обробкою термоелектричних пластини з шарами у магнітному і електричному полях у процесі їх подальшого температурного відпалу [7]. Такі шари характеризуються невеликою адгезійною міцністю на відрив, що не забезпечує необхідного рівня механічної міцності та надійності роботи термоелемента.

Поряд з цим, відомі також термоелементи, що містять вітки р- та n-типів провідності з відповідних термоелектричних матеріалів, торцеві поверхні яких через антидифузійні шари з'єднано з комутуючими шарами гальванічним методом, які розташовані на пластинах з високотеплопровідної кераміки. Такі термоелементи широко застосовуються для вирішення конкретних технічних задач і характеризуються досить високими термоелектричними параметрами, при недостатній надійності [8]. В термоелементі, який складається з електрокомутуючих шарів та віток р- та n-типів антидифузійні шари поряд з торцевими містяться також і на частині бічних поверхонь віток прилеглих по периметру до торцевих граней; між поверхнями антидифузійних та комутуючих шарів, містяться шари припою; торцеві грані віток містять пази [9].

Хімічний спосіб створення антидифузійного бар'єру супроводжується газовиділенням, яке погіршує якість контакту бар'єрного шару з напівпровідником [10]. Комутаційні шари із нікелю товщиною 0,1 - 0,2 % і захисного покриття із сплаву нікель-мідь товщиною 0,3 - 0,5 % від довжини віток наносять хімічним методом із водних розчинів, при цьому нікель і сплав нікель-мідь осаджують із лужних, аміачних розчинів при температурі 97 - 99 °С і рН 8,5 - 9,5, а процес при нікелюванні ініціюють контактом блоку з алюмінієм або металом підгрупи заліза на протязі 20 - 30 с., який розривають через 4 - 5 с. після початку процесу, фіксуючи по бурхливому виділенні бульбашок газу [11].

## II. Застосування методів гальванічної комутації для створення термоелектричних модулів охолодження

Нанесення металічних комутаційних шарів на чисту поверхню напівпровідників і виготовлення термоелементів можна здійснити електрохімічним методом [12, 13, 14]. Електролітичний метод має ряд переваг перед іншими методами: легка керованість процесом (регулювання товщини і властивостей металевого покриття шляхом зміни щільності і напрямку струму, складу і концентрації електроліту, температури) висока чистота і рівномірність покриття, хороше зчеплення, відсутність нагріву та не вимагає застосування дорогого обладнання. Метод забезпечує чітку межу метал-напівпровідник, високу електропровідність нанесених шарів металу, можливість нанесення при 20 – 60 °С металів з високою температурою плавлення. Контактний опір при використанні даного способу не перевищує  $10^{-5}$  Ом $\times$ см<sup>2</sup>.

Спосіб створення антидифузійного бар'єру на пластинах телуриду вісмуту електрохімічним осадженням металів, в тому числі і нікелю передбачає попередню обробку поверхні пластин розчинами азотної та хлоридної кислот, після чого наноситься нікель електролітичним способом [15].

Спосіб включає хімічну обробку пластин, електрохімічне травлення і електрохімічне нікелювання. Поєднання параметрів електрохімічного травлення і електролітичного осадження нікелю дозволяє на поверхні пластин створити антидифузійний бар'єр у вигляді покриття з адгезійною міцністю не менше 100 кг/см<sup>2</sup> для матеріалів р-типу провідності і до 150 кг/см<sup>2</sup> для матеріалів n-типу провідності [16].

В якості антидифузійного бар'єру запропоновано гальванічно осаджений сплав нікель-залізо-вольфрам [17], який раніше не досліджувався, відповідно не проводились виміри адгезійної міцності покриття та його антидифузійні властивості. Електроліт, крім солей нікелю, додатково містить вольфрамат натрію та сульфат заліза, що значно покращує антидифузійні властивості покриття і температуру експлуатації антидифузійного бар'єру. Застосування гальванічно осадженого сплаву нікель-залізо-вольфрам дозволяє створити на поверхні термоелектричного матеріалу антидифузійний бар'єр з адгезійною міцністю 200-215 кг/см<sup>2</sup>, що перевищує когезійну міцність самого матеріалу.

У монографії [18] детально вивчені методи одержання, механізми формування і росту, структура і властивості наноструктурних плівок гальванічно осадженого сплаву нікель-вольфрам. Методами електронної мікроскопії показано, що електролітично осаджені плівки на основі металів підгрупи заліза з добавками вольфраму мають рентгеноаморфну структуру, що відкриває нові перспективи їх використання у багатьох галузях.

Електроліт для гальванічного осадження плівок сурми характеризується тим, що для покращення структури осаду та інтенсифікації процесу осадження на поверхню термоелектричного матеріалу, до електроліту на основі калію сурм'янокислого вводиться поверхнево-активна речовина (ПАР) ОС-20. Описані властивості плівок сурми, отриманих із запропонованого електроліту, дозволяють використовувати їх для створення антидифузійного бар'єру на поверхні зразків ТЕМ р-типу [19].

Автор [20] досліджує можливість отримання антидифузійних покриттів на мідних контактних пластинах і термоелементах способом, заснованим на проведенні гетерогенної реакції в органічному розчиннику [21]. Здійснена таким способом металізація термоелементів забезпечує хороше змочування матеріалу олово-вісмутовими припоями.

Доцільним є нанесення багатошарових контактних структур на ТЕМ. Результати [22] показали, що максимальна динамічна стійкість термоелектричних приладів спостерігається у випадку, коли сплави металів підгрупи заліза з фосфором та вольфрамом з аморфною структурою використовуються як антидифузійні шари. Проводились експериментальні роботи з осадження антидифузійних шарів на зразки ТЕМ на основі телуриду вісмуту, одержаних послідовним нанесенням тонких (1,5 – 3 мкм) шарів металів (SnNi (10 мкм) | SnBi (4 мкм) – для дисків n- і р-типу, NiW (3 мкм) | SnNi (10 мкм) | SnBi (4 мкм) – для дисків n-типу; Fe (3 мкм) | NiW (3 мкм) | SnNi (10 мкм) | SnBi (4 мкм) – для дисків р-типу; |Co<sub>хім</sub> (3 мкм) | SnNi (10 мкм) | SnBi (4 мкм) – для дисків n- і р-типу;) підгрупи нікелю та їх сплавів з іншими металами. Введення вольфраму в покриття у вигляді гальванічних сплавів з різними металами дозволяє суттєво покращити антидифузійні властивості отримуваних контактних шарів.

Електроліт нікелювання для нанесення товстих нікелевих покриттів з низькими внутрішніми напруженнями, який містить в якості інгібіторної добавки сахарин може бути використаний для збільшення зносостійкості, корозійної стійкості та поліпшення механічних властивостей поверхні. Введення незначної кількості сахарину значно зменшує власні напруги розтягу, а при дотриманні певних співвідношень між густиною струму, температурою і чистотою електроліту, навіть веде до появи власних напруг стискування нікелевих шарів [23]. Пропонований електроліт забезпечує більш високу швидкість осадження, дозволяє отримати товстіші покриття (70 – 100 мкм) за відносно невеликий проміжок часу і зменшити власні внутрішні напруження нікелевих покриттів.

Багатошарова антидифузійна структура [24] виконана з трьох шарів, при цьому перший шар виконаний з наночастинок нікель-фосфор, другий шар виконаний зі сплаву нікель-вольфрам, третій шар виконаний зі сплаву нікель-олово. Перший шар нанесено з електроліту хімічного нікелювання, другий і третій – з електролітів гальванічного

нікелювання.

Наглядним є спосіб виготовлення термоелектричного елемента, що містить  $n\text{-In}_4\text{Se}_3$ , який включає формування віток з термоелектричних матеріалів  $n$ - і  $p$ -типів, нанесення на торці віток термоелектричного матеріалу антидифузійних і комутаційних структур, з'єднання віток  $n$ -типу з вітками  $p$ -типу. Формування віток з термоелектричного матеріалу  $n\text{-In}_4\text{Se}_3$ , нанесення антидифузійних і перехідних шарів здійснюється в одну стадію методом вакуумного гарячого пресування порошків відповідних матеріалів. Контактні шари на торці віток з антидифузійними шарами наносять з розчинів електролітів на основі  $\text{Ni}$  і  $\text{Cu}$  гальванічним методом. На антидифузійний шар  $\text{Fe}$  послідовно наносять проміжні шари  $\text{Ni}$  і  $\text{Cu}$  товщиною відповідно 2 – 3 мкм і 10 – 15 мкм. Ці шари наносять в спеціальній оснастці гальванічним методом з відповідних електролітів [25].

У патенті [26] запропоновано спосіб комутації термоелементів, який полягає в нанесенні на напівпровідникові пластини комутаційних шарів з нікелевим чи кобальтовим прошарком і з'єднання їх послідовно пайкою з металевими шинами. З метою підвищення технологічності зборки, напівпровідникові пластини формують в блоки, затискаючи пластини одну до іншої боковими поверхнями. Після закріплення напівпровідників в рамці і відповідної їх обробки (знежирення і травлення) наносять гальванічним способом на робочі поверхні плоского блоку шар нікелю чи еквівалентний йому шар кобальту товщиною в межах 0,1 - 1,05 % від товщини напівпровідників, шар свинцю товщиною 5 – 20 % від товщини напівпровідників, захисний шар нікелю або міді товщиною 0,25 – 1 % від товщини напівпровідників. Останній шар – олов'яно-свинцевий припій, наприклад ПОС-61, може наноситися або гальванічно, або паяльником.

Авторами [27] запропоновано спосіб отримання антидифузійного шару на мідних комутаційних пластинах, який відрізняється тим, що захисне покриття наноситься в 2 етапи з різних електролітів і має підвищену антидифузійну стійкість завдяки різниці в структурній будові кожного шару. Нижній шар являє собою сплав  $\text{Ni-P}$  товщиною 3 – 5 мкм, верхній шар являє собою покриття з  $\text{Ni}$  товщиною 40 мкм.

Апробований для комутування низькотемпературних термоелектричних матеріалів електроліт містить  $400 \text{ кг/м}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $30 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $15 \text{ кг/м}^3 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $0,03 \text{ кг/м}^3 \text{ CdSO}_4$ . Величина рН складає 3,5 - 4,0. При густині електричного струму  $j_p = 1,0 - 1,5 \text{ кА/м}^2$  осадження шару товщиною 10 мкм здійснювалося за 5 – 10 хвилин в нагрітому до  $T = 330 \text{ К}$  електроліті [28]. Свіжоосаджені шари нікелю добре змочувалися і залужувалися легкоплавкими припоями і без використання флюсів, чому сприяв адсорбований в осаді водень. Для комутуючих пайкою термоелементів цю якість гальванічних покриттів доцільно використовувати, нікелюючи і металічні комутаційні шини.

Використовується створення термоелектричних модулів [29], при виготовленні яких застосовується спрощений процес з'єднання з пластинами із тепло- електропровідного матеріалу проміжних елементів, попередньо з'єднаних з термоелектричними елементами. В якості вказаного з'єднувального матеріалу може бути використаний припій. Таке виготовлення модуля дозволяє виготовляти модулі в умовах масового виробництва із застосуванням звичайних матеріалів. Також як з'єднувальний матеріал може бути використаний гальванічно осаджений метал. Між пластиною і напівпровідниковим термоелектричним елементом нанесений шар із нікелю, який перешкоджає дифузії міді в термоелектричний матеріал.

Відомий спосіб виготовлення напівпровідникових віток для термоелектричного модуля і термоелектричний модуль [30]. Спосіб включає виготовлення стержнів із термоелектричного матеріалу методом гарячої екструзії. Після чого проводять підготовку бокової поверхні стержнів. Потім на бокову поверхню наносять методом катодного або анодного електроосадження лакофарбову водну композицію з фторкаучуком з отриманням захисного полімерного покриття [31]. Стержні розрізують для отримання напівпровідникових віток заданої довжини. На торцеві поверхні отриманих віток наносять антидифузійне металічне покриття комбінованим методом. Спочатку наносять гальванічний шар  $\text{Ni}$  59 – 71 %,  $\text{Sn}$  29 – 41 % товщиною 2 – 3 мкм, а потім хімічний шар  $\text{Ni}$  93 – 97 %,  $\text{P}$  – 3 – 7 % товщиною 2 – 3 мкм. Відомий спосіб виготовлення термоелектричного модуля з підвищенням терміном роботи [32]. На поверхні віток термоелектричного модуля наносять бар'єрне покриття, яке перешкоджає дифузії матеріалу припою і контактних пластин в матеріал напівпровідника. Покриття наносять методом вакуумного напилення, а потім адгезійне покриття, яке відрізняється тим, що підготовку термоелектричної вітки за допомогою плазмохімічного травлення і нанесення бар'єрного покриття здійснюють в єдиному технологічному циклі без порушення вакууму в технологічній камері.

Існує спосіб виготовлення модулів Пельтьє [33], при якому елементи Пельтьє при виготовленні з'єднують на струмопровідній стороні шляхом спікаючого шару або зварюванням з контактною поверхнею. Контактні поверхні з'єдані з струмопровідною стороною відповідного елемента через проміжний шар із нікелю товщиною порядку 1-10 мкм. Особливість такого з'єднання полягає в тому, що його створюють безпосередньо між елементом Пельтьє і контактною поверхнею, тобто без використання м'якого припою. Можливий інший варіант, коли між проміжним шаром із нікелю і елементом Пельтьє передбачений ще один проміжний шар із золота товщиною в межах 0,01 і 1,5 мкм. Існує ще одне з'єднання, яке відрізняється від попереднього тим, що між проміжним шаром і з нікелю і струмопровідною стороною елемента передбачений спікаючий шар із металічного спікаючого матеріалу. Цей шар виготовлений таким

чином, що має товщину в межах 10 – 20 мкм. Для цього спікаючого шару підходять металічні матеріали, наприклад, мідь, срібло, сплави міді і срібла.

Для покращення експлуатаційних характеристик TE модулів запропоновано гнучкі алюмінієві електроди, які були введені в модуль з використанням процесу термічного напилення. Для подальшого підвищення антидифузійної ефективності перехідних шарів Ni, товщина шарів Ni підвищувалась до 8 - 10 мкм на холодній стороні. Ni наносили на пластини  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  p-типу (леговані Sb) і n-типу (леговані Se) за допомогою гальванічного нанесення. Також досліджувалися міжфазні реакції між Sn і пластинами  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  з Ni покриттям. Більш висока швидкість росту покриття спостерігається при нанесенні Ni на пластину  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  n-типу, що пояснюється більш низькою енергією активації відновлення через вищу густину вільних електронів в матеріалі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  n-типу. Загальна фаза  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  утворюється на межі поділу Sn/Ni на пластинах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  p-типу і n-типу, тоді як фаза NiTe утворюється з високою швидкістю на межі поділу між Ni і пластинами  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  n-типу [34, 35]. При дослідженні дифузії нікелю та олова в термоелектричний матеріал р-типу  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  і n-типу  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  за допомогою електронної мікроскопії [36] виявлено, що нікель є відповідним дифузійним бар'єрним матеріалом для олова як у випадку  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  так і  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ . Однак, незважаючи на те, що це не є проблемою у

$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ , то у  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  нікель у процесі пайки дифундує на декілька мікрон і погіршує його продуктивність.

Автором [37] запропонований термоелектричний модуль з підвищеною надійністю, у якому електропровідний шар сформований у вигляді багатшарового гальванічного покриття, яке містить антидифузійні і металічні шари.

## Висновки

Таким чином, основними вимогами до отримання нероз'ємних з'єднань напівпровідникового матеріалу з мідною комутуючою пластиною при виготовленні термоелементів є необхідність нанесення на вітки модуля товстих антидифузійних шарів, які перешкоджають дифузії міді у термоелектричний матеріал. Гальванічний метод є найбільш поширеним і доступним методом створення антидифузійних комутаційних шарів. Цей метод має ряд переваг перед іншими методами, а саме: легка керованість процесом, висока чистота і рівномірність покриття, хороше зчеплення з підложкою, відсутність високих робочих температур та дороговартісного обладнання при нанесенні.

*Кречун М.М.* – інженер.

- [1] L.I. Anatyshuk, Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook (Naukova dumka, Kyiv, 1979).
- [2] B.M. Goltsman, V.A. Kudinov, I.A. Smirnov, Semiconductor thermoelectric materials based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Nauka, Moscow, 1972).
- [3] O.O. Novomlynets, I.V.Zavalna, E.V. Polovetskyi, Bulletin of Chernihiv Technological University. Engineering sciences 4(69), 82 (2013).
- [4] A.A. Ashcheulov, I.S. Dobrovolsky, I.S. Romaniuk, F.D. Fotiy, Prikladnaia fizika – Plasma Physics Reports, 1, 85 (2018).
- [5] E.A. Kolenko, Thermoelectric cooling devices (Nauka, Leningrad, 1967).
- [6] E.N. Nikitin, V.I. Tarasov, Certificate of Authorship 36739. Method of interconnecting thermoelements. (1972).
- [7] A.A. Ashcheulov, I.S. Romaniuk, J. Thermoelectricity 3, 70 (2004).
- [8] Patent US3279955 Edwin J. Miller Dennis O'Hora. Method of forming electroplated thermoelectric junction and resultant article. (1966).
- [9] Patent of Ukraine 81556. Anatyshuk L.I., Antoniuk E.I., Luste I.J., Razinkov V.V. Thermoelement. (2008).
- [10] USSR Patent 361748. Dimant A.B., Syrkin V.G., et al. Method of obtaining anti-diffusion barrier. (1978).
- [11] Patent of Russian Federation 2245593. Kiparisov S.Ya. Method of interconnecting thermoelements. (2005).
- [12] E.P. Sabo, J. Thermoelectricity 1, 27 (2011).
- [13] Patent US3396454. James P. Method of forming ohmic contacts in semiconductor devices. (1964).
- [14] Patent US5429680. James P. Thermoelectric heat pump. (1995).
- [15] Patent US 3249470A. Naake Hans J. Method of joining thermoelectric elements and thermocouple. (1962).
- [16] Patent of Russian Federation 2293399. Osvenskiy V.B., Malkova N.V. Method of creating anti-diffusion barrier on the surface of thermoelectric material plates. (2007).
- [17] Patent of Ukraine 108561. Antoniuk V.V., Skrypskiy I.M., Slipeniuk O.T. (2016). Method of applying anti-diffusion barrier on the surface of thermoelectric material. (2016).
- [18] V.M. Fedosiuk, Nanostructured films and nanowires (Belarusian State University, Minsk, 2006).
- [19] Patent of Ukraine 111517. Antoniuk V.V., Skrypskiy I.M. Electrolyte for electroplating of antimony films. (2016).

- [20] N.N. Proshkin, *Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature* 2-3, 48 (2000).
- [21] Certificate of Authorship №1538542. Peskov V.A., Proshkin N.N. Composition for application of nickel coatings. (1988).
- [22] V.V. Antoniuk, I.M. Skrypskyi, *J. Thermoelectricity* 1, 72 (2016).
- [23] Patent of Ukraine 107921. Antoniuk V.V., Skrypskyi I.M. Nickel plating electrolytes. (2016).
- [24] Patent of Ukraine 116269. Antoniuk V.V., Skrypskyi I.M., Slipeniuk O.T., Krechun M.M. Multilayer anti-diffusion structure. (2017).
- [25] Patent of Ukraine UA 79960. Mykhailovsky V.Ya., Mocherniuk R.M., et al. Method of manufacturing thermoelectric element comprising n-In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>. (2013).
- [26] Certificate of Authorship № 918996. Pomazanov I.N., Rachkov V.A., et al. Method of connecting thermoelements. (1982).
- [27] Patent of Ukraine 123764. Antoniuk V.V., Skrypskyi I.M., Slipeniuk O.T., Krechun M.M. Method of forming anti-diffusion barrier layer on interconnecting plates. (2018).
- [28] A.D. Finogenov, Galvanic method of interconnecting thermoelements. In: Proc. of I and II conferences on thermoelectricity (Moscow-Leningrad: AN SSSR, 1963).
- [29] Patent of Russian Federation 2511274. Belov Yu.M. Thermoelectric module. (2014).
- [30] Patent of Russian Federation 2515128. Grishin V.I. Method of manufacturing semiconductor legs for thermoelectric module and a thermoelectric module. (2014).
- [31] Patent of Russian Federation 2537096. Grishin V.I. Thermoelectric module (options). (2014).
- [32] Patent of Russian Federation 2425434. Bashkov V.M., Belyaieva A.O., et al. Method of manufacturing thermoelectric module with increased service life. (2011).
- [33] Patent of Russian Federation 2433506. Schulz-Harder Juergen. Method of manufacturing Peltier modules, as well as Peltier module. (2011).
- [34] C. Jiang, X. Fan, Z. Rong, C. Zhang, G. Li, B. Feng, J.Hu, Q. Xiang. *J. Electronic Materials* 10, 1007 (2016) (doi:10.1007/s11664-016-5135-8).
- [35] Y.-C. Tseng, H. Lee, N. Y. H., S.-P. Feng, C.-M. Chen. *J. Electronic Materials* 10, 1007 (2017) (doi:10.1007/s11664-017-5777-1).
- [36] Y.C. Lan, D.Z. Wang, G. Chen, and Z.F. Ren, *Applied Physics Letters* 92, 101910 (2008) (doi.org/10.1063/1.2896310).
- [37] Patent of Ukraine № 81334. Anatyshuk L.I. Thermoelectric module. (2007).

М.М. Krechun<sup>1,2</sup>

## Galvanic Interconnects for Thermoelectric Cooling Modules

<sup>1</sup>*Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine*

<sup>2</sup>*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine*

The paper studies the use of galvanic technologies in thermoelectricity. The technological features of applying anti-diffusion coatings on bismuth telluride based thermoelectric material (TEM) by electroplating method are considered. The advantages and disadvantages of the properties of anti-diffusion structures obtained by the electrochemical method are determined.

**Key words:** thermoelectric material, thermoelement legs, anti-diffusion layers, galvanic interconnects.