

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, Н.І. Дикун<sup>1</sup>, Р.І. Запыхляк<sup>2</sup>, М.О. Галушак<sup>3</sup>, А.І. Терлецький<sup>4</sup>

## Методика вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів у широкому інтервалі температур

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua), [natalidykun@rambler.ru](mailto:natalidykun@rambler.ru)

<sup>2</sup>Кафедра радіофізики і електроніки Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: [ruslan.zapukhlyak@pu.if.ua](mailto:ruslan.zapukhlyak@pu.if.ua)

<sup>3</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

<sup>4</sup>СНДЦ «Мікроелектроніка» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Галицька, 206, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Запропоновано модифікований метод Хармана для вимірювання основних термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів у широкому інтервалі температур (77-1000 К). Розглянуто елементи теорії термоелектричних явищ та застосування її у методиці вимірювань. Зроблено оцінку похибки експерименту.

**Ключові слова:** метод Хармана, теплопровідність, термо-Е.Р.С., термоелектрична добротність, напівпровідники.

Стаття постуила до редакції 22.12.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

### Вступ

Термоелектричні матеріали (ТЕ) характеризуються наступними параметрами, що визначають їх ефективність практичного використання [1, 2]: питомий електричний опір ( $[r] = \text{Ом} \cdot \text{м}$ ) або питома електропровід-

ність  $\left( s = \frac{1}{r}, [s] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \right)$ , коефіцієнт термо-

Е.Р.С. ( $[a] = \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$ ), коефіцієнт теплопровідно-

сті ( $[c] = \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ), термоелектрична доброт-

ність  $\left( Z = \frac{a^2}{rc} = \frac{a^2 s}{c}, [Z] = \text{К}^{-1} \right)$ , безрозмірна термо-

електрична добротність ( $ZT$ ). Зауважимо, що

термоелектричні матеріали для яких  $Z \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ ,  $ZT \approx 1$  вважаються технологічно оправданими у заданому інтервалі температур. Маючи це на увазі, питання пов'язані із метрологією термоелектричних параметрів є достатньо важливими.

У літературі описано різноманітні методи вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідників. Більшість з них присвячені вимірюванню теплопровідності. В основному це різновиди порівняльного [1] та абсолютного [2,3] методів. Багато авторів намагається узагальнити ці

методи [4,5], однак, питання пошуку оптимального методу вимірювання теплопровідності, а звідси і всіх решти параметрів, для напівпровідникових матеріалів у широкому інтервалі температур, залишається відкритим. У першу чергу це пов'язано з тим, що при вимірюванні цих характеристик необхідно враховувати багато чинників, які впливають на кінцевий результат. Крім того, необхідно мати метод, який би давав в одному експерименті весь спектр термоелектричних характеристик.

Особливої уваги заслуговує так званий метод Хармана [6], який дає можливість здійснювати вимірювання термоелектричних параметрів в інтервалі температур від 100 К до 350 К. Для забезпечення вимірювань у широкому інтервалі температур він вимагає певної модифікації.

Нами запропоновано конструкції вимірювальних комірок, а також додаткові криогенна система та фонові пічі, які забезпечують вимірювання термоелектричних параметрів у широкому інтервалі температур (77-1000 К).

### I. Елементи теорії

Диференціальна термо-Е.Р.С. визначається згідно

$$a_n = \frac{\left| \frac{\mathbf{r}}{\nabla T} \left( \mathbf{j} - \frac{\mathbf{x}}{e} \right) \right|}{|\nabla T|}. \quad (1)$$

Для електронного напівпровідника коефіцієнт термо-Е.Р.С.

$$a_n = \frac{k_0}{e} \left( 2 - \frac{\mathbf{x}}{k_0 T} \right).$$

Враховуючи, що

$$n = \frac{(2pm_n k_0 T)^{3/2}}{4p^3 h^3} e^{\frac{\mathbf{x}}{k_0 T}},$$

а також

$$\frac{\mathbf{x}}{k_0 T} = -\ln \frac{2(2pm_n k_0 T)^{3/2}}{nh^3}$$

для  $a_n$  отримаємо:

$$a_n = \frac{k_0}{e} \left( 2 + \ln \frac{2(2pm_n k_0 T)^{3/2}}{nh^3} \right). \quad (2)$$

Аналогічно до попереднього, що стосується

електронів, для диференціальної термо-Е.Р.С. ( $a_p$ ) діркового напівпровідника будемо мати

$$a_p = \frac{k_0}{e} \left( 2 + \ln \frac{2(2pm_p k_0 T)^{3/2}}{ph^3} \right). \quad (3)$$

Тут  $n$ ,  $p$  – концентрації електронів і дірок;  $m_n$ ,  $m_p$  – маса електронів і дірок;  $m_n$ ,  $m_p$  – рухливості електронів і дірок;  $\xi$  – хімічний потенціал вільних зарядів;  $e$  – заряд електрона;  $j$  – електростатичний потенціал;  $k_0$  – стала Больцмана;  $T$  – термодинамічна температура;  $e_g$  – енергія ширини забороненої зони;

$h = \frac{h}{2\pi}$  – стала Планка.

У випадку власного напівпровідника диференціальна термо-Е.Р.С. ( $a$ )

$$a = \frac{k_0}{e} \frac{1}{nm_n + pm_p} \left\{ nm_n \left( 2 + \ln \frac{2(2pm_n k_0 T)^{3/2}}{nh^3} \right) - pm_p \left( 2 + \ln \frac{2(2pm_p k_0 T)^{3/2}}{ph^3} \right) \right\}. \quad (4)$$

Звідси видно, що вклади, які вносяться в термо-Е.Р.С. електронами і дірками, мають протилежні знаки. Це означає, що термо-Е.Р.С. власного напівпровідника менша ніж домішкового.

Маючи на увазі, що термоелектричні явища пов'язані із енергією, яка переноситься електронами і дірками коефіцієнт теплопровідності  $c$  можна представити

$$c = nm_n \frac{2k_0^2 T}{e} + pm_p \frac{2k_0^2 T}{e} + \frac{nm_n pm_p}{nm_n + pm_p} \frac{(e_g + 4k_0 T)^2}{eT}. \quad (5)$$

При змішаній провідності, поряд з теплом, яке переноситься електронами і дірками, частина теплопровідності обумовлена електронно-дірковими парами, так званою біполярною дифузійною

$$c_{нар} = \frac{nm_n pm_p}{nm_n + pm_p} \frac{(e_g + 4k_0 T)^2}{eT}. \quad (6)$$

Передача тепла здійснюється в цьому випадку за рахунок виділення енергії при рекомбінації електронів і дірок у холодній ділянці напівпровідника, де їх рівноважна концентрація нижча, ніж в нагрітій частині. Якщо концентрації і рухливості для електронів і дірок одного порядку, а  $e_g \gg k_0 T$ , то теплопровідність яка обумовлена

електронно-дірковими парами в  $\left( \frac{e_g}{k_0 T} \right)^2$  раз більша

теплопровідності електронів і дірок.

Крім теплопровідності, пов'язаної із вільними носіями, необхідно враховувати і внесок кристалічної ґратки  $c_s$ . У напівпровідниках часто теплопровідність кристалічної ґратки  $c_s$  того ж порядку, що і теплопровідність, яка обумовлена електронами чи дірками.

Коефіцієнти термо-Е.Р.С. і Пельтье пов'язані співвідношенням Томсона

$$\Pi = aT. \quad (7)$$

Воно може використовуватися для обчислення одного із термоелектричних коефіцієнтів через інший. У випадку домішкового напівпровідника, тобто якщо є носії струму тільки одного знаку

$$\Pi = \frac{2k_0 T - \mathbf{x}}{e}, \text{ а } c = nm \frac{2k_0^2 T}{e}.$$

Враховуючи те, що  $S = enm$ , отримаємо закон Відемана-Франца

$$\frac{c}{S} = \frac{nm \frac{2k_0^2 T}{e}}{enm} = 2 \left( \frac{k_0}{e} \right)^2 T. \quad (8)$$

Він пов'язує теплопровідність ( $c$ ) з електропровідністю ( $S$ ).

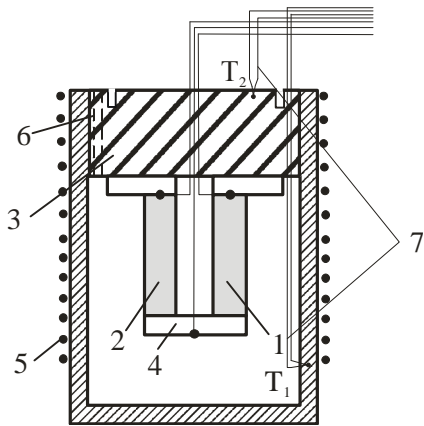
Крім того, важливою характеристикою термоелектричних явищ є так званий коефіцієнт Томсона ( $t_T$ ), який визначає процеси виділення

(поглинання) тепла (тепло Томсона). Він пов'язаний із іншими термоелектричними параметрами співвідношенням

$$t_T = T \frac{d}{dT} \left( \frac{\Pi}{T} \right) = T \frac{da}{dT}. \quad (9)$$

## II. Конструкції вимірювальних комірок для вимірювання термоелектричних параметрів

Викладена вище теорія використовується у роботі [8], яку можна модифікувати за рахунок використання фонові печі (рис. 1), що виконує роль теплового охоронного контура. Це дозволяє виконувати вимірювання термоелектричних параметрів у широкому діапазоні температур (77-1000 К) та забезпечити плавне регулювання температури зразка.



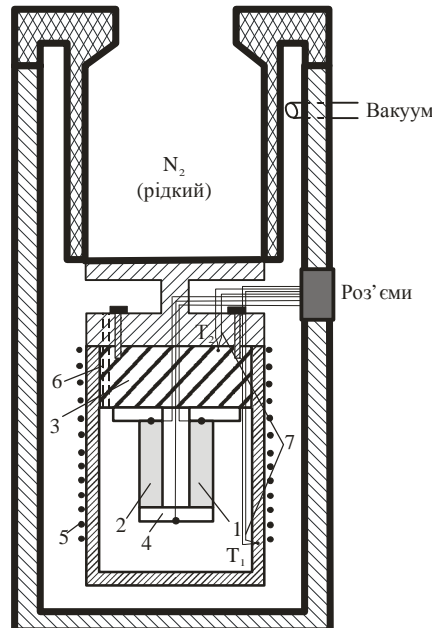
**Рис. 1.** Комірка для вимірювань термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів: 1, 2 – два зразки одного типу провідності з ідентичними розмірами і властивостями, 3 – термостатична основа, 4 – комутуюча металічна пластинка, 5 – фонові печі, 6 – наскрізний отвір, 7 – термодпар хромель-алюмель.

Для забезпечення вимірювань основних термоелектричних параметрів комірка (рис. 1) використовується в двох системах. Для вимірювань в діапазоні (77-500) К комірка приєднується до кріогенної системи (рис. 2). Для вимірювань в діапазоні (300-1000) К комірка від'єднується від кріогенної системи і поміщається під ковпак вакуумного універсального поста типу ВУП-4.

Вимірювальна комірка (рис. 1,2) складається із двох циліндричних зразків 1 і 2 одного типу провідності з ідентичними розмірами і властивостями, термостатичної основи 3 (з якою зразки мають хороший тепловий контакт), металічної пластини 4 (яка комутує верхні кінці зразків), фонові печі 5 (для плавного нагріву від 77 К до 1000 К). В термостатичній основі зроблений наскрізний отвір 6, що забезпечує вакуум при вимірюваннях у двох температурних режимах. Для контролю температури фонові печі і зразка використовуються термодпар хромель-алюмель 7.

## III. Методика вимірювань термоелектричних параметрів

Електрична схема вимірювань показана на рис.3. Вимірювання проводять у два етапи: при постійному і змінному струмах [8]. У першому випадку пропускають постійний струм через зразок  $I \left( j = 0,5 \frac{A}{cm^2} \right)$ . На зразку встановлюється перепад температур  $\Delta T$ . Зниження напруг фіксують за допомогою вольтметрів V1, V2, V3 (рис.3).



**Рис. 2.** Вимірювальна комірка у кріогенній системі (позначення ті ж, що і на рис.1).

Параметри кіл в цьому випадку пов'язані співвідношеннями:

$$\begin{aligned} U_1 &= IR + a\Delta T, \\ U_2 &= a\Delta T, \\ U_3 &= U_1 - U_2 = IR, \end{aligned} \quad (10)$$

де  $U_1, U_2, U_3$  – спади напруг, В;  $I$  – постійний струм, А;  $R$  – електричний опір зразка, Ом;  $a$  – термо-Е.Р.С., В/К.

Рівняння балансу тепла на холодному кінці зразка (контакті) має вигляд

$$aIT = 2 \frac{cS}{l} \Delta T. \quad (11)$$

Тут  $c$  – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(см К);  $l$  – висота зразка, см;  $S$  – площа поперечного перерізу зразка, см<sup>2</sup>.

Із (10) маємо:

$$\begin{aligned} a\Delta T &= U_1 - IR, \\ \Delta T &= \frac{U_1 - IR}{a}, \\ R &= \frac{U_3}{I}. \end{aligned} \quad (12)$$

Із (11) та врахуванням (12) отримаємо, що

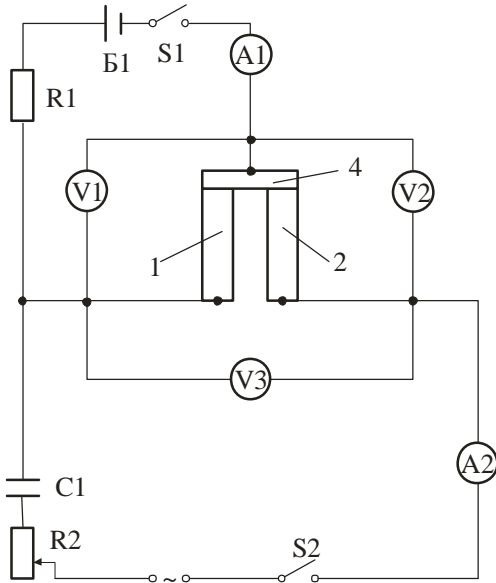


Рис. 3. Електрична схема для вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів (позначення 1, 2, 4 відповідають рис.1) [8].

$$\frac{a^2 T I}{c} = 2 \frac{S}{l} (U_1 - IR). \quad (13)$$

Оскільки  $S = \frac{1}{r}$ ,  $r = \frac{RS}{l}$ , то  $S = \frac{l}{RS}$ . Тоді вираз

(13) перетворимо у вигляд

$$\frac{a^2 T I}{c} = 2 \frac{1}{\frac{l}{RS} R} (U_1 - IR),$$

або

$$\frac{a^2 \frac{l}{RS} T}{c} = 2 \frac{1}{IR} (U_1 - IR).$$

Так як  $Z = \frac{a^2 S}{c}$ , тоді

$$\begin{aligned} ZT &= 2 \frac{1}{IR} (U_1 - IR), \\ ZT &= 2 \left( \frac{U_1}{IR} - 1 \right), \\ ZT &= 2 \left( \frac{U_1}{U_3} - 1 \right). \end{aligned} \quad (14)$$

У другому випадку пропускають змінний струм  $\left( \% = 8 \frac{A}{cm^2} \right)$  через зразки 1 і 2 до зникнення перепаду температур на них. Відсутність  $\Delta T$  контролюють за зникненням термо-Е.Р.С. на зразку 2 за допомогою вольтметра V2.

У стаціонарному стані на холодному контакті виконується умова теплового балансу

$$aIT = \frac{1}{2} \% (R_1 + R_2) = \% R,$$

або

$$a = \frac{\% R}{IT} = \left( \frac{\%}{I} \right)^2 \frac{IR}{T} = \left( \frac{\%}{I} \right)^2 \frac{U_3}{T}. \quad (15)$$

Коефіцієнт теплопровідності визначають із співвідношення

$$c = \frac{a^2 S}{Z}. \quad (16)$$

#### IV. Похибки експерименту при вимірюванні термоелектричних параметрів

Щоб виконати оцінку похибок вимірювань, необхідно виразити основні термоелектричні параметри через величини, що вимірюються.

Враховуючи, що  $S = \frac{l}{RS}$  та  $R = \frac{U_3}{I}$  маємо

$$S = \frac{Il}{U_3 S}. \quad (17)$$

Із виразів (15) і (16) можна стверджувати, що похибки обчислення термо-Е.Р.С. ( $a$ ) та електропровідності ( $S$ ) залежать, в основному, від похибок вимірювальних приладів та похибок вимірювання геометричних розмірів зразків. Вони складають близько 0,5 % при вимірюванні напруги, струму чи температури та 1-2 % при вимірюванні геометричних розмірів. Це означає, що коефіцієнт термо-Е.Р.С. ( $a$ ) та питома електропровідність ( $S$ ) можуть бути визначені з точністю 3-4 %.

Підставляючи (14), (15) та (17) в (16) отримаємо

$$c = \frac{\% U_3 l}{I^3 T S} \frac{1}{2 \left( \frac{U_1}{U_3} - 1 \right)}. \quad (18)$$

З (14) та (18) видно, що для оцінки похибки термоелектричної добротності ( $Z$ ) та теплопровідності ( $c$ ) необхідно оцінити точність

$$\text{величини } f = \left( \frac{U_1}{U_3} - 1 \right).$$

Аналіз показує, що

$$\frac{\Delta f}{f} \leq 2 \frac{\Delta U_3}{a \Delta T}. \quad (19)$$

Оцінимо величину  $\Delta T$  із рівняння теплового балансу (11). Врахуємо, що середнє значення коефіцієнта термо-Е.Р.С. для термоелектричних напівпровідників порядку (200–400)  $mK/K$ ,

середнє значення теплопровідності –  $0,02 \frac{Wm}{cm \cdot K}$ ,

геометричні розміри вимірювальних зразків, як правило, складають  $l \approx 1$  см,  $S \approx 0,2$   $cm^2$ , а струм  $I \approx 0,1$  А. Тоді, за  $T = 77$  К маємо  $\Delta T \approx 0,2$  К, а за  $T = 900$  К –  $\Delta T \approx 2,5$  К.

Підставивши отримані дані для  $\Delta T$  і похибку

вимірювання  $\Delta U_3 \approx 1 \text{ мкВ}$  в (19) маємо, що  $\frac{\Delta f}{f} \approx (0,5 \div 5) \%$ .

Із врахуванням (14) і (18) це означає, що термоелектрична добротність ( $Z$ ) може бути визначена з точністю до 5,5 %, а теплопровідність ( $c$ ) – до 12,5%.

## Висновки

1. Запропоновано модифікований метод Хармана для вимірювання основних термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів у широкому температурному інтервалі (77-1000) К.
2. Особливістю методу є використання фонові печі із можливостями її поєднання у криогенній та вакуумній системах.

3. Представлена теорія методу та методика проведення вимірювань, зроблена оцінка похибок.

*Робота фінансується МОН України (Державний реєстраційний номер 0109U007537, номер договору ДЗ/507-2009 та 0110U000144).*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Дикун Н.І.** – аспірант;

**Запукхляк Р.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

**Галушак М.О.** – доктор фізико-математичних наук, проректор;

**Терлецький А.І.** – кандидат фізико-математичних наук.

- [1] A.D. Stuckes, and R.P. Chasmar. *Report of the Meeting on Semiconductors*. The Physical Society, London, England, p. 119 (1956).
- [2] H.J. Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, p. 250 (2009).
- [3] C.V. Satterthwaite and R.W. Ure. Electrical and Thermal Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *J. Phys. Rev.* **108**(5), pp. 1164-1170 (1957).
- [4] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка. Методи вимірювання теплопровідності напівпровідникових матеріалів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(1), сс. 173-191 (2004).
- [5] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плаї, Івано-Франківськ, 250 с. (2000).
- [6] T.C. Harman, J.H. Cahn, and M.J. Logan. Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect // *Journal of Applied Physics*, **30**(9), pp. 1351-1359 (1959).
- [7] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников*. Физматгиз, Л. 420 с (1962).
- [8] В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Гармашов. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур // *Инженерно-физический журнал*, **47**(6), сс. 977-983 (1984).

D.M. Freik<sup>1</sup>, N.I. Dykun<sup>1</sup>, R.I. Zapukhlyak<sup>2</sup>, M.O. Galuschak<sup>3</sup>, A.I. Terletsy<sup>4</sup>

## Measurement of Thermoelectric Parameters of Semiconductor Materials

<sup>1</sup> Physical-chemical institute of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua), [natalidykun@rambler.ru](mailto:natalidykun@rambler.ru)

<sup>2</sup> Department of Radiophysics and Electronics of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: [ruslan.zapukhlyak@pu.if.ua](mailto:ruslan.zapukhlyak@pu.if.ua)

<sup>3</sup> Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

<sup>4</sup> SSRC «Microelectronics» of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 206, Galycka Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

A modified Harman method for measuring the basic parameters of thermoelectric semiconductor materials in a wide range of temperatures (77-1000 K) is proposed. It was presented the elements of thermoelectric phenomena theory and its application in measurement techniques. Estimation of experiment errors is discussed.