

Ю.В. Тур¹, Ю.В. Павловський¹, І.С. Вірт^{1,2}

Вимірювання термоелектричних параметрів тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів методом Хармана

¹Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, 82100 Дрогобич, Україна,
e-mail: tur2014@meta.ua

²Жешувський університет, 35310 Жешув, Польща, isvirt@email.ua

Для аналізу вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідників, використано імпульсний метод Хармана. Запропоновано новий підхід для визначення термоелектричної добротності тонких напівпровідникових плівок в інтервалі температур (300 ÷ 500) К шляхом безпосереднього вимірювання ряду параметрів електричного кола. Детально описано теорію методу, застосування його у методиці вимірювань. Досліджено залежності електричних величин, зокрема напруги - $V(t)$, від часу при різних значеннях імпульсів струму для тонких плівок $PbTe<Ti>$, вирощених імпульсним лазерним осадженням.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид свинцю, термоелектрична добротність, метод Хармана, імпульсно-лазерне осадження.

Стаття постуила до редакції 01.08.2019; прийнята до друку 15.09.2019.

Вступ

Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали мають великий інтерес для використання в термоелектричних пристроях завдяки здатності підвищувати коефіцієнт Зеебека (S) і знижувати теплопровідність (κ) плівок за допомогою наноструктурування матеріалу. Зокрема, вивчаються надграткові структури для досягнення збільшення S матеріалу і зниження κ без істотного зменшення електропровідності (σ) матеріалу. Ці фактори впливають на показник термоелектричного добротності (ZT) [1].

Термоелектрична ефективність $Z = S^2\sigma/\kappa$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, κ – коефіцієнт теплопровідності, є найважливішою характеристикою термоелектричного матеріалу, яка вимагає максимально точного визначення. При стандартній середній похибці вимірювань окремих параметрів близько 5 % середня похибка вимірювання Z виявляється на рівні 20 %. Тому для вимірювання Z була розроблена спеціальна методика [2], що дозволяє вимірювати всі ці параметри на одному зразку в одному циклі вимірювань, при цьому однакові різниці температур входять в розрахунок S і κ , за однакової геометрії зразка. Сумарна похибка цієї методики становить близько 10 %.

Найбільш універсальним методом вимірювання саме Z є метод Хармана [3, 4]. В основі методу лежить ідея, що при малому струмі I через зразок з Джоулевым теплом, яке квадратичне по I , можна знехтувати. В цьому випадку з умов теплового балансу на кінцях зразка в адіабатичних умовах можна отримати співвідношення

$$ZT = \frac{U_s}{IR_s} - 1, \quad (1)$$

де U_s – спад напруги на зразку, при проходженні через нього струму I , і R_s – опір зразка. Цей метод дозволяє визначати ZT за вимірами спаду напруги на зразку при постійному і змінному струмі – $U_- = U_s$ і $U_+ = IR_s$, відповідно [5].

Насправді вимога адіабатності є недоречною, так як це призводить при пропусканні як завгодно малого струму до нескінченного розігріву зразка. Тому реальні умови ніколи не є адіабатичними, і це потрібно враховувати. У цьому випадку замість Z вимірюється $Z_{ef}T = \frac{U_-}{U_+} - 1$. Величина Z_{ef} кімнатній

температурі виявляється на 5 – 12 % менше Z . Облік теплових втрат дозволяє істотно зменшити цю розбіжність, і сумарна похибка визначення не перевищує 5 % [6, 7].

Цей метод дає можливість визначати безпосередньо добротність матеріалу. Вимірювання

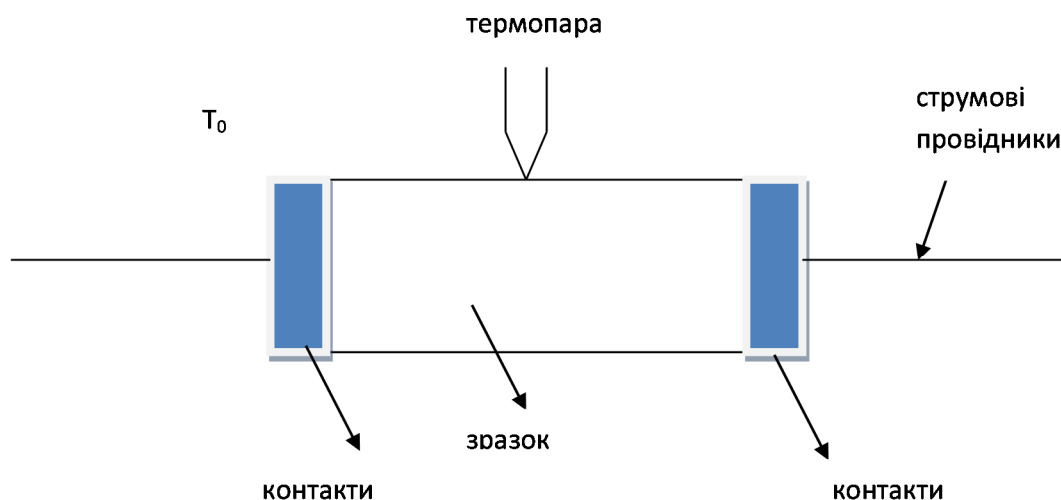


Рис. 1. Схема методу Хармана.

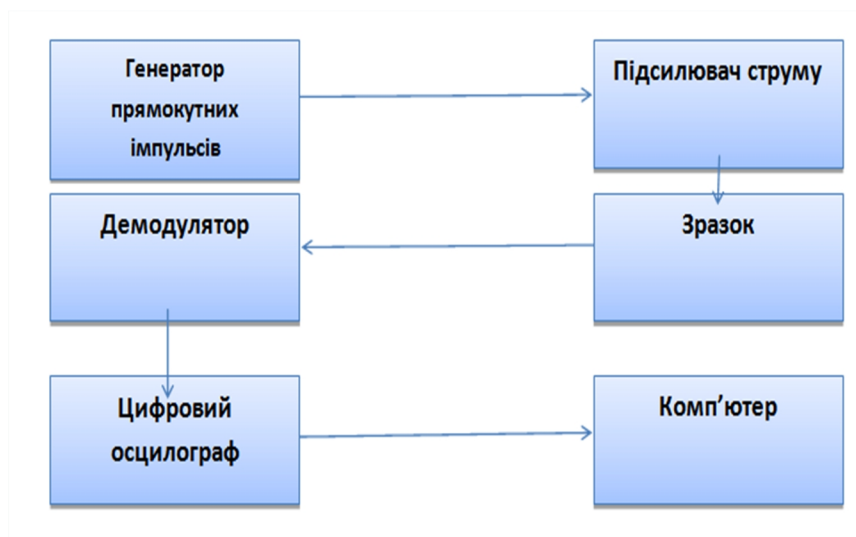


Рис. 2. Блок-схема вимірювальної установки.

зводяться до визначення різниці потенціалів U_{-} на контактах за пропускання через зразок змінного струму й різниці потенціалів U_{\sim} за пропускання постійного струму. За однакових величин змінного й постійного струмів I :

$$Z = \frac{1}{T} \cdot \frac{U_{-} - U_{\sim}}{U_{\sim}}, \quad (2)$$

де T – середня температура зразка. Крім того, метод Хармана робить можливим знайти значення α , σ і κ на цьому ж зразку [8].

Коефіцієнт термоЕРС визначається з формули:

$$a = \frac{U_{-} - U_{\sim}}{\Delta T}, \quad (3)$$

де ΔT – різниця температур $T_1 - T_2$ на кінцях зразка за пропускання постійного струму. Електропровідність матеріалу зразка визначається з виразу

$$s = \frac{I_{\sim}}{U_{\sim}} \cdot \frac{l}{S}, \quad (4)$$

де I_{\sim} – величина змінного струму, l – довжина зразка, S – його поперечний переріз. Теплопровідність

матеріалу знаходиться із закону Фур'є [9, 10].

$$k = \frac{aI_{\sim}}{\Delta T} \cdot \frac{l}{S} \quad (5)$$

I. Експеримент

Зразки РbТе та РbТе<Тl> були отримані за допомогою імпульсного лазерного осадження (ІЛО) з використанням стехіометричних мішеней. Мішені були приготовані з Рb, Те і Тl елементів, що мають чистоту 5N, і поміщені в кварцові ампули під вакуумом для проведення реакції синтезу. Для наплення ми використовували лазер YAG: Nd³⁺ з параметрами: довжина хвилі лазера 1064 нм, енергетичний максимум в імпульсі 0,4 Дж, щільність потужності 4x10⁸ Вт / см², тривалість імпульсу 10 нс, частота імпульсів 0,5 Гц. Тиск усередині камери PLD складав 1x10⁻⁵ мм рт.ст., а температура підкладки - 200 °С.

Застосовано метод Хармана, як один з методів для вимірювання термоелектричних параметрів

напівпровідникових матеріалів, що дає можливість визначити термоелектрична добротність. Проведено аналіз методу Хармана для встановлення інших параметрів тонких плівок в одному експерименті. Наведено результати досліджень залежностей напруги від часу при певній величині імпульсу струму що проходить через зразок.

Для проведення експерименту досліджуваний нами зразок $\text{PbTe}<\text{TI}>$ напильний на скляні (glass) підкладки монтовано в термостаті на двох провідниках. На кінцях зразка містяться електро і тепловідні контакти, за допомогою яких створюється однорідне теплове та електричне поле зразка. Для того, щоб перехідний метод Хармана був точним, повинні бути досягнуті наступні експериментальні умови: адіабатичність пристрою та максимальний сталий температурний градієнт для даної величини струму. Схема методу Хармана представлена на рис. 1.

Для розрахунку параметрів зразка були

використані такі його геометричні розміри: $t = 5 \times 10^{-5}$ см (товщина), $a = 2 \times 10^{-1}$ см (ширина), $l = 4 \times 10^{-1}$ см (довжина зразка).

На рис. 2 представлена схема вимірювальної установки на основі методу Хармана, модернізована з урахуванням досягнень сучасної вимірювальної техніки (стабілізовані джерела постійного і змінного струму, використання комп'ютера для проведення вимірювальних операцій і отримання інформації про зразки і т. д.).

III. Результати і обговорення

У процесі досліджень для того, щоб метод Хармана був точним, досягнуті наступні експериментальні умови: адіабатичність пристрою та максимально сталий температурний градієнт для даної величини струму I . Вплив величини струму на термоелектричні властивості є важливим фактором,

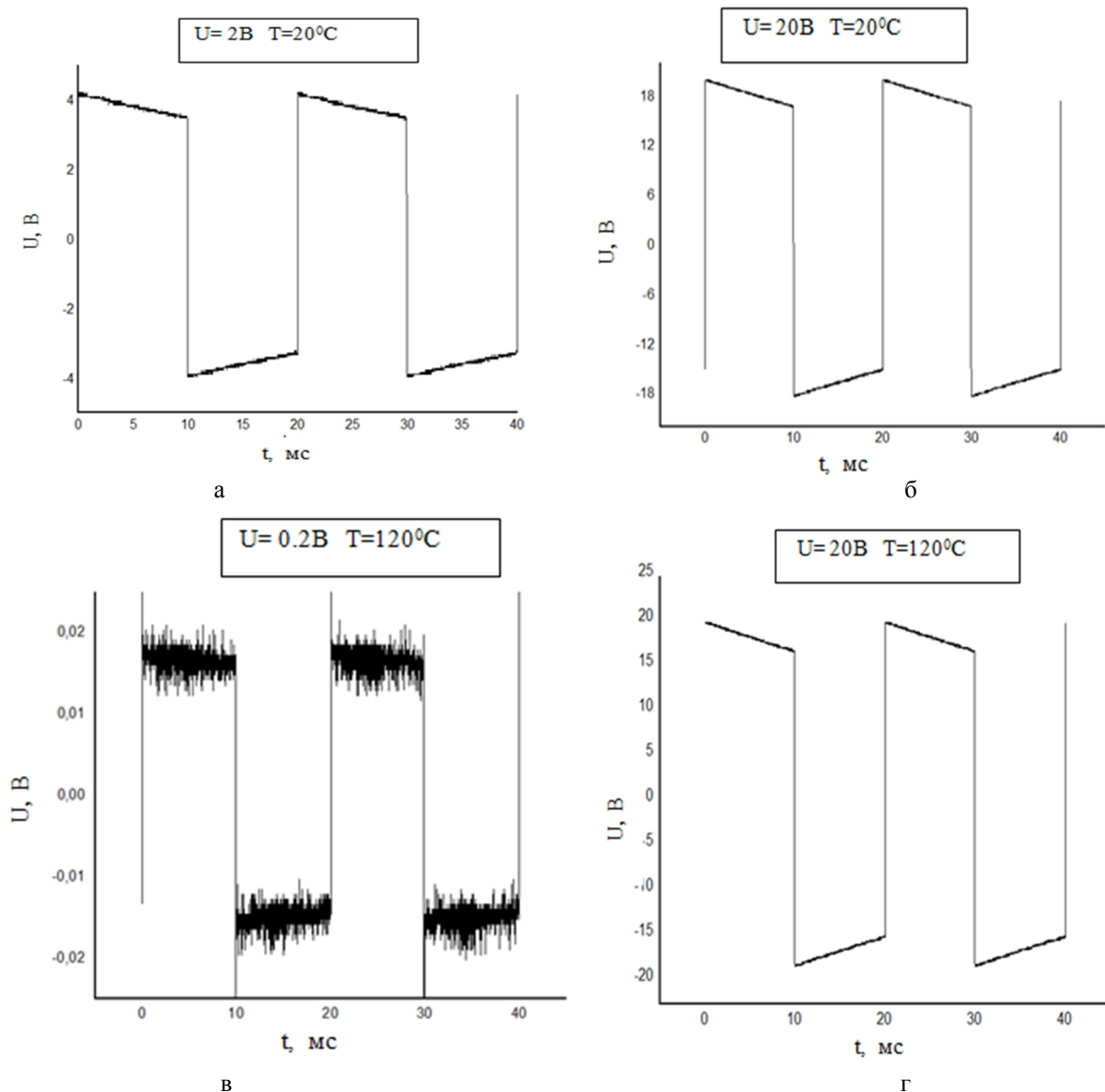


Рис. 3. Залежності $V(t)$ від часу при різних величинах вхідних імпульсів струму для тонкої плівки $\text{PbTe}<\text{TI}>$ і різних температурах зразка: а) $\text{PbTe}<\text{TI}>$ $U = 2\text{В}$; $T = 20^\circ\text{C}$; б) $\text{PbTe}<\text{TI}>$ $U = 20\text{В}$; $T = 20^\circ\text{C}$; в) $\text{PbTe}<\text{TI}>$ $U = 0,2\text{В}$; $T = 120^\circ\text{C}$; г) $\text{PbTe}<\text{TI}>$ $U = 20\text{В}$; $T = 120^\circ\text{C}$.

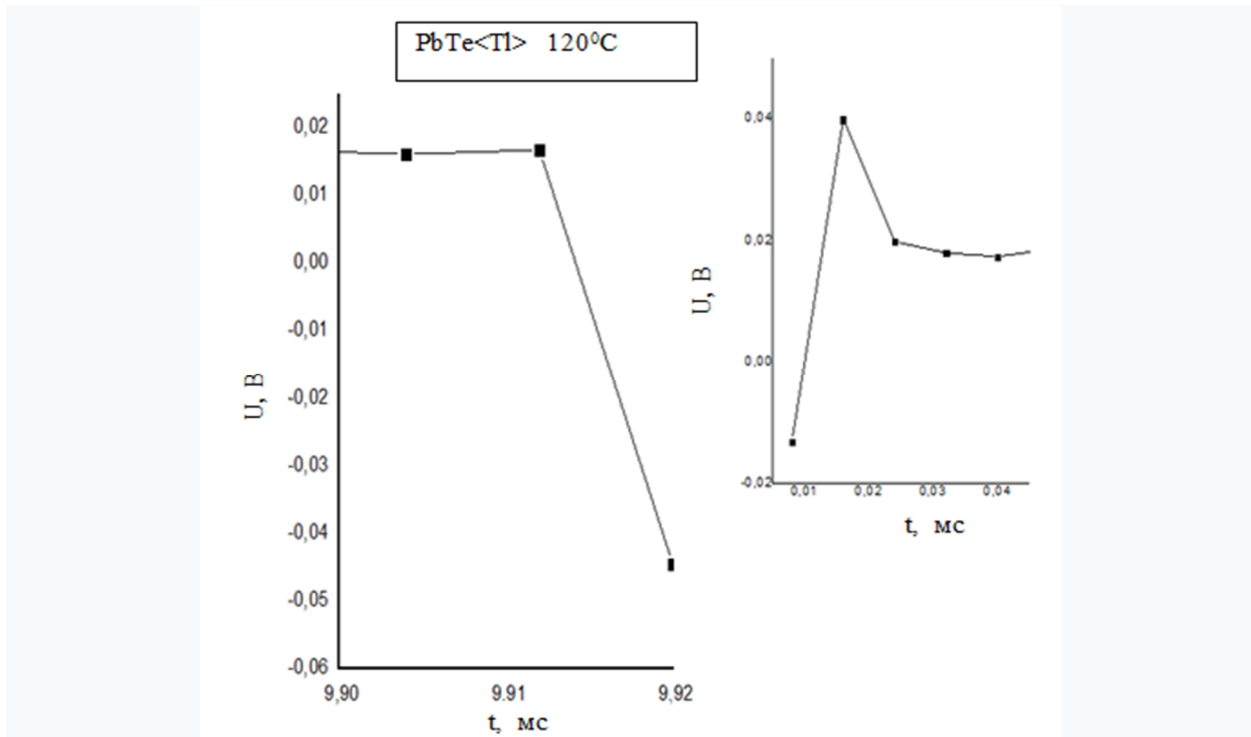


Рис. 4. Часова залежність параметра V_S за великої роздільної здатності – спад імпульсу (на вкладці – ріст імпульсу) для зразка $PbTe<PI>$ ($U = 0,2$ В; $T = 120^{\circ}C$).

оскільки середня температура термоелектричного пристрою може кардинально змінюватися з напрямом проходження I . У цьому випадку використання найменш можливого I для досягнення потрібних величин сигналу в вимірюванні перехідної напруги призведе до результатів, що зменшить вплив температурної залежності ΔT і вплине на точність вимірювання.

Досліджувані зразки відповідних геометричних розмірів, були вмонтовані у ізолюваному макеті вимірювальної установки за допомогою струмових контактів. Тонкі плівки $PbTe<PI>$, площа яких становить 10^{-3} cm^2 , також були перевірені на залежність параметра ZT від їх розміру, що може бути результатом неадіабатичних умов пристрою внаслідок теплового витоку через електричний контакт. Для з'єднання з вимірювальними пристроями використовували двох провідні електричні лінії для введення струму і вимірювання результуючих напруг безпосередньо на всьому пристрої.

На рис. 3 наведено часові залежності напруги $V(t)$ при різних величинах імпульсу струму через електричне коло, що містить вимірювальний зразок у вигляді з тонкої плівки $PbTe<PI>$ товщиною 5×10^{-5} см, площа якої становить 10^{-3} cm^2 . Величину імпульсу напруги від генератора тривалістю 10 мс змінювали у межах $0,2 \div 20$ В, що відповідає величині струму $0,2 \div 20$ мкА.

Вимірювання V_R на фронті імпульсу було використано для визначення електричного опору тонких плівок $PbTe<PI>$. Це високошвидкісне вимірювання електричного опору гарантує, що генеровані термоелектричні напруги не викликають помилки при вимірюванні опору зразка тонких

плівок $PbTe<PI>$.

Часові значення вимірювання V_S пристрою вказують, що релаксація електричного поля досягається приблизно при 10 мкс після спаду на краю імпульсу струму. На рис. 4 наведена часова залежність параметра V_S за великої роздільної здатності – ріст і спад імпульсу в півлогарифмічних координатах для зразка $PbTe<PI>$. Для визначення значення V_S по спаду краю кривої ($t = 0$) використовувалася екстраполяція кривої.

За співвідношенням: $Z_{ef} T = \frac{U}{U_{\sim}} - 1$ оцінено

параметр ZT , що становив величину ≈ 7 і який дає величину параметра $Z \approx 0,02$ 1/К для робочої температури $120^{\circ}C$.

Висновки

Здійснено аналіз методу Хармана як одного з ефективніших методів вимірювання термоелектричних параметрів тонкоплівкових напівпровідників. Досліджено часові залежності проходження імпульсу струму в тонких плівках $PbTe<PI>$ при різних величинах струму імпульсу та різних температурах. З часових залежностей величини електричного поля оцінено параметр ZT і Z , що становив величини відповідно 7 і 0,02 1/К для робочої температури матеріалу плівки $120^{\circ}C$.

Тур Ю.В. - аспірант;

Павловський Ю.В. – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри технологічної та професійної освіти;

Вірт І.С. - професор, д.ф.-м.н.

- [1] B. Beltrán-Pitarch, J. Prado-Gonjal, A.V. Powell, J. García-Cañadas, *Journal of Applied Physics* 125(2), 025111 (2019) (doi.org/10.1063/1.5077071).
- [2] L. Liang, X. Si-chao, L. Guang-hai, *Chinese Journal of Chemical Physics* 29(3), 365 (2016). (DOI: 10.1063/1674-0068/29/cjcp1509194).
- [3] A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii, I. Terasaki, *Journal of Applied Physics* 96(1), 931 (2004) (doi.org/10.1063/1.1753070).
- [4] E.E. Castillo, C.L. Hapenciuc, T. Borca-Tasciuc, *Review of Scientific Instruments* 81(4), 044902 (2010) (doi.org/10.1063/1.3374120).
- [5] B. Kwon, Seung-Hyub Baek, S. Keun Kim, Jin-Sang Kim, *Review of Scientific Instruments* 85(4), 045108 (2014) (doi.org/10.1063/1.487041).
- [6] D. Olaya, Chien-Chih Tseng, Wen-Hao Chang, Wen-Pin Hsieh, Lain-Jong Li, Zhen-Yu Juang, Y. Hernández, *Journal Flat Chem.* 14(1), 100089 (2019) (<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.100089>).
- [7] Zhen-Yu Juang, Chien-Chih Tseng, Y. Shi, Wen-Pin Hsieh, S. Ryuzaki, N. Saito, Chia-En Hsiung, Wen-Hao Chang, Y. Hernandez, Y. Han, K. Tamada, Lain-Jong Li, *Journal Nano Energy* 38(3), 385 (2017) (doi:10.1016/j.nanoen.2017.06.004).
- [8] J. de Boor, V. Schmidt, *Applied Physics Letters* 99(2), 022102 (2011) (doi:10.1063/1.3609325).
- [9] T. Favaloro, A. Ziabari, J.-H. Bahk, P. Burke, H. Lu, J. Bowers, A. Gossard, Z. Bian, A. Shakouri, *Applied Physics Letters* 116(3), 034501 (2014) (doi: 10.1063/1.4885198).
- [10] Y. Hasegawa, M. Otsuka, *AIP Advances* 8(2), 075222 (2018) (doi.org/10.1063/1.5040181).

Y. Tur¹, Y. Pavlovskiy¹, I. Virt^{1,2}

Measurement of Thermoelectric Parameters of Thin-Film Semiconductor Materials Using the Harman Method

¹*Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, 82100 Drohobych, Ukraine, e-mail: tur2014@meta.ua*
²*Rzeszow University, 1, Pigońia Str., 35310 Rzeszow, Poland, isvirt@email.ua*

For the analysis of the measurement of thermoelectric parameters of semiconductors, the Harman pulsed method was used. The authors propose a new approach to determine the thermoelectric quality factor of thin semiconductor films in the temperature interval (300 ÷ 500) K by directly measuring a series of electric circuit parameters. The theory of the method is described in detail and its application in the measurement methodology. The dependences of electrical quantities on the time, namely voltage – V(t), are investigated at different values of current pulses for thin films PbTe<Tl> grown by the pulsed laser deposition.

Keywords: thin films, lead telluride, thermoelectric quality factor, the Harman method, pulsed-laser deposition.