

# BIULETYN INFORMACYJNY

## INSTYTUTU TECHNIKI CIEPLNEJ

### POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

WARSZAWA

TEL. 21007 w. 1232 i 1248

NOWOWIEJSKA 25

Nr 25/K.T.M.C.20

październik 1969 r.

Dr inż. Bogusław Ferens  
Katedra Teorii Maszyn Ciepłych  
Politechniki Warszawskiej

#### PROBLEMY STARZENIA SIĘ STABILIZACJI W PÓLPRZEWODNIKOWYCH MATERIAŁACH I TERMoeLEKTRYCZNYCH ZESPOŁACH CHŁODNICZYCH

##### 1. Wstęp

Termoelektryczny system chłodzenia jest jednym z szeregu systemów, stosowanych w urządzeniach chłodniczych. Prostota konstrukcji tych urządzeń, zwartość ich budowy, absolutna nieszkodliwość dla otoczenia, niewrażliwość na temperaturę otoczenia oraz możliwość pracy tych urządzeń w dowolnym położeniu predystynuje je do stosowania w różnych dziedzinach techniki, na równi z chłodniczymi urządzeniami konwencjonalnymi.

Od kilku lat zaznacza się dynamiczny rozwój tego systemu chłodzenia oraz zwiększenie jego zastosowań w wielu dziedzinach techniki. Podstawą tego dynamicznego rozwoju są coraz to lepsze półprzewodnikowe materiały termoelektryczne pozwalające na uzyskiwanie korzystniejszych parametrów fizycznych i ekonomicznych. Zapewnia to pracę termoelektrycznych urządzeń chłod-

nicznych przy większej różnicy temperatur oraz większej wydajności i sprawności chłodniczej.

Analizując większe koszty wytwarzania urządzeń termoelektrycznych, trzeba nadmienić, że istnieją niewykorzystane jeszcze możliwości poprawienia sytuacji w tej dziedzinie.

Prace w dziedzinie technologii termoelektrycznych materiałów półprzewodnikowych idą w kierunku uzyskiwania coraz to tańszych surowców podstawowych, automatyzacji procesów technologicznych oraz opracowania metod masowej produkcji elementów i termoelementów półprzewodnikowych, które w zdecydowany sposób wpływają na obniżenie ich kosztów wytwarzania. Dalsze możliwości wpływu na wskaźniki mogą wynikać z opracowania powtarzalnych zespołów jednostkowych oraz typoszeregów pozwalających na odpowiednie ich łączenie i uzyskiwanie potrzebnych wydajności chłodniczych i dogodnych kształtów konstrukcyjnych.

## 2. Ocena pracy i kosztów chłodniczych urządzeń termoelektrycznych

Dla istotnej oceny i porównania pracy chłodniczych urządzeń termoelektrycznych z urządzeniami konwencjonalnymi, należałoby przeprowadzić analizę porównawczą kosztów wytwarzania i eksploatacji tych urządzeń. Trzeba tu nadmienić, że zakres stosowania chłodniczych urządzeń termoelektrycznych wynosi do kilku tysięcy watów wydajności chłodniczej w zależności od temperaturowego poziomu i przedziału ich pracy.

Obecnie koszty wytwarzania chłodniczych urządzeń termoelektrycznych o wydajności od 100 do 200 watów są mniej więcej równe kosztom wytwarzanych urządzeń konwencjonalnych w zakresie tych wydajności. Dla urządzeń termoelektrycznych o wydajnościach mniejszych koszty te wypadają niższe.

Analizując celowość stosowania określonego urządzenia chłodniczego należy również uwzględnić związane z jego pracą koszty eksploatacyjne. Na ogół o słuszności stosowania danego urządzenia chłodniczego winna decydować suma kosztów wytwarzania i eksploatacji.

Przy analizie sumy tych kosztów może się okazać, że znacznie niższe koszty eksploatacyjne, nawet przy wyższych kosztach wytwarzania, okażą się czynnikiem decydującym o wyborze systemu i danego urządzenia chłodniczego.

Na ogólne koszty eksploatacyjne składają się zazwyczaj następujące czynniki: 1) zużycie energii, 2) koszty obsługi, 3) koszty konserwacji i okresowych remontów połączonych z wymianą zużytych elementów składowych. Szczególnie ten ostatni czynnik jest interesujący w odniesieniu do chłodniczych urządzeń termoelektrycznych z uwagi na ich specyficzną cechę, tj. możliwość ich pracy w czasie nieograniczonym (brak czynników chłodniczych i części ruchomych).

Analizując to bliżej można by wyodrębnić dla tych urządzeń trzy charakterystyczne czynniki, a mianowicie:

- a) długotrwałość pracy urządzenia,
- b) bezawaryjność,
- c) trwałą efektywność pracy.

Przedmiotem niniejszej pracy było przeprowadzenie wstępnej analizy i zapoczątkowanie badań dotyczących występujących przyczyn i skutków działania procesów starzenia się półprzewodnikowych materiałów oraz wpływu tych procesów na stabilizację parametrów fizycznych tych materiałów, jak również na efektywność i długotrwałość pracy.

Pod pojęciem starzenia należałoby rozumieć ogólnie zespół przyczyn powodujących w czasie zmianę wartości parametrów i stanów fizycznych półprzewodnikowych materiałów termoelektrycznych.

Ponieważ z tych materiałów tworzone są termoelementy i zespoły chłodnicze, to zmiany te powodować będą z kolei zmiany wartości parametrów termoelektrycznych i całych zespołów chłodniczych.

Przebieg procesów starzenia, odniesiony do czasu, można określić mianem stabilizacji lub stopniem stabilizacji. Stwierdzono, że na procesy starzenia mają wpływ w równym stopniu czynniki powodujące zmiany w samych przewodnikach, jak i w ich połączeniach z elementami metalowymi, elementami wymiany ciepła i w warstwach elektroizolacyjnych.

Wszystkie te czynniki można podzielić na trzy grupy, które z natury swej mogą być fizyczne, chemiczne i mechaniczne.

Do grupy czynników fizycznych można zaliczyć zmiany strukturalne w elementach półprzewodnikowych typu "p" lub "n", będące wynikiem działania efektów Frenkla i Schottky'ego. Efekty te, jak wiadomo, mogą zachodzić w półprzewodnikach samoistnych, jak i w domieszkowanych o przewodnictwie elektronowym i dziurowym, powodując w każdym przypadku zakłócenia w siatce krystalicznej kryształu.

Do drugiej grupy można zaliczyć zjawisko dyfuzji obcych cząstek do elementów półprzewodnikowych z zewnątrz lub stykających się z nimi. Również do grupy tej można zaliczyć zjawiska powodujące korozję zewnętrzną oraz korozję połączeń lutowanych, czyli tzw. przejść półprzewodnik-metal, jak również korozję powierzchni stykających się z elementami wymiany ciepła.

Do grupy trzeciej, tj. do czynników mechanicznych, zaliczyć można takie czynniki jak drgania, uderzenia, tarcie.

Elementarny zespół chłodniczy, w którym wykorzystywany jest efekt Peltiera, zbudowany jest, jak wiadomo, z dwóch gałęzi półprzewodnikowych o różnym typie przewodnictwa elektrycznego, dodatniego "p" i ujemnego "n". Jedną z metod wytwarzania elementów chłodniczych jest metoda proszkowa, polegająca na prasowaniu rozdrobnionych stopów półprzewodnikowych lub ich spiekaniu. W takich warunkach mogą następować w kryształach elementów rozluźnienia lub pęknięcia siatki krystalicznej, postępujące w głąb materiału. Czynnikiem niszczącym mogą być również częste zmiany temperatur powodujące w efekcie mechaniczne zniszczenia wskutek zmian liniowych i objętościowych materiałów i połączeń konstrukcyjnych,

Wpływ temperatury może mieć również aspekt chemiczny. Przy wykonywaniu połączeń metal-półprzewodnik z metalu lub lutu mogą dyfundować ich cząstki do półprzewodnika i zmieniać w ten sposób zawartość i stopień domieszki, a tym samym wpływać na zmianę wartości parametrów fizycznych i efektywność pracy urządzenia termoelektrycznego.

### 3. Metody oceny zjawiska starzenia się i stabilizacji parametrów w materiałach półprzewodnikowych

Udział tych zjawisk i ich wpływ można określić przez:

- 1) pomiary parametrów fizycznych i efektywności pracy elementów składowych, względnie zespołu chłodniczego w określonych odstępach czasu i porównanie uzyskanych wielkości z wartościami wyjściowymi, a następnie ustalenie odcinka czasu potrzebnego do osiągnięcia pełnej stabilizacji,
- 2) ocenę zdolności urządzenia do pracy długotrwałej przy zachowaniu niezmienniej efektywności pracy,
- 3) stwierdzenie sprawności mechanicznej i wytrzymałości konstrukcji poszczególnych elementów urządzenia oraz stanu połączeń elementów półprzewodnikowych z wymiennikami ciepła.

Najbardziej jednak zasadniczą ocenę zjawiska starzenia się i stabilizacji można uzyskać z analizy wpływu czynników fizycznych na zmiany parametrów fizycznych termoelementów i zespołów oraz porównanie tych zmian w czasie.

Stwierdzono, że nie miały wpływ na te zjawiska mają stosowane materiały termoelektryczne, stopień ich zanieczyszczenia oraz udział dozowanych domieszek jako aktywatorów do składów stechiometrycznych.

Do celów chłodniczych na elementy "p" i "n" stosuje się stopy wieloskładnikowe takich pierwiastków jak: Bi, Te, Se, Sb, I, Cl, Hg, Cu i inne. Ponieważ parametry fizyczne takie jak: przewodność elektryczna, przewodność cieplna, współczynnik siły termoelektrycznej i szerokość pasma wzbronionego, są ściśle związane z udziałem poszczególnych pierwiastków w półprzewodnikowych stopach termoelektrycznych, konieczne jest używanie składników o wysokiej czystości tak, aby proces ten mógł być ściśle kontrolowany i aby można było projektować odpowiednie składy stechiometryczne, względnie je korygować.

Rolę akceptorów w elementach dodatnich spełniają pierwiastki lub związki grupy IV (Pb, Sn), V (As, Sb), VI (Te) i VII (J).

W elementach ujemnych rolę donorów spełniają pierwiastki lub związki grupy I (Cu, Ag, Au), II (Zn, Cl, Hg). Aktywatory te pod wpływem bodźców zewnętrznych pobierają do swej orbity

pasma zewnętrznego lub z niej oddają pewną liczbę elektronów, wytwarzając w ten sposób nośniki prądu elektrycznego typu dziurowego lub elektronowego o odpowiedniej koncentracji i ruchliwości.

Wtrącenia pierwiastków grupy VIII (Fe, Co, Ni) nie odgrywają aktywnej roli jako generatory nośników prądu. Ewentualna dyfuzja aktywatorów z zewnątrz do termoelementu chłodniczego powodować może zmiany składu stechiometrycznego, co w konsekwencji wpływa na zmianę parametrów fizycznych termoelementu.

W przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się przede wszystkim na ocenie wpływu czynników fizycznych na procesy starzenia i stabilizacji. Do badań użyto termoelementów wykonanych ze stopów półprzewodnikowych materiałów termoelektrycznych. Poniżej przedstawiono analizy spektralne surowców wyjściowych (technicznych) oraz oczyszczonych metodami destylacji próżniowej i strefowej.

#### 4. Wyniki badań

Elementy dodatnie i ujemne wykonano ze stopów związków trójskładnikowych a mianowicie:

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$                        $\text{Bi}_2\text{Se}_3$                        $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   
z dodatkiem odpowiednich domieszek jako aktywatorów.

Podstawowymi składami dla elementów dodatnich i ujemnych są następujące udziały procesowe tych związków:

dla elementów dodatnich    30%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + 70%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,

dla elementów ujemnych    80%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + 20%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Skład stechiometryczny elementu dodatniego w przeliczeniu na 100 cząsteczek wagowych:

Bi - 16,088 cz. wag.,

Sb - 26,814 cz. wag.,

Te - 57,097 cz. wag.,

domieszka Pb - 0,030 cz. wag.,

dla elementu ujemnego:

a) Bi - 54,175 cz. wag.,

Te - 39,684 cz. wag.,

Se - 6,143 cz. wag.,

domieszka  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  - 0,140 cz. wag.,

Wyniki analiz spektralnych stosowanych materiałów termoelektrycznych

Bizmut

% zanie- czyszczeń	Fe	Pb	Mg	Si	Cu	Ag	Ca	Al	Sb	As	Sn	Mn	Bi	Au	Te
Techniczny	$5 \cdot 10^{-2}$	1.0	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	-	-	$10^{-2}$	skł. główn.	-	-
Dwukrotnie cedzony	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	-	-	-	$10^{-4}$	-	$10^{-3}$	-	-	"	-	-
Oczyszczony strefowo	$\leq 10^{-8}$	-	-	$\leq 10^{-5}$	-	-	$10^{-5}$	-	$\leq 10^{-5}$	-	-	-	"	-	-

Tellur

% zanie- czyszczeń	Fe	Pb	Mg	Si	Cu	Ag	Ca	Al	Sb	As	Sn	Mn	Bi	Au	Te
Techniczny	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-1}$	-	$10^{-2}$	-	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	$5 \cdot 10^{-4}$	skł. główn.
Po przeto- pieniu	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	-	-	-	-	$10^{-5}$	-	"
Po de- stylacji	$10^{-5}$	-	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	-	$10^{-5}$	-	-	-	-	-	$10^{-5}$	-	"

## Antymon

% zanie- czyszczeń	Fe	Pb	Mg	Si	Cu	Ag	Ca	Al	Sb	As	Sn	Mn	Bi	Au	Fe
Techni- czny	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	skł. glówn.	-	$10^{-2}$	-	$10^{-3}$	-	-
Po I de- stylacji	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	"	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-
Po II de- stylacji	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	-	-	-	-	"	$10^{-4}$	-	-	$10^{-4}$	-	-

## Selen

% zanieczyszczeń	Fe	Pb	Mg	Si	Cu	Ag	Ca	Al	Sb	As	Sn	Mn	Bi	Au	Te
Wstępnie oczyszczony (w granulacjach)	$10^{-3}$	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	-	-	-	$10^{-5}$	-	-	-
Po destylacji	$10^{-5}$	-	$10^{-5}$	$10^{-4}$	-	-	-	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-	-



- b) Bi - 54,175 cz. wag.
- Te - 39,684 cz. wag.
- Se - 6,143 cz. wag.
- domieszka Cu - 0,04 cz. wag.

Jak już wyżej wspomniano, niewątpliwie duży wpływ na procesy starzenia, a następnie i na stabilizację, mają dodawane domieszki do stopów "n" i "p". Powodować one mogą szybsze lub dłuższe ustalanie się parametrów wytwarzanych elementów.

Okazało się, że dodawanie miedzi, jako aktywatora donorowego do stopu na elementy ujemne, powodowało wielką niestabilność parametrów fizycznych na przestrzeni długiego okresu czasu. Przeprowadzane badania i pomiary parametrów fizycznych domieszkowanych miedzią stwierdziły duże zmiany tych parametrów w czasie.

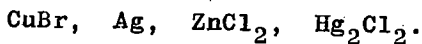
I tak na przykład stwierdzono dla takich elementów zmiany parametrów fizycznych o taką wielkość, że ich efektywność określana parametrem

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda}$$

zmniejszyła swą wartość w ciągu roku o około 40%, przy czym następował wzrost współczynnika siły termoelektrycznej  $\alpha$ , przy równoczesnym znaczniejszym obniżeniu się wartości przewodności elektrycznej  $\sigma$  ( $\lambda$  - oznacza współczynnik przewodzenia ciepła).

Tak duże zmiany wartości tych parametrów tłumaczy się wiązaniem aktywatorów miedzi przez tellur w postaci związku tellurku miedzi i przemieszczaniem się jego w kierunku powierzchni półprzewodnika. W wyniku działania tego procesu tellurek miedzi, wiążąc atomy miedzi, które jako aktywatory dawały wolne nośniki prądu do pasma przewodnictwa, w tej sytuacji zmniejszał ich ilość i powodował obniżanie się przewodnictwa elektrycznego.

W związku z tym trzeba było zastosować inną domieszkę do składu stechiometrycznego dla elementu ujemnego. Między innymi zastosowano jako domieszki donorowe:



Najkorzystniejsze z nich okazały się dwie ostatnie. Po wykonaniu szeregu odpowiednich stopów i przeprowadzeniu badań

i pomiarów stwierdzono, że najwyższe wartości parametrów fizycznych uzyskuje się przy stosowaniu jako aktywatora  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Następnie po przeprowadzeniu długotrwałych badań i pomiarów okazało się, że elementy domieszkowane aktywatorem  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  odznaczają się najwyższą stabilizacją.

Poniżej przedstawiono wyniki długotrwałych badań i pomiarów. Pomiar wartości parametrów fizycznych badanych elementów dokonywane były wg metod pomiarowych w układzie kompensacyjnym.

Pierwsze pomiary wartości parametrów fizycznych elementów mierzono w 72 godz po ich wytworzeniu. Dotyczy to wykresów rys. 1, rys. 2.

Pomiary wartości parametrów fizycznych elementów przeznaczonych do badań długotrwałych w czasie dla określenia ich stabilizacji mierzono w następujący sposób: pierwsze pomiary przeprowadzano w dniu wytworzenia elementów, następne pomiary przeprowadzano codziennie przez pięć dalszych dni. Po tym okresie pomiary przeprowadzano co miesiąc.

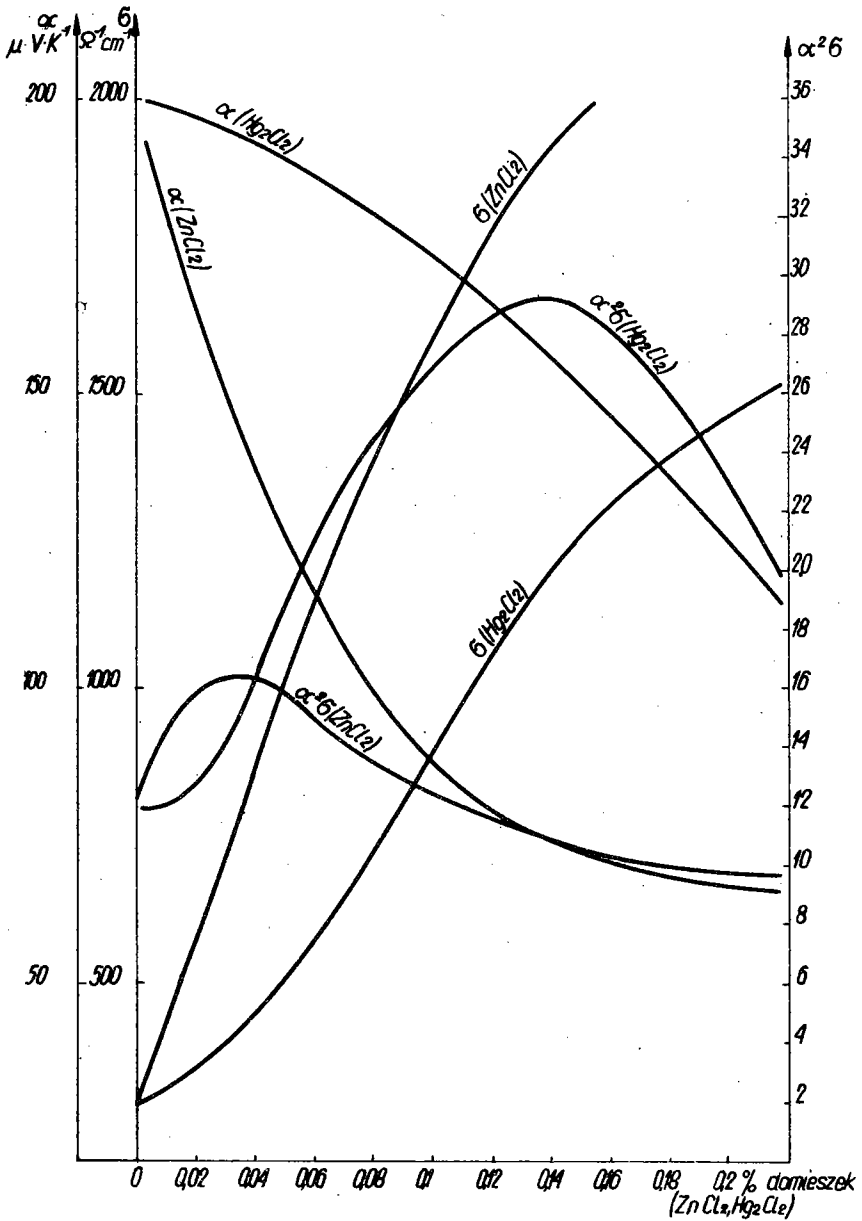
Na rys. 1 podano wykresy zmian wartości parametrów fizycznych dla elementów ujemnych w funkcji ilości dozowanych domieszek  $\text{ZnCl}_2$  i  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Na rys.2 przedstawione są zmiany wartości tych parametrów dla elementów dodatnich w funkcji ilości Pb jako domieszki.

Na rys. 3 podane są zmiany wartości  $\alpha$  i  $\beta$  w czasie dla elementów ujemnych domieszkowanych aktywatorami  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  oraz Cu.

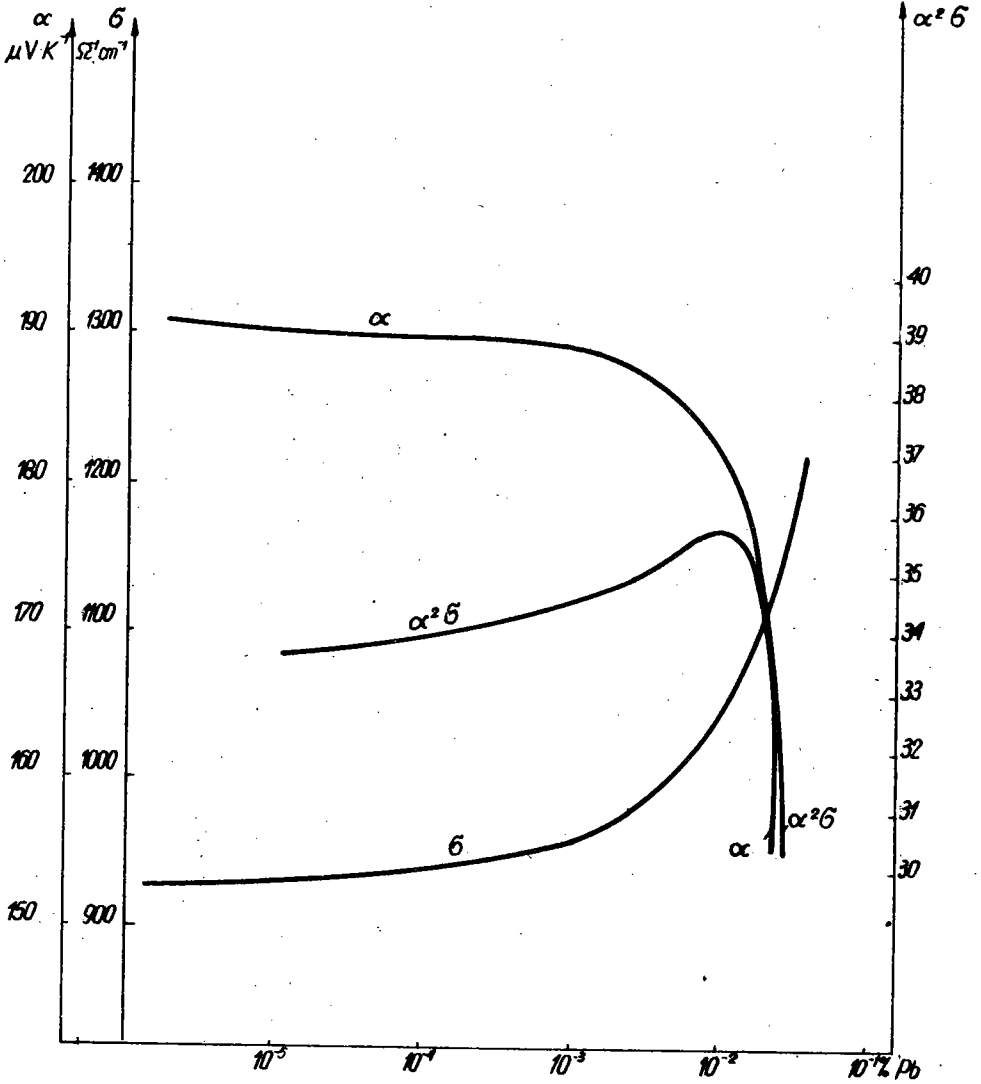
Na wykresie tym widać, że zmiany parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  występują szczególnie silnie w okresie początkowym, później zaś występuje szybka stabilizacja ich wartości w czasie. Dokładne pomiary okresu początkowego wykazały, że największy procentowo udział tych zmian przypada w okresie kilkadziesiąt godzin od chwili wytworzenia elementów.

Po tym okresie następuje drugi okres łagodniejszych zmian tych parametrów. W trzecim okresie czasu zmiany te są już minimalne i praktycznie mieszczą się w granicach błędu pomiarów.

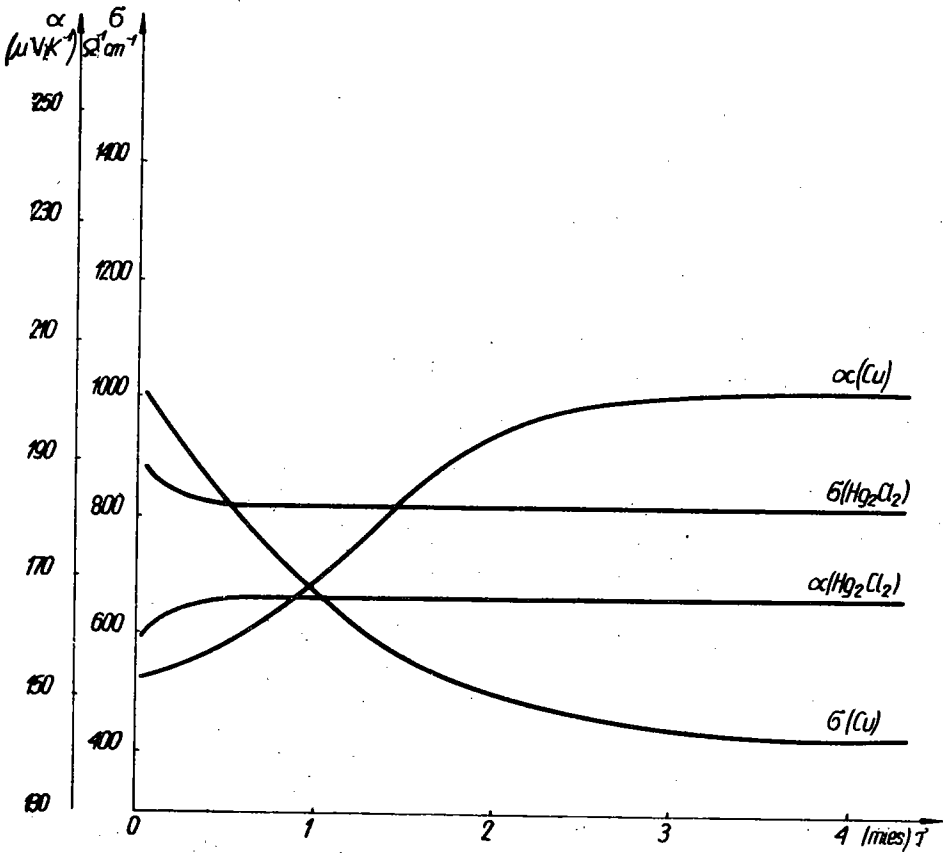
Rys. 4 przedstawia wykres zmian w czasie parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  dla elementów dodatnich z domieszką Pb.



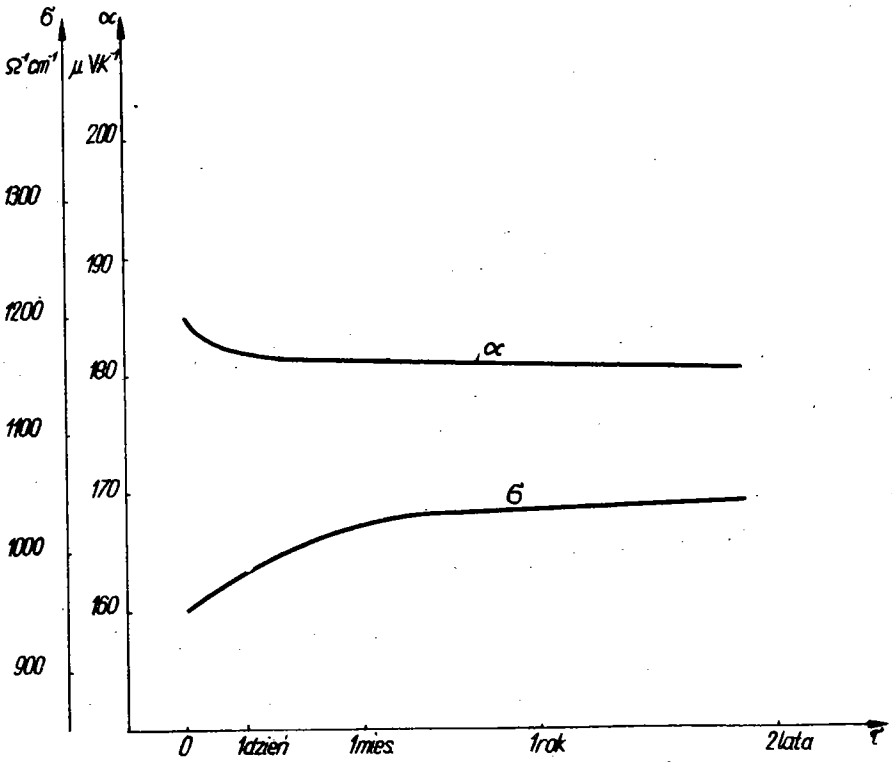
Rys. 1. Wykresy zmian wartości parametrów fizycznych dla elementów ujemnych w funkcji dozowanych domieszek ZnCl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Rys. 2. Wykresy zmian wartości parametrów fizycznych dla elementów dodatnich w funkcji dozowanych ilości Pb jako domieszki



Rys. 3. Wykresy zmian wartości parametrów  $\alpha$  i  $\sigma$  w czasie dla elementów ujemnych dozowanych  $Hg_2Cl_2$  oraz Cu



Rys. 4. Wykres zmian w czasie parametrów  $\alpha$  i  $\sigma$  dla elementów dodatnich z domieszką Pb

Процесс старения и его влияние на стабилизацию  
физических параметров полупроводниковых элементов  
и работу термоэлектрических холодильных агрегатов

К р а т к о е   с о д е р ж а н и е

В настоящей статье обсуждается анализ процессов старения с течением времени физических параметров термоэлектрических полупроводниковых материалов. Представлено технологические характеристики этих материалов, составы стехиометрических элементов "n" и "p", а также применяемые примеси Pb, Cu, ZnCl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Результаты испытаний и исследований значения физических параметров, как функций процентного содержания примесей и изменения параметров, с течением времени представлено на графиках:

$$\alpha \cdot \delta, \alpha^2 \cdot \delta = f(\% \text{ Pb, Cu, ZnCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2)$$

$$\alpha \cdot \delta, \alpha^2 \cdot \delta = f(\tau).$$

The Processes of Ageing and Their Effect on the Stabilization  
of Physical Parameters of Semiconductor Elements and the Work  
of a Thermoelectric Cooling Batteries

S u m m a r y

An analysis of the process of ageing and stabilization in time of physical parameters of thermoelectric semiconductor materials is presented.

Characteristic data of technology and stoichiometric compositions of the materials and elements "n", "p" with admixtures Pb, Cu, ZnCl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> are given.

Results of experimental investigations and behaviour of physical parameters as functions of admixtures and of the time are presented graphically:

$$\alpha \cdot \delta, \alpha^2 \cdot \delta = f(\% \text{ Pb, Cu, ZnCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2)$$

$$\alpha \cdot \delta, \alpha^2 \cdot \delta = f(\tau).$$