

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА  
ШЕВЧЕНКА

**О.О. Коротченков, А.Б. Надточій**

**ВСТУП ДО ФІЗИКИ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ  
СИСТЕМ. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ  
ПЛІВОК**

Навчально-методичний посібник  
для студентів фізичного факультету,  
науковців та здобувачів ступеня доктор філософії (PhD)

Київ 2020

**Коротченко О.О., А.Б. Надточій**

Вступ до фізики низькорозмірних напівпровідникових систем. Дослідження теплових властивостей тонких плівок. Навчально-методичний посібник для студентів фізичного факультету спеціалізацій „Фізика наносистем” та „Фізика наноструктур в металах та кераміках”. Даний посібник також може бути корисний для науковців та здобувачів ступеня доктор філософії (PhD) відповідних спеціальностей.

Рецензенти: В.С. Стащук, д-р фіз.-мат. наук, проф.,  
О.Я. Оліх, д-р фіз.-мат. наук, доц.

*Рекомендовано до друку Вченою радою фізичного факультету  
(протокол №\_\_ від \_\_\_\_\_ 2020 р.)*

## ЗМІСТ

Передмова	4
1. Термоелектричні явища	5
2. Методика визначення термоелектричних властивостей	12
3. Вимірювання коефіцієнту теплопровідності тонких плівок та шаруватих структур	17
3.1. Загальний підхід до визначення коефіцієнту теплопровідності тонких плівок та шарів	19
3.2. Практичне застосування методу $3\omega$	24
4. Вимірювання електричного опору плівки	29
Використана література	32
Довідкові дані	34

## Передмова

Навчально-методичний посібник „Вступ до фізики низькорозмірних напівпровідникових систем. Дослідження теплових властивостей тонких плівок” призначений для студентів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка спеціалізацій „Фізика наносистем” та „Фізика наноструктур в металах та кераміках”. Посібник може бути також корисним студентам і аспірантам інших університетів, що спеціалізуються у фізиці твердого тіла.

Цей навчально-методичний посібник є результатом узагальнення частини навчального матеріалу, який протягом останніх років викладався на кафедрі загальної фізики у межах спецкурсів „Нанофізика напівпровідників” та „Фізика напівпровідникових наноструктур” для студентів-магістрів Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

За своєю суттю посібник є вступом до проблеми дослідження теплових властивостей напівпровідникових наноструктур. Оскільки сьогодні підвищується зацікавленість до таких структур, їх фізичних властивостей та перспектив практичного використання як основи електроніки майбутнього, нагальною є потреба у навчальних посібниках, в яких цей матеріал був би систематично і достатньо повно викладений. Тому матеріал даного посібника наближено до конспекта лекцій із особливостей методики проведення вимірів тепло- та електропровідності, а також коефіцієнту Зеебека у тонких плівках. Робота з посібником передбачає попереднє знайомство з курсом електрики та основ радіоелектроніки.

## 1. ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА

Термоелектричні явища пов'язують протікання електричних струмів та потоки тепла в напівпровідниках та контактах між ними (напівпровідникових гетеропереходах). Термоелектричні процеси дозволяють безпосередньо перетворювати теплову енергію в електричну й навпаки. За напрямком такого перетворення можна означити два типи пристроїв – термоелектричний генератор та термоелектричний охолоджувач.

Термоелектричні генератори мають великий потенціал для утилізації відпрацьованого тепла електростанцій чи автомобілів. Такі пристрої також можуть забезпечити надійне енергопостачання у віддалених регіонах, як от у апаратах дослідження космічного простору, для реалізації зв'язку на вершинах гір тощо.

Термоелектричні охолоджувачі забезпечують охолодження та контроль температури, зокрема, в блоках корпусування електронних схем та медичних інструментах. При цьому термоелектрика набуває все більшого застосування в сучасних технологіях. Зокрема, прискорений розвиток нанотехнологій протягом останніх десятиріч дозволив значно покращити експлуатаційні характеристики термоелектричних пристроїв.

Термоелектричні явища включають три ефекти: ефект Зеебека, ефект Пельтьє та ефект Томсона.

Термоелектричні явища в напівпровідниках (а також і в провідниках) загалом пов'язані із кінетикою електронних процесів (кінетичне рівняння Больцмана, узагальнена транспортна модель Ландауера – Датта – Лундстрома). Якісне пояснення можливо надати, спираючись на схему Рис. 1.1. Існування різниці температур між правим („гарячим”) та лівим („холодним”) кінцями напівпровідника зумовлює підвищення концентрації вільних носіїв заряду праворуч внаслідок підвищеної швидкості теплової генерації носіїв в цій області. У свою чергу, це викликає дифузію носіїв заряду (як електронів, так і дірок у загальному випадку) від гарячої до холодної області напівпровідника (ліворуч у схемі на Рис. 1.1). Отже, термоелектрорушійна сила (термо-ЕРС) виникає таким чином, що електричний струм ( $I$  на Рис. 1.1) тече проти

градієнта температури. Явище виникнення термо-ЕРС відкрив Томас Йоган Зеєбек.

Як згадувалося вище, спостерігається й зворотній ефект (ефект Пельтьє). Якщо у напівпровіднику тече струм, електрони рухаються й переносять теплову енергію. Результируючий тепловий потік спрямований протилежно до напрямку струму, що також цілком відповідає геометрії Рис. 1.1.

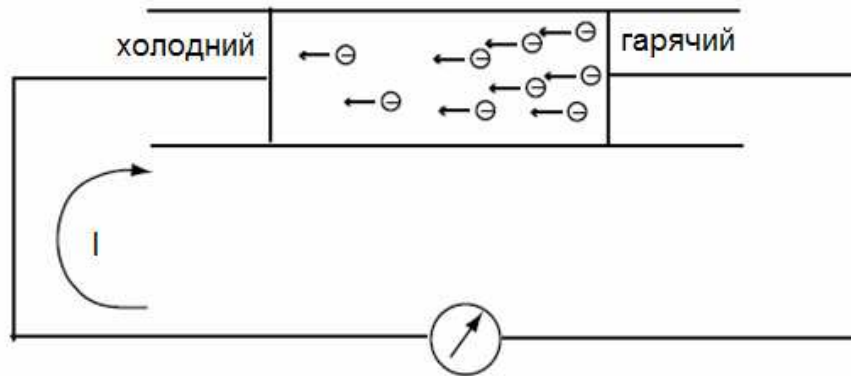


Рис. 1.1. Виникнення термо-ЕРС у напівпровіднику  $n$ -типу.

Зазначимо, що описане виникнення напрямленого потоку носіїв заряду в напівпровіднику (чи провіднику) за наявності градієнта температури (ефект Зеєбека) є лише одним з двох основних джерел виникнення термо-ЕРС, яку називають також об'ємною складовою термо-ЕРС. Існує також інша складова, обумовлена зміною контактної різниці потенціалів з температурою (контактна складова). Таку „термопару” можна утворити, складаючи електричне коло з напівпровідників  $n$ - і  $p$ -типу чи з двох різнорідних провідників (останній варіант ілюстровано на Рис. 1.2).

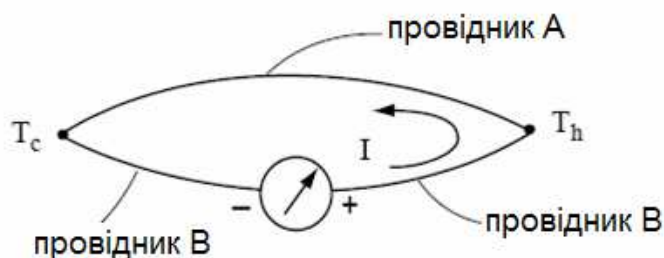


Рис. 1.2. Схема термопари.

Томас Зеєбек встановив, що в колі, що складається з двох різнорідних провідників А і В, виникає електрорушійна сила  $V_T$ , якщо контакти цих провідників А і В підтримуються при різних температурах  $T_h$  і  $T_c$  (Рис. 1.2). Ця ЕРС і називається термоелектрорушійною силою (контактна складова термо-ЕРС). Як показує експеримент, у відносно неширокому діапазоні температур термо-ЕРС пропорційна різниці температур контактів А і В:

$$V = S_{AB}\Delta T, \quad (1.1)$$

де  $\Delta T = T_h - T_c$ , а  $S_{AB}$  називають коефіцієнтом Зеєбека, що вимірюється у В/К.

Коефіцієнт Зеєбека набуває позитивного значення, якщо термо-ЕРС обумовлює електричний струм у дроті А від гарячого контакту із  $T_h$  до холодного, що підтримується при температурі  $T_c$  (Рис. 1.2).

Встановлено, що при протіканні струму скрізь контакт між двома різними провідниками певна кількість теплоти повинна постійно поглинатися або виділятися на контакті, щоб підтримати його температуру на сталому рівні (низька  $T_L$  та висока  $T_H$  на Рис. 1.3). Кількість теплоти  $Q_{\Pi}$  (тепло Пельтьє), що поглинається чи виділяється на контакті за одиницю часу, пропорційна силі струму й змінює знак при оберненні струму. Таким чином,

$$Q_{\Pi} = \Pi_{AB}I, \quad (1.2)$$

де  $\Pi_{AB}$  – коефіцієнт Пельтьє. При цьому  $\Pi_{AB} > 0$  (позитивний ефект Пельтьє), якщо контакт, скрізь який струм надходить до провідника А, нагрівається, а контакт, скрізь який струм залишає провідник А, охолоджується.

Схема на Рис. 1.3 здатна працювати також і в зворотному напрямку. Це означає, що нагрівання (або охолодження) контакту вироблятиме електрику.

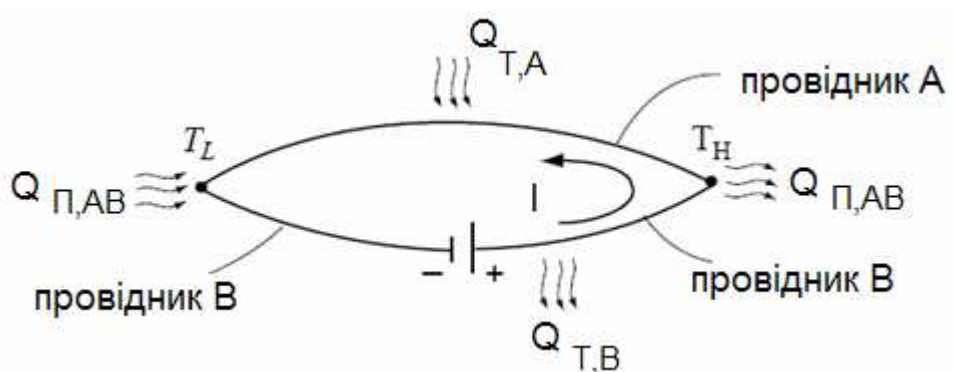


Рис. 1.3. Пояснення ефектів Пельтьє та Томсона.

Експерименти демонструють, що при протіканні струму в колі, поданому на Рис. 1.3, тепло поглинається в провіднику А ( $Q_{T,A}$  на Рис. 1.3) завдяки негативному градієнту температури та виділяється у провіднику В ( $Q_{T,B}$  на Рис. 1.3), в якому встановлюється позитивний градієнт температури. Кількість теплоти  $Q_T$  (тепло Томсона) пропорційна одночасно силі струму та градієнту температури в провіднику, тому

$$Q_{\Pi} = -\tau_{AB} I \nabla T, \quad (1.3)$$

де  $\tau_{AB}$  – коефіцієнт Томсона. Серед трьох термоелектричних коефіцієнтів,  $S$ ,  $\Pi$  та  $\tau$ , коефіцієнт Томсона має особливе значення у тому, що він єдиний може безпосередньо вимірюватися для конкретного матеріалу.

Підкреслимо, що протікання струму у колі обумовлює також виділення у колі джоулевого тепла, пропорційного квадрату сили струму та опору  $R$  провідника. Це тепло виділяється у провіднику незалежно від напрямку струму, тоді як така зміна напрямку  $I$  обумовлює зміну знаку тепла Томсона (поглинання або виділення тепла).

У 1854 р. Вільям Томсон, спираючись на перший і другий закони термодинаміки, запропонував два корисні співвідношення між термоелектричними коефіцієнтами, що пізніше знайшли експериментальне підтвердження (співвідношення Томсона):

$$\Pi_{AB} = S_{AB} T, \quad (1.4)$$

$$\tau_{AB} = T \frac{dS_{AB}}{dT}. \quad (1.5)$$

Врахування співвідношення (1.4) у формулі (1.2) веде до дуже корисного виразу для тепла Пельтьє у вигляді:

$$Q_{\Pi} = S_{AB} I T. \quad (1.6)$$

Причина виникнення ефекту Пельтьє на контакті напівпровідників з однаковим типом носіїв струму (обидва напівпровідники  $n$ - або  $p$ -типу) така ж, як і в разі контакту двох металевих провідників. Носії заряду (електрони або дірки) по різні боки контакту мають різну середню енергію, яка залежить від



енергетичного спектру, концентрації, механізму розсіювання носіїв заряду тощо. Якщо носії, пройшовши крізь контакт, потрапляють в область з меншою енергією, вони передають надлишок своєї енергії кристалічній ґратці. В результаті цього поблизу контакту виділяється тепло Пельтьє ( $Q_{\text{П}} > 0$ ) і температура біля контакту підвищується. При цьому на іншому контакті носії, переходячи в область з більшою енергією, запозичують недостачу енергії від ґратки. Як наслідок, відбувається поглинання тепла Пельтьє ( $Q_{\text{П}} < 0$ ) і зниження температури.

Ефект Пельтьє, як і інші термоелектричні явища, особливо виражений на контактах, створених з електронного ( $n$ -тип) та діркового ( $p$ -тип) напівпровідників, тобто на  $p$ - $n$  переходах. В цьому випадку ефект Пельтьє має дещо інше пояснення. Розглянемо випадок, коли струм в контакті йде від діркового напівпровідника до електронного. При цьому електрони й дірки рухаються назустріч один одному, рекомбінуючи при зустрічі. В результаті їх рекомбінації звільнюється енергія, яка виділяється у вигляді тепла. Цей випадок поданий на Рис. 1.4. При цій побудові враховано той факт, що рівень Фермі (пунктир) розташований ближче до дна зони провідності ( $E_c$ ) у напівпровіднику  $n$ -типу і ближче до вершини валентної зони ( $E_v$ ) у напівпровіднику  $p$ -типу.

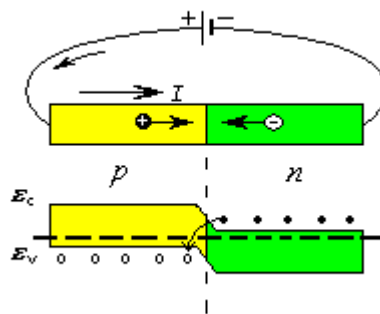


Рис. 1.4. Схема виділення тепла Пельтьє на контакті напівпровідників  $p$ - і  $n$ -типу. Пунктир – рівень Фермі.

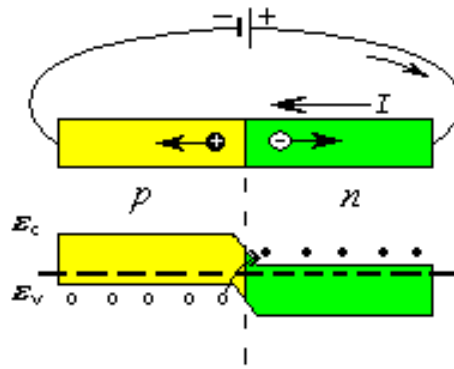


Рис. 1.5. Схема поглинання тепла Пельтьє на контакті напівпровідників  $p$ -і  $n$ -типу. Пунктир – рівень Фермі

Поглинання тепла Пельтьє для випадку, коли струм йде в напрямку від напівпровідника  $n$ -типу до напівпровідника  $p$ -типу, ілюструється на Рис. 1.5. У цьому випадку електрони в напівпровіднику  $n$ -типу та дірки в напівпровіднику  $p$ -типу рухаються в протилежних напрямках від межі поділу на контакті. Зменшення концентрації носіїв заряду в приконтактній області поповнюється за рахунок теплової генерації електронно-діркових пар. На їх створення витрачається енергія теплових коливань атомів ґратки. Утворені електрони й дірки, у свою чергу, переміщуються в протилежні боки від контакту електричним полем, що створене в області просторового заряду, обумовлюючи протікання струму скрізь контакт та народження нових електронно-діркових пар. В результаті на контакті буде поглинатися тепло.

У багатьох застосуваннях велика кількість напівпровідникових елементів  $n$ -і  $p$ -типу провідності з'єднуються електрично послідовно і термічно паралельно із їх розташуванням між двома керамічними пластинами з високою теплопровідністю, але низькою електропровідністю. Як наслідок, утворюється термоелектричний охолоджувач (модуль Пельтьє), що зображено на Рис. 1.6.

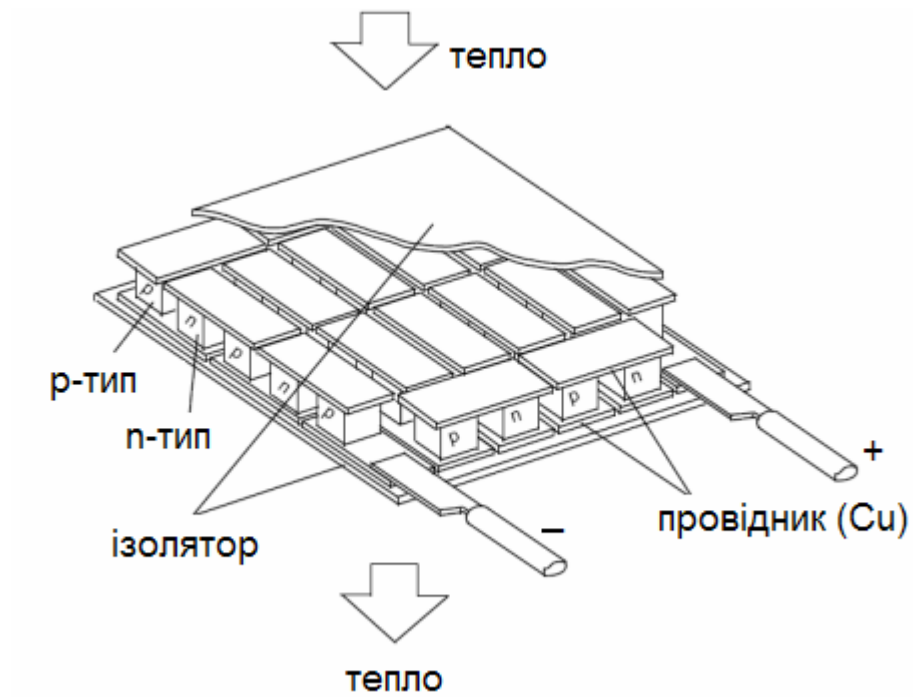


Рис. 1.6. Структура термоелектричного модуля Пельтьє.

Схема протікання електричного струму в такому термоелектричному модулі Пельтьє подана на Рис. 1.7.

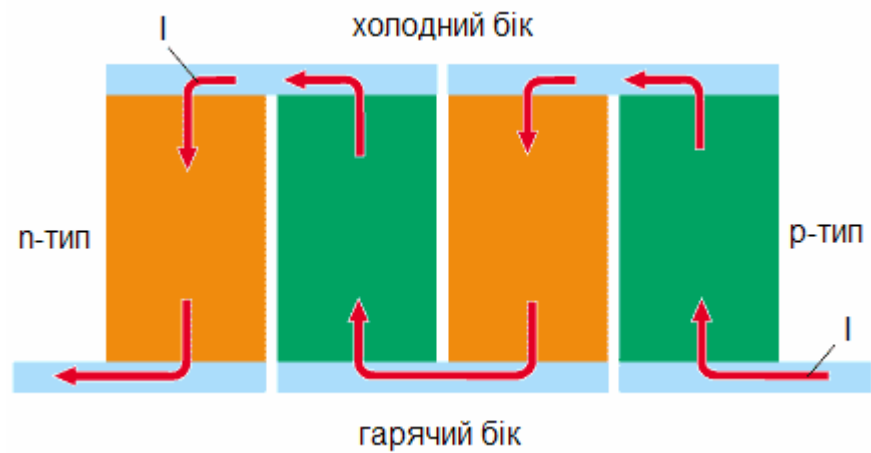


Рис. 1.7. Схема, що ілюструє роботу термоелектричного модуля Пельтьє.

## 2. МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Термоелектричні матеріали характеризуються декількома фізичними параметрами, що є важливими у використанні на практиці. Найбільш важливим з цих параметрів є термоелектрична добротність

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} = \frac{S^2\sigma}{\kappa}, \quad (2.1)$$

де  $S$  – коефіцієнт Зеебека ( $S_{AB}$  у п. 1),  $\rho$  – питомий опір,  $\sigma$  – питома провідність,  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності,  $T$  – температура. Оскільки  $Z$  має розмірність  $K^{-1}$ , часто використовують безрозмірну добротність  $ZT$ . Добротність  $ZT$  є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу. Величина  $ZT$  безпосередньо пов'язана із ефективністю перетворення теплової енергії, коли більші значення  $ZT$  призводять до більш ефективного перетворення тепла в електричний струм.

Іншим зручним параметром є термоелектрична потужність  $S^2\sigma$ , що входить до останнього виразу (2.1). З цього виразу також випливає, що якісні термоелектричні матеріали мають високу потужність  $S^2\sigma$  та низьку теплопровідність  $\kappa$ . Проведені дослідження засвідчили, що деякі напівпровідники добре відповідають поставленим до термоелектричних матеріалів вимогам [1].

Одним із способів збільшення електропровідності є легування матеріалів. Однак, сильне легування зменшує термо-ЕРС, оскільки рівень Фермі зміщується ближче до краю відповідної зони (зони провідності у напівпровіднику  $n$ -типу, валентної зони у напівпровіднику  $p$ -типу, див. Рис. 1.4, 1.5). Важливим є знаходження рівня легування, що відповідає оптимізованому коефіцієнту термоелектричної потужності  $S^2\sigma$ .

Для зменшення теплопровідності  $\kappa$  часто використовують методи розупорядкування кристалічної ґратки. Однак, таке розупорядкування зменшує рухливість носіїв заряду внаслідок їх додаткового розсіювання на недосконалоостях ґратки, що у свою чергу викликає зменшення

електропровідності  $\sigma$ . Для мінімізації цього ефекту часто використовують заміщення атомів основного матеріалу ізоелектронними домішками. Через різні розміри та маси, атоми заміщення ефективно розсіюють короткохвильові фонони, тим самим знижуючи теплопровідність  $\kappa$  й обмежуючи електропровідність  $\sigma$  в меншій мірі. Інший підхід полягає в збільшенні коефіцієнта  $S^2\sigma$  шляхом регулювання густини електронних станів (DOS) з використанням квантово-розмірних ефектів у таких матеріалах, як квантові ями, нанонитки та квантові точки.

Термоелектричні параметри деяких вживаних матеріалів зібрано у розділі Довідкові дані.

Існує декілька методів вимірювання термоелектричної добротності. Часто незалежно вимірюються параметри, які входять до термоелектричної добротності і далі за наведеною формулою обчислюється величина  $Z$ .

Інший, метод Хармана [2], полягає у безпосередньому вимірі термоелектричної добротності за допомогою виміру електричної напруги на зразку при протіканні електричного струму. При цьому необхідність у вимірі температури відсутня. На сьогоднішній день існує декілька модифікацій цього метода, одна з яких викладена нижче.

Нехай у зразку напівпровідника  $n$  – або  $p$  – типу довжиною  $L$  та поперечним перерізом  $A$  протікає електричний струм  $I$  (Рис. 2.1). Верхній кінець зразка з координатою  $x=0$  приєднаний до термостата і має незмінну температуру  $T_0$ . Нижній кінець зразка з координатою  $x=L$  знаходиться у вакуумі та не має конвекційного теплообміну з оточуючим середовищем. Крім того, знехтуємо також теплообміном за рахунок випромінювання. Обидва кінці зразка металізовані та під'єднані до джерела електричного струму.

Внаслідок проходження струму крізь зразок у ньому виділяється тепло Джоуля-Ленца  $J^2\rho$ , де  $J$  – густина струму. Внаслідок ефекту Пельтьє на кінцях зразка виділяється або поглинається тепло в залежності від напрямку струму та типу напівпровідника.

Потік тепла  $q$  та електричне поле  $E$  у зразку можна записати у вигляді

$$q = JTS - K\nabla T, \quad (2.2)$$

$$E = J\rho + S\nabla T. \quad (2.3)$$

Баланс енергії в стаціонарних умовах описується рівнянням:

$$\nabla(K\nabla T) + J^2\rho - JT\nabla S = 0, \quad (2.4)$$

де перший доданок описує потік тепла за рахунок теплопровідності, другий – нагрівання Джоуля-Ленца, а третій – охолодження/нагрівання за рахунок ефекту Пельтьє.

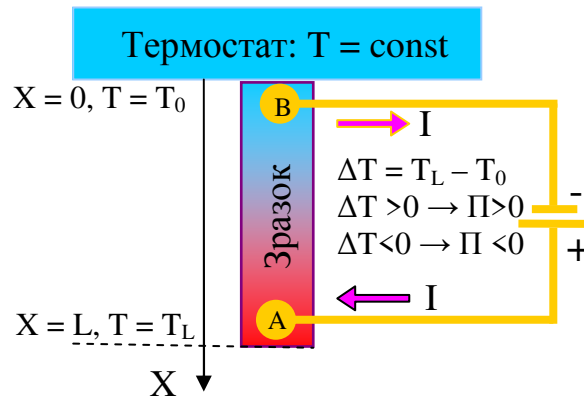


Рис. 2.1. Пояснення метода Хармана. А та В – електричні контакти, приєднані до напівпровідника.

Розглянемо процес протікання струму через зразок, знехтуючи при цьому тепловиділенням за рахунок омичних втрат, що можна вважати справедливим коли за час проходження струму, нагрівання зразка є незначним. Інтегруючи рівняння (2.3), отримаємо напругу на зразку, що утворюється внаслідок проходження струму крізь зразок.

Ця напруга,  $V_i = V_r + V_s$ , складається з резистивної частини  $V_r = IR$  та напруги Зеебека  $V_s = S(T_1 - T_0)$ . При різкому перериванні струму напруга на зразку швидко зменшується від величини  $V_i$  до  $V_s$  і потім повільно спадає до нуля. Таким чином, можна виділити дві компоненти напруги,  $V_r$  та  $V_s$ . Опір зразка можна отримати із  $V_r$  як  $R = V_r / I$ . Вимірюючи різницю температур на кінцях зразка  $\Delta T = T_1 - T_0$  та використовуючи розв'язок рівняння (2.4), можна визначити коефіцієнт Зеебека

$$S = \frac{V_S}{\Delta T} \quad (2.5)$$

та теплопровідності

$$\kappa = \frac{I \cdot S \cdot \bar{T} \cdot L}{\Delta T \cdot A}, \quad (2.6)$$

де  $\bar{T}$  – середня температура зразка. Безпосередньо безрозмірну термоелектричну добротність можна визначити за допомогою виразу

$$ZT = \frac{V_S}{V_r}. \quad (2.7)$$

Блок-схему експериментальної установки для вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідників наведено на Рис. 2.2. Зразок 1 знаходиться у камері кріостата (2). Джерело струму (3) складається з 12-ти бітного цифро-аналогового перетворювача та буферного підсилювача з високим вихідним опором. Такий буферний підсилювач можна реалізувати на основі операційного підсилювача, до виходу якого під'єднано баластний опір, набагато вищий за опір зразка. Тоді струм, що протікає через зразок, практично не буде залежати від опору зразка.

Наприклад, обравши зразок з питомим опором  $\rho = 0,01$  Ом·см та розмірами: довжина  $L = 25$  мм, ширина  $w = 5$  мм і товщина  $h = 0,5$  мм, знайдемо опір зразка як  $R_3 = \rho L / (w h) = 0,01$  Ом·см  $\times 2,5$  см  $/(0,5$  см  $\times 0,05$  см) = 1 Ом.

Величина баластного опору повинна бути принаймні в декілька разів більша за опір зразка. Чим більша різниця, тим більш ідеальним є джерело струму. З іншого боку, на вибір величини баластного опору впливають параметри операційного підсилювача, у якому як вихідна напруга, так і вихідний струм повинні бути одночасно досить високими.

В наведеній на Рис. 2.2 установці було викориснано операційний підсилювач ОРА548, який при вихідній напрузі 30 В може забезпечити струм до 3 А. Припустимо, що баластний опір має величину  $R_B = 19$  Ом, тоді загальний опір, під'єднаний до виходу операційного підсилювача, складе  $R_3 + R_B = 20$  Ом. При вихідній напрузі операційного підсилювача 20 В струм, що

протікає через зразок, буде складати величину  $I = 20/20 = 1$  А. Відповідно, можна оцінити неідеальність джерела струму  $Q = I / I_{KЗ}$  як відношення струму  $I$ , що протікає крізь зразок, до струму короткого замикання джерела струму  $I_{KЗ}$ . При  $I_{KЗ} = 20/19 = 1,0526$  А одержимо  $Q = (1 / 1,0526) \times 100\% = 95\%$ .

Електричний струм  $I$  у зразку утворює падіння напруги  $V$  на ньому. Після підсилення за допомогою буферного підсилювача (4) ця напруга вимірюється за допомогою 16-бітного аналогово-цифрового перетворювача (5) та у цифровому вигляді передається до комп'ютера (7). Напруги від датчиків температури (8) також через аналого-цифровий перетворювач (АЦП) подаються до комп'ютера. Керування температурою кріостата у діапазоні температур 10–300 К здійснюється за допомогою контролера (6) через цифровий порт RS232 комп'ютера.

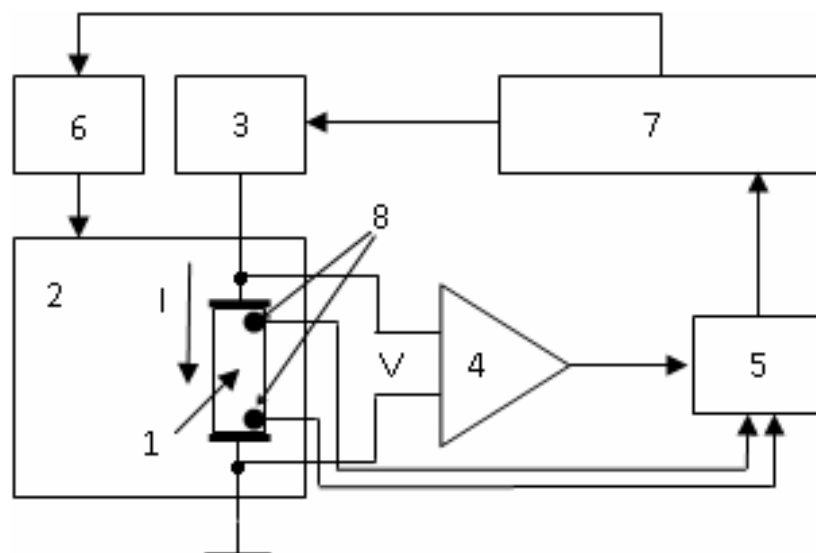


Рис. 2.2. Схема експериментальної установки для дослідження температурних залежностей термоелектричних властивостей: 1 – зразок, 2 – кріостат, 3 – джерело струму, 4 – буферний підсилювач, 5 – аналого-цифровий перетворювач (АЦП), 6 – контролер температури, 7 – комп'ютер, 8 – датчики температури.

Як приклад, наведемо виміри на зразках кремнію  $n$ -типу з питомим опором  $\rho = 0,01\text{--}0,02$  (Ом·см). На Рис. 2.3 наведено кінетику спаду напруги на зразку після вимкнення струму. Наведені дані свідчать, що після вимкнення струму напруга не зникає зовсім, а спочатку різко зменшується, а згодом повільно, протягом декількох десятків секунд, спадає.



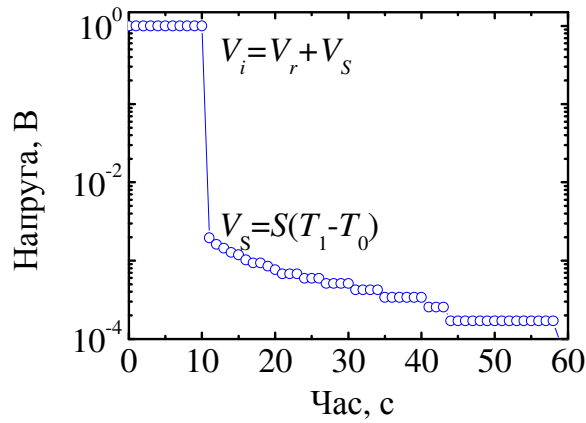


Рис. 2.3. Кінетика спаду термоелектричної напруги після вимкнення струму (у схемі на Рис. 2.2) для зразка Si.

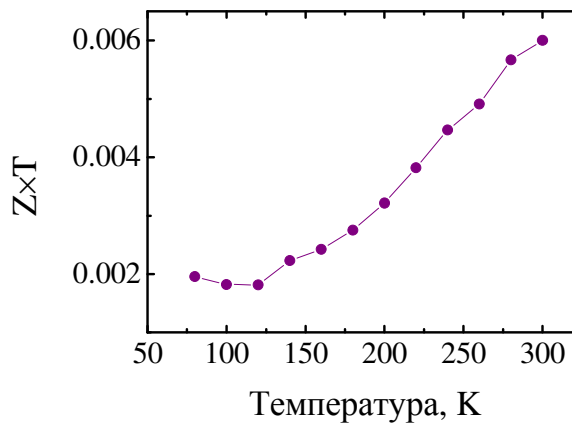


Рис. 2.4. Виміряна у схемі Рис. 2.2 залежність безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$  від температури для зразка Si.

За наведеними даними кінетики спаду термоелектричної напруги можна побудувати залежності безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$  в залежності від температури, які подано на Рис. 2.4. Видно, що ці дані в цілому узгоджуються зі значеннями термоелектричної добротності для кремнію, отриманими іншими методами (див. розділ Довідкові дані).

### 3. ВИМІРЮВАННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТА ШАРУВАТИХ СТРУКТУР

В найпростішому випадку стаціонарного теплового потоку (Рис. 3.1) коефіцієнт теплопровідності плівки товщиною  $L$  визначається виразом

$$\kappa = \frac{QL}{T_A - T_B}, \quad (3.1)$$

де  $Q = Q_A = Q_B$  є потоками тепла крізь поверхні А та В.

В багатьох випадках складно отримати окремо-існуючу плівку мікро- чи нано-розмірів та виміряти її теплопровідність. Як правило, така плівка наноситься на підкладку. Крім того, сама ця плівка може бути не одношарова, а складатися з багатьох шарів. У цьому випадку виникає питання вимірювання коефіцієнту теплопровідності плівки чи окремого шару шаруватої структури, відмінного від його значення у підкладці. З цією метою було розроблено декілька методик, коли для вимірювання коефіцієнту теплопровідності використовуються циклічні теплові потоки. Наприклад, методи термовідбивання, фотоакустики або  $3\omega$  [3].

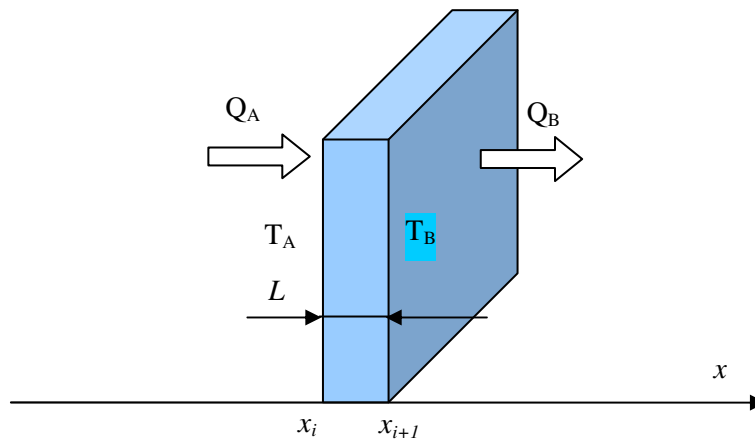


Рис. 3.1. Загальна схема вимірювання коефіцієнту теплопровідності плівки товщиною  $L$ .  $Q_A$ ,  $Q_B$  – потоки тепла крізь ліву та праву поверхні плівки,  $T_A$ ,  $T_B$  – відповідні температури на поверхнях А та В.

У всіх цих методах використовується джерело тепла із періодично змінним тепловим потоком, який назвемо „нагрівачем” та спосіб вимірювання температури на поверхні плівки, який назвемо „термометром”. Наприклад для методів термовідбивання та фотоакустики нагрівачем є оптичне випромінювання. У  $3\omega$ -методі нагрівачем є металева плівка у якій виділяється тепло при проходженні крізь неї електричного струму.

Що є термометром у цих методах? У методі термовідбивання використовується ефект залежності коефіцієнту відбивання світла від

температури поверхні. У фотоакустичному методі тепло від поверхні плівки нагріває газ у фотоакустичній комірці, який починає періодично розширюватись і стискатись з частотою  $\omega$ , тобто виникають акустичні коливання, які приймаються мікрофоном. У  $3\omega$ -методі термометром є сам нагрівач, тобто при проходженні струму частотою  $\omega$  через нагрівач, його температура й, відповідно, опір циклічно змінюється з частотою  $2\omega$  та, внаслідок нелінійних процесів, на нагрівачі утворюється компонента електричної напруги з частотою  $3\omega$ , пропорційна до амплітуди коливань температури на поверхні.

Незважаючи на різноманітні способи нагрівання та вимірювання температури, реалізовані в цих методах, процеси поширення тепла у багат шарових плівках можна розглянути в рамках єдиного підходу.

### 3.1. Загальний підхід до визначення коефіцієнту теплопровідності тонких плівок та шарів

Розглянемо  $i$ -й шар шаруватої структури, що зображено на Рис. 3.1. Виділений шар має ліву (А) та праву (В) стінки та внутрішню частину із такими параметрами: густина  $\rho$ , теплопровідність  $\kappa$  та теплоємність  $C$ . В одновимірному випадку (розглядається потік тепла в напрямку  $x$ ) температура  $T$  у такому шарі, залежна від координати  $x$  та часу  $t$ , описується рівнянням теплопровідності:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (3.2)$$

Розглянемо випадок, коли потік тепла, що надходить до поверхні А шару, змінюється циклічно із частотою  $\omega$ . Шукатимемо розв'язок рівняння (3.2) у вигляді:

$$T = \theta(x)e^{i\omega t}, \quad (3.3)$$

де  $\theta(x)$  – комплексна функція, що залежить від  $x$ , а  $\omega$  – колова частота. Підставивши рівняння (3.3) у рівняння (3.1), отримаємо

$$\frac{d^2 \theta(x)}{dx^2} = q^2 \theta(x), \quad (3.4)$$

де  $q^2 = i\omega\rho C / \kappa$ . Рівняння (3.4) має загальний розв'язок у вигляді

$$\theta(x) = a \exp(-qx) + b \exp(qx), \quad (3.5)$$

де  $a$  та  $b$  – константи, що визначаються із граничних умов на поверхні плівки.

Позначимо коефіцієнт термодифузії як  $\alpha = \kappa / \rho C$ , тоді  $q^2 = i\omega / \alpha$ . Параметр  $q$  із рівняння (3.4) має назву теплового хвильового числа, що можна подати у вигляді  $q = \sqrt{i\omega / \alpha} = (1+i)\sqrt{\omega / 2\alpha}$ . З урахуванням (3.5) рівняння (3.3) в загальному випадку може бути записане як добуток експоненціальної та періодичної компонент

$$T(x, t) = A e^{-\beta x} e^{i(\omega t - \beta x)}, \quad (3.6)$$

тобто має вигляд затухаючої хвилі із хвильовим числом  $\beta = \sqrt{\omega / 2\alpha}$  і таким самим коефіцієнтом загасання. У цьому сенсі поширення тепла можна порівняти із поширенням хвиль і назвати тепловою хвилею.

Із рівняння (3.5) за допомогою закону Фур'є потік тепла  $Q = -\kappa \frac{\partial \theta(x)}{\partial x}$  можна отримати у вигляді

$$Q = \kappa q (a e^{-qx} - b e^{qx}). \quad (3.6)$$

Позначимо  $L_i = x_{i+1} - x_i$  – товщина  $i$ -го шару. Запишемо граничні умови для  $i$ -го шару у вигляді:

$$\begin{aligned} \theta_{ai} &= \theta_{i-1} \big|_{x=x_i} = \theta_i \big|_{x=x_i}; \theta_{bi} = \theta_i \big|_{x=x_{i+1}} = \theta_{i+1} \big|_{x=x_{i+1}} \\ Q_{ai} &= Q_{i-1} \big|_{x=x_i} = Q_i \big|_{x=x_i}; Q_{bi} = Q_i \big|_{x=x_{i+1}} = Q_{i+1} \big|_{x=x_{i+1}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

За цими умовами температура та потік тепла на правому боці  $(i-1)$ -го шару дорівнюють відповідним значенням на лівому боці  $i$ -го шару. Аналогічно, температура та потік тепла на правому боці  $i$ -го шару повинні дорівнювати температурі та потоку тепла на лівому боці  $(i+1)$ -го шару. Рівняння (3.7) можна записати у вигляді системи 2 лінійних рівнянь:

$$\begin{bmatrix} \theta_{ai} \\ Q_{ai} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(q_i L_i) & \sinh(q_i L_i) (\kappa_i L_i)^{-1} \\ \kappa_i L_i \sinh(q_i L_i) & \cosh(q_i L_i) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{bi} \\ Q_{bi} \end{bmatrix}. \quad (3.8)$$

Квадратна  $2 \times 2$  матриця із (3.8) зв'язує значення температури та потоку тепла із правого та лівого боку плівки. Відзначимо, що матриці такого типу називаються також чотирьохполіусниками. Таким чином, поширення тепла у шарі твердого тіла скінченної товщини описується чотирьохполіусником.

При наявності декількох шарів у експериментальній структурі можна просто перемножити матриці чотирьохполіусників й отримати зв'язок між першим та останнім шаром багатошарової структури, як графічно ілюстровано на Рис. 3.2.

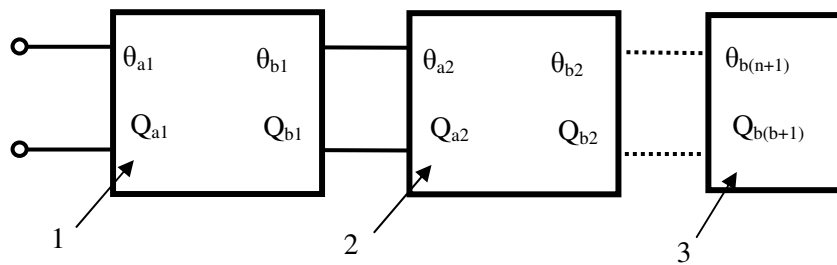


Рис. 3.2. Модель багатошарової плівки у вигляді послідовно-сполучених чотирьохполіусників (1 та 2), під'єднаних до поглинача тепла 3.

При збільшенні довжини шару до нескінченності він перетворюється у поглинач тепла і стає двополіусником, тобто таким елементом, що пов'язує температуру та потік тепла на поверхні твердого тіла співвідношенням  $\theta = Z_i Q$ . Параметр  $Z_i$  називається тепловим імпедансом. На Рис. 3.2 елемент 3 ілюструє такий поглинач тепла. Слід зауважити, що, на відміну від теплового опору, який широко використовується у інженерних теплових розрахунках, тепловий імпеданс є комплексною величиною, залежною від частоти.

Виходячи з рівнянь (3.4, 3.6), можна показати, що для напівнескінченного твердого тіла

$$Z_i = \frac{1}{\kappa q} = \frac{1}{\sqrt{j\omega\rho C\kappa}}.$$

Для обмеженого шару із товщиною  $L$  тепловий імпеданс розраховується за рівняннями (3.8). Позначимо квадратну  $2 \times 2$  матрицю у виразі (3.8) символом  $p$ . Якщо чотирьохполіусник  $p$  з'єднаний з двополіусником  $Z_b = \theta_b/Q_b$ , то вхідний імпеданс  $Z_a = \theta_a/Q_a$  термічно-навантаженого чотирьохполіусника записується у вигляді

$$Z_a = \frac{Z_b p_{1,1} + p_{1,2}}{Z_b p_{2,1} + p_{2,2}}. \quad (3.9)$$

Таким чином, використовуючи формулу (3.9), будь яку кількість шарів можна звести до двополіусників та знайти тепловий імпеданс багатошарової структури.

При неідеальному тепловому контакті між двома шарами можливий випадок, коли температури у місті з'єднання неоднакові. Для опису такого випадку вводиться поняття поверхневого питомого теплового опору,

$$R = \frac{T_A - T_B}{Q},$$

що дорівнює різниці температур між шарами, поділеному на потік тепла, який проходить крізь поверхню. Поверхневий тепловий опір вважається частотно незалежним та має таку передаточну матрицю

$$\begin{bmatrix} \theta_a \\ Q_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & R \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_b \\ Q_b \end{bmatrix}. \quad (3.10)$$

За необхідності врахування теплового опору цю матрицю включають поміж двома імпедансними матрицями відповідних шарів.

Проілюструємо використання формули (3.8) на прикладі пластини товщиною 500 мкм для різних матеріалів із параметрами, наведеними у Табл. 3.1. Для спрощення вважатимемо, що пластина з'єднана з ідеальним поглиначем тепла, який має тепловий імпеданс  $Z = 0$ .

Таблиця 3.1. Параметри, використані для розрахунків кривих на Рис. 3.3 та 3.4.

Матеріал	Теплопровідність Вт/(м·К)	Теплоємність кДж/(кг·К)	Густина кг/м <sup>3</sup>
Мідь	401	0,385	8960
Алюміній	237	0,902	2700
Кремній	148	0,711	2330
Оксид кремнію	1,38	0,745	2220
Оргскло	0,19	1,5	1180

На Рис. 3.3, 3.4 подано розраховану залежність теплового імпедансу (модуль та зсув фази) від частоти. Із цих розрахунків видно, що навіть плівка товщиною 1 мкм, нанесена на пластину кремнію товщиною 500 мкм, може суттєво вплинути на характер залежності теплового імпедансу від частоти. Чим менша теплопровідність плівки тим більший вплив на імпеданс вона має. Підганяючи параметри моделі до експериментальних даних можна отримати в результаті теплопровідність тонкої плівки нанесену на підкладку.

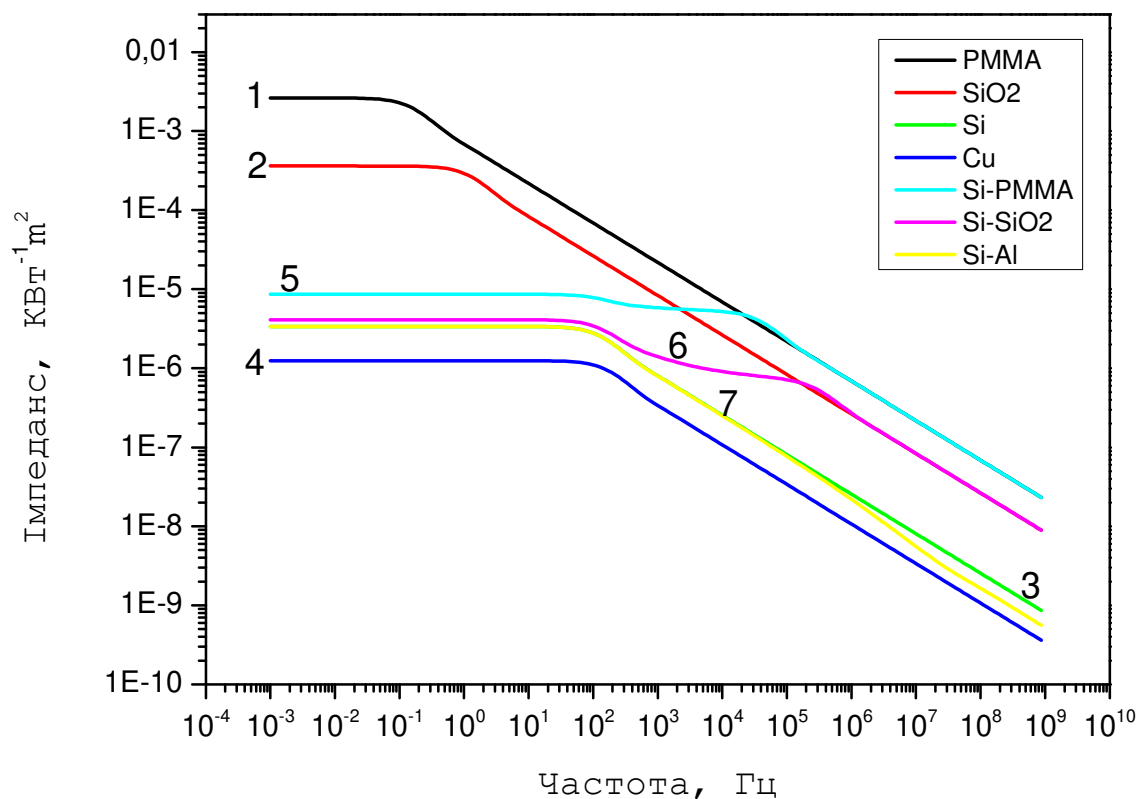


Рис. 3.3. Залежність модуля теплового імпедансу від частоти. Криві 1-4 – пластинки товщиною 500 мкм оргскла (1), оксиду кремнію (2), кремнію (3) та міді (4). Криві 5-7 – пластина кремнію товщиною 500 мкм із нанесеним шаром товщиною 1 мкм із матеріалів оргскла (5), оксиду кремнію (6) та алюмінію (7).

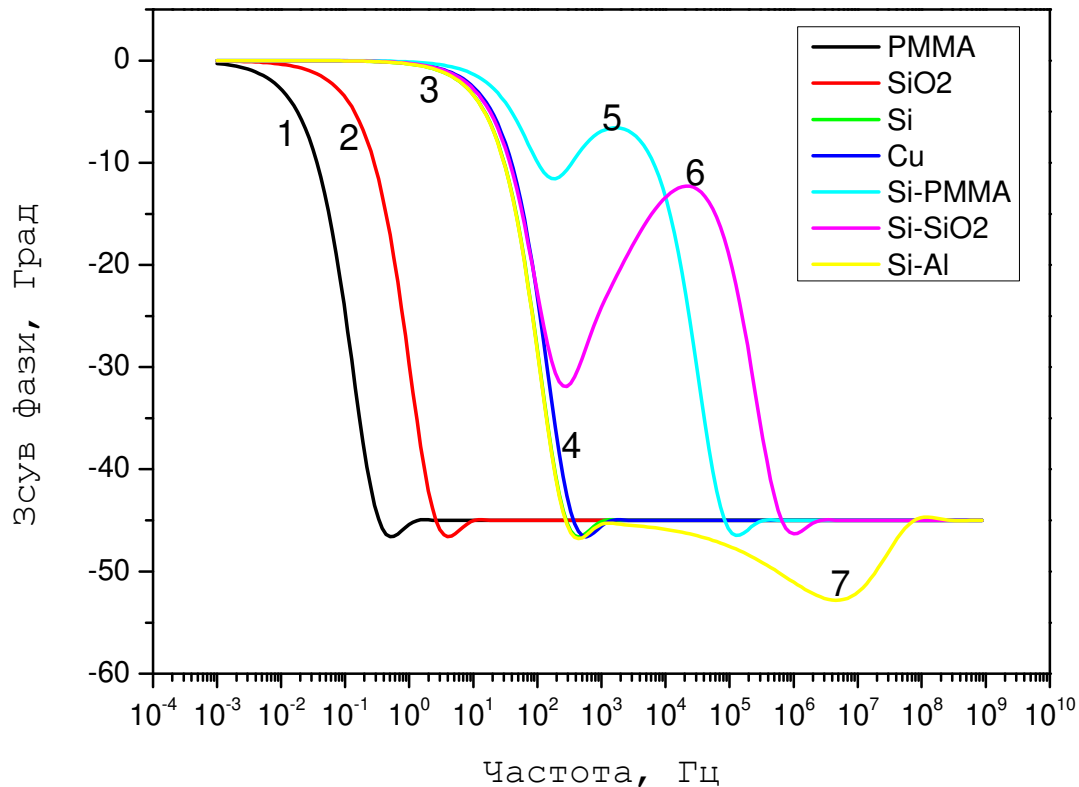


Рис. 3.4. Залежність зсуву фази у фазовому множнику теплового імпедансу від частоти. Криві 1-4 – пластинки товщиною 500 мкм оргскла (1), оксиду кремнію (2), кремнію (3) та міді (4). Криві 5-7 – пластина кремнію товщиною 500 мкм із нанесеним шаром товщиною 1 мкм із матеріалів оргскла (5), оксиду кремнію (6) та алюмінію (7).

### 3.2. Практичне застосування методу $3\omega$

Розглянемо нагрівач у вигляді вузької довгої плівки або дроту (Рис. 3.5). Такі нагрівачі використовують у  $3\omega$  методі для вимірювання теплопровідності твердих тіл або рідин. Струм через нагрівач протікає на частоті  $\omega$ , а тепло виділяється кожний напівперіод, тобто на частоті  $2\omega$ . Вважатимемо, що температура у такій системі залежить тільки від відстані від нагрівача, тому зручно скористатися рівнянням теплопровідності у циліндричних координатах [4]:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad (3.11)$$

де  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ .



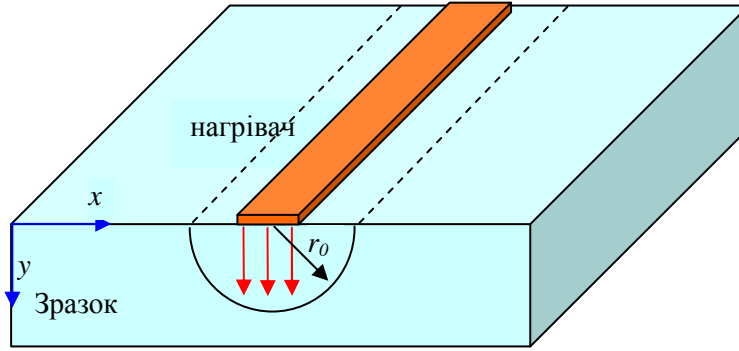


Рис. 3.5. Схема розташування нагрівача у 3ω методі.

Використовуючи рівняння (3.3) та (3.11), отримаємо

$$\frac{1}{r} \frac{d\theta(r)}{dr} + \frac{d^2\theta(r)}{dr^2} = q^2 \theta(r), \quad (3.12)$$

де  $q = \sqrt{2i\omega/\alpha}$  з урахуванням того, що частота теплового потоку  $2\omega$ . Рівняння (3.12) можна звести до модифікованого рівняння Бесселя нульового порядку, що має загальний розв'язок у вигляді

$$\theta(qr) = c_1 I_0(qr) + c_2 K_0(qr), \quad (3.13)$$

де  $c_1$  та  $c_2$  – константи, що визначаються із граничних умов,  $I_0(qr)$  – модифікована функція Бесселя першого роду нульового порядку та  $K_0(qr)$  – модифікована функція Бесселя другого роду нульового порядку. Функція  $I_0(qr)$  прямує до нескінченності при  $r \rightarrow \infty$ , тому ми її відкидаємо й залишаємо лише другий доданок у (3.13). Константу  $c_2$  визначаємо з умови, що через поверхню циліндра радіусом  $r_0$  проходить потужність  $P_0$ . В результаті отримаємо такий розв'язок

$$T_{2\omega}(r, t) = \frac{P_0}{2\pi\kappa l_h} K_0(qr) e^{2i\omega t}, \quad (3.14)$$

де  $l_h$  – довжина нагрівача. Якщо нагрівач знаходиться на поверхні напівнескінченного твердого тіла, то площа поверхні, крізь яку проходить потік тепла, зменшиться у 2 рази. Відповідно, у знаменнику (3.14) необхідно вилучити 2.

Вираз (3.14) отриманий за умови, що нагрівач є ідеальним лінійним джерелом тепла, крім того він описує температуру у всьому просторі

напівнескінченного середовища. На практиці нас цікавить амплітуда осциляцій температури на самому нагрівачі, тобто при  $y=0$ . При цій умові, як наслідок маємо  $r=x$ . Опускаючи експоненційний множник у виразі (3.14), перепишемо його у вигляді

$$T_l(x) = \frac{P_l}{\pi\kappa} K_0(qx), \quad (3.15)$$

де  $P_l$  – потужність, що підводиться до одиниці довжини металевго електрода на частоті  $2\omega$ . Символом  $T_l(x)$  позначено ідеальне лінійне джерело тепла. Реальний же нагрівач має ширину електрода  $2b$ .

Помістимо точку  $x=0$  у центр електрода, тоді електрод буде знаходитись у межах координат від  $x=-b$  до  $x=b$ , а його наявність можна описати функцією  $rect(x)$ , яка дорівнює  $1/b$  у місці знаходження електрода і нулеві за межами електрода. Врахувати ширину нагрівача можна наступним чином: розіб'ємо його на сукупність ідеальних лінійних нагрівачів та проінтегруємо по ширині електрода. Іншими словами, ми повинні зробити операцію згортки лінійного джерела та функції „присутності електрода”  $rect(x)$ , тобто

$$T(x) = \int_{-\infty}^{\infty} T_l(\xi) rect(x - \xi) d\xi. \quad (3.16)$$

Безпосередньо знайти згортку (3.16) досить складно, тому для цього можна використати перетворення Фур'є. Спочатку роблять пряме перетворення Фур'є згортки (3.16), що, як відомо [8], призводить до добутку Фур'є образів окремих функцій, які входять до формули згортки, а потім поводять зворотнє Фур'є перетворення і отримують результат згортки. Розглянемо це більш детально. Оскільки функція  $T_l(x)$  є парною, ми можемо використовувати у Фур'є перетворенні тільки функції  $\cos(x)$  і використати наступні вирази відповідно для прямого та зворотнього Фур'є перетворення:

$$g(\eta) = \int_0^{\infty} f(x) \cos(\eta x) dx, \quad (3.17)$$

$$f(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} g(\eta) \cos(\eta x) d\eta. \quad (3.18)$$

Знайдемо спочатку Фур'є образ функції  $T_l(x)$

$$\begin{aligned}
 T_l(\eta) &= \int_0^{\infty} T_l(x) \cos(\eta x) dx \\
 &= \frac{P_l}{\pi \kappa} \int_0^{\infty} K_0(qx) \cos(\eta x) dx \\
 &= \frac{P_l}{2\kappa} \frac{1}{\sqrt{\eta^2 + q^2}}.
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Тепер знайдемо Фур'є образ функції  $rect(x)$

$$\begin{aligned}
 rect(\eta) &= \int_0^{\infty} rect(x) \cos(\eta x) dx \\
 &= \frac{1}{b} \int_0^b \cos(\eta x) dx \\
 &= \frac{\sin(\eta b)}{\eta b}.
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Перемножуючи вирази (3.19) та (3.20) і провівши зворотнє Фур'є перетворення отримаємо вираз для амплітуди осциляцій температури вздовж осі  $x$

$$\begin{aligned}
 T_{2\omega}(x) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} T_{2\omega}(\eta) \cos(\eta x) d\eta \\
 &= \frac{P_l}{\pi \kappa} \int_0^{\infty} \frac{\sin(\eta b) \cos(\eta x)}{\eta b \sqrt{\eta^2 + q^2}} d\eta.
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

Вираз (3.21) справедливий для усіх значень  $x$ , але нас цікавлять лише значення, що знаходяться на електроді, тому його необхідно усереднити по ширині електрода і у результаті отримати такий вираз [5]

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{1}{b} \int_0^b T_{2\omega}(x) dx = \frac{P_l}{\pi \kappa} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2 \sqrt{\eta^2 + q^2}} d\eta. \tag{3.22}$$

Інтеграл у формулі (3.22) не має аналітичного виразу, але за умови  $|q|b \ll 1$  можна отримати асимптотичне розкладення у вигляді

$$T_{2\omega} = \frac{P_l}{\pi\kappa} \left( \ln \left( \frac{\alpha}{b^2} \right) - \frac{1}{2} \ln 2\omega + C - i \frac{\pi}{4} \right), \quad (3.23)$$

де  $C$  – константа. З (3.16) видно, що дійсна частина амплітуди коливань температури на нагрівачі лінійно залежить від  $\ln 2\omega$ . Тобто, за нахилом частотної залежності з (3.16) ми можемо визначити теплопровідність підкладки за умови, що потужність нагрівача відома із вимірювання струму через нього при відомій прикладеній напрузі.

Індуковані струмом періодичні температурні осциляції на границі між підкладкою та тонкою плівкою можна змодельовати використовуючи такий саме підхід, що застосовується для об'ємних зразків, які не містять тонкої плівки. За цим підходом розв'язок рівняння теплопровідності дає співвідношення для температурних осциляцій, усереднених по всій ширині металевго електрода у вигляді виразу (3.22). Перепишемо його наступним чином

$$\Delta T_s = \frac{P_l}{\pi\kappa_s} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2 \sqrt{\eta^2 + q^2}} d\eta, \quad (3.24)$$

де  $q^2 = \frac{2i\omega}{a_s}$ ,  $P_l$  – потужність, що підводиться до одиниці довжини металевго електрода на частоті  $2\omega$ ,  $a_s$  і  $\kappa_s$  - коефіцієнти термодифузії та теплопровідності підкладки, відповідно.

Рівняння (3.24) отримане в наближенні, за яким проникнення тепла в зразок є однорідним по всій ширині електрода і вимірюється усереднена температура підкладки за відсутності змінного теплового потоку. Якщо коефіцієнт теплопровідності  $\kappa_f$  тонкої плівки є малим у порівнянні з аналогічним значенням для підкладки ( $\kappa_f \ll \kappa_s$ ), то плівку можна розглядати як термічний опір, що збільшує температурні осциляції  $\Delta T_s$  підкладки на величину:

$$\Delta T_f = \frac{P_l d_f}{2\kappa_f b}. \quad (3.25)$$

За умови  $\sqrt{2\omega/a_s} b \ll 1$  температурні осциляції з рівнянь (3.24) та (3.25) наближено можна описати наступним виразом:

$$\Delta T_{s+f} = \Delta T_s + \Delta T_f = -\frac{P_l}{2\pi\kappa_s} \left[ \ln(2\omega) + \ln\left(\frac{b^2}{a_s}\right) - 2\mu + \frac{i\omega}{2} \right] + \frac{P_l}{2\kappa_f b}, \quad (3.26)$$

де коефіцієнт  $\mu \approx 0,923$ . Тоді коефіцієнт теплопровідності тонкої плівки можна визначити за співвідношенням:

$$\kappa_f = \frac{P_l d_f}{2b [\Delta T_{s+f}(\omega) - \Delta T_s(\omega)]}. \quad (3.27)$$

Експериментальна процедура для визначення коефіцієнту теплопровідності  $\kappa_f$  тонких плівок полягає в наступному. Спочатку визначається величина  $\Delta T_{s+f}(\omega)$  з експериментальних залежностей  $U_{3\omega}(\omega)$ , отриманих при різних температурах на зразках із тонкою плівкою (наприклад, на кремнієвій підкладці). Наступним кроком розраховуються залежності  $\Delta T_s(\omega)$  згідно з першим доданком виразу (3.19) при різних температурах. При цьому можна використати відомі з літератури температурні залежності  $\alpha_s$  і  $k_s$  (наприклад, в роботах [6, 7] вони наведені для кремнію чи германію). Використовуючи рівняння (3.20), за отриманими даними  $\Delta T_{s+f}(\omega)$  і  $\Delta T_s(\omega)$  можна визначити температурні залежності теплопровідності плівки  $\kappa_f$ .

#### 4. ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ ПЛІВКИ

Електричний опір тонкої плівки можна виміряти з використанням високочастотної електричної напруги. Сутність методу полягає у вимірюванні повного опору довгої лінії. При цьому один кінець лінії приєднується до вимірювача повного опору, а другий кінець лінії з приєднаним до неї зразком розміщується в кріостаті. Як відомо, при довжині лінії у половину довжини хвилі, опір зі сторони довгої лінії буде дорівнювати приєднаному опору. Таким чином безпосередньо вимірюється опір досліджуваного зразка.

Для коректного вимірювання опору плівки необхідно використовувати електроди такої конфігурації, при якій основний струм між електродами буде проходити по плівці, а не через підкладку.

Одна з можливих конфігурацій електродів показана на Рис. 4.1а. На Рис. 4.1б подано еквівалентну схему зразка, яка складається з трьох елементів:  $C_0$  – ємність між електродом та зразком за рахунок тонкої діелектричної плівки (наприклад, оксиду кремнію при використанні кремнієвої підкладки),  $C_1$  – ємність між електродами за рахунок діелектричної проникливості матеріалу плівки та  $R_1$  – опір за рахунок омічних втрат у плівці.

Зрозуміло, що розміри та конфігурація електродів визначають можливість вимірювання електропровідності плівки при певному співвідношенні питомих електропровідностей плівки та підкладки. Для оцінки можливих конфігурацій електродів можна провести двовимірне (2D) моделювання протікання струму у структурі, наведеній на Рис. 4.1а. Для цього методом скінченних елементів (FEM) розв’яжемо рівняння Лапласа, відоме з курсу електрики:

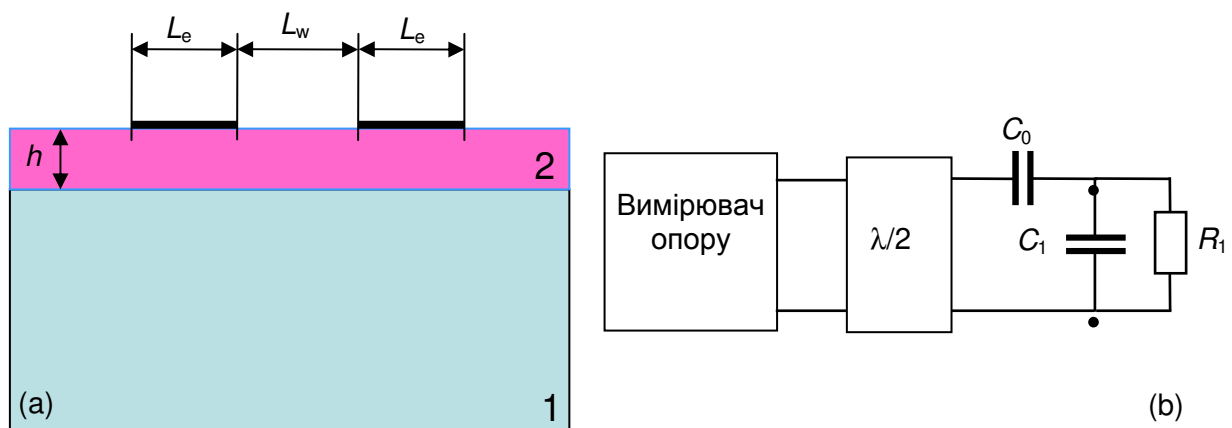


Рис. 4.1. (а) Розташування електродів на поверхні зразка, де 1 – підкладка, 2 – тонка плівка. (б) Еквівалентна блок-схема вимірювання опору плівки.

$$\nabla((\sigma + i2\pi f \cdot \varepsilon \varepsilon_0) \nabla \varphi) = 0, \quad (4.1)$$

де  $f$  – частота прикладеної до електродів електричної напруги,  $\varepsilon$  – діелектрична проникненість плівки та підкладки,  $\varepsilon_0$  – електрична стала,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\varphi$  – електричний потенціал.

У розрахунках розміри електродів та плівки на Рис. 4.1а були взяті наступні:  $L_e = 1$  мм,  $L_w = 0.5$  мм,  $h = 1.2$  мкм. Підкладка товщиною 500 мкм та  $\rho = 20$  Ом·см. Результати розв'язку рівняння (4.1) наведено на Рис. 4.2. Вони свідчать, що крива залежності опору між електродами від питомого опору плівки ділиться на дві ділянки. Перша – високої чутливості до зміни питомого опору до 0.1 Ом·см, та друга – вище цієї величини, практично не чутлива до зміни опору. З розрахунків випливає, що такої відстані між електродами ( $L_w = 0.5$  мм) достатньо для вимірювання опорів плівки до 0.1 Ом·см, тобто у діапазоні, де можливо очікувати найбільшої величини термоелектричної добротності  $ZT$ .

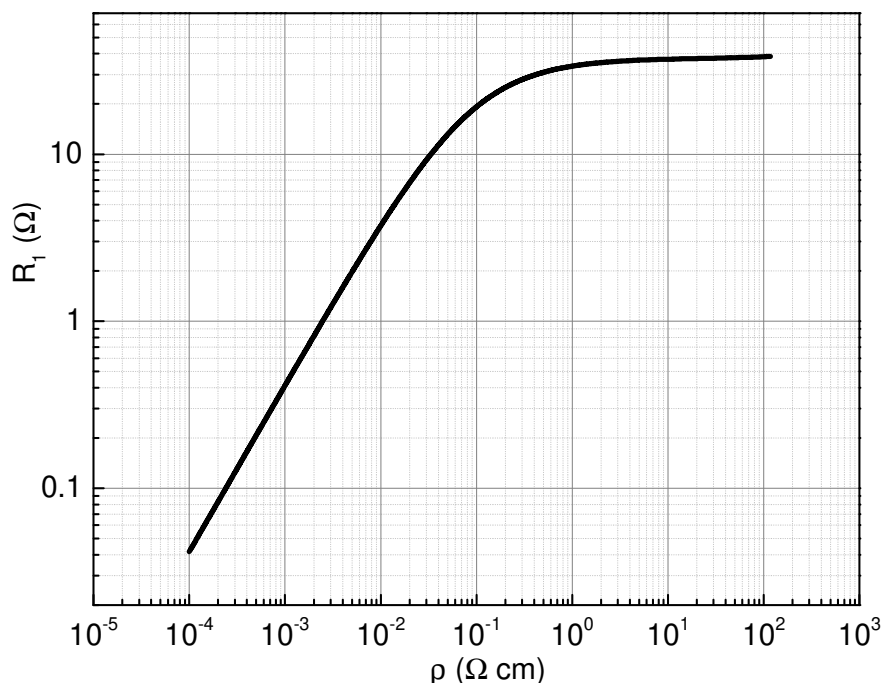


Рис. 4.2. Розрахована залежність опору, вимірюваного між електродами  $L_e$  на Рис. 4.1а, від питомого опору плівки  $\rho=1/\sigma$ .

## ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, М.О. Галушак, Г.Д. Матеїк, // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 574–585.

2. T.C. Harman, Special techniques for measurement of thermoelectric properties // Journal of Applied Physics. – 1958. – Vol. 29. – P. 1373–1374.
3. K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey, Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4. – P. 1640 (1–7).
4. J. C. Jaeger H. S. Carslaw. Conduction of heat in solids. Oxford University Press, 1959.
5. D. G. Cahill. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method // Review of Scientific Instruments. – 1990. – Vol. 61, № 2. – P. 802–808.
6. H. R. Shanks, P. D. Maycock, P. H. Sidles [et al.], Thermal conductivity of silicon from 300 to 1400°K // Physical Review. – 1963. – Vol.130, № 5. – P. 1743–1748.
7. C.J. Glassbrenner, A.S. Glen, Thermal conductivity of silicon and germanium from 3°K to the melting point // Physical Review. – 1964. –Vol.134, № 4A. – P. A1058–A1069.
8. В. Т. Швець. Вища математика: операційне числення. Одеса. Видавництво БМБ, 2015 – 138 с.

[A1] H. Alama, S. Ramakrishna, A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials // Nano Energy. – 2013. – Vol. 2, № 2. – P. 190–122.

[A2] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge // Progress in Natural Science: Materials International. – 2012. – Vol. 22, № 6. – P. 535–549.

[A3] P. Pichanusakorn, P. Bandaru, Nanostructured thermoelectrics // Nature Nanotechnology. – 2010. – Vol. R67. – P. 19–63.

[A4] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, D. T. Morelli, When thermoelectrics reached the nanoscale // Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 8. – P. 471–473.



[A5] X. Zhang, L.-D. Zhao, Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity // Journal of Materiomics. – 2015. – Vol. 1. – P. 92–105.

## Довідкові дані

### Параметри деяких термоелектричних матеріалів

матеріал [A1]	тип провідності	коефіцієнт Зеебека $S$ (мкВ/К)	питомий опір $\rho$ (мкОм·м)	коефіцієнт теплопровідності $\kappa$ (Вт/м·К)	$ZT$	концентрація домішки ( $10^{20}/\text{см}^3$ )
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$n$ -тип	-240	10	2.02	2.89	0.23
	$p$ -тип	162	5.5	2.06	2.32	0.23
полі SiGe	$n$ -тип	-136	10.1	4.45	0.328	1-3
	$p$ -тип	144	13.2	4.80	0.413	2-4
полі Si	$n$ -тип	-120	8.5	24	0.071	3.4
	$p$ -тип	190	58	17	0.037	1.6

матеріал [A2]	тип провідності	$ZT$	коефіцієнт теплопровідності $\kappa$ (Вт/м·К)	температура (К)
<b>skutterudites <math>\text{CoSb}_3</math>:</b>				
$\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$n$ -тип	1	–	600
$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$n$ -тип	1.2	2	575
$\text{CoSb}_{2.75}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{0.20}$	$n$ -тип	1.1	2.04	823
$\text{Ba}_{0.14}\text{In}_{0.23}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.84}$	$n$ -тип	1.34	0.74	850
<b>квантові ями та надгратки:</b>				
$\text{PbSeTe}/\text{PbTe}$	$n$ -тип	2.0	0.58	кімнатна
$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$	$p$ -тип	2.4	0.22	300
$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.83}\text{Se}_{0.17}$	$n$ -тип	1.4	0.58	300
<b>нанодроти:</b>				
Si	–	0.6	1.2	кімнатна
Si	$p$ -тип	1	–	200
<b>нанокомпозити із <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math>:</b>				
$\text{BiSbTe}$	$p$ -тип	1.2–1.4	–	кімнатна
$(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$	$p$ -тип	1.47	–	440
$\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$	$p$ -тип	1.56	0.26	300
<b>нанокомпозити із <math>\text{PbTe}</math>:</b>				
$\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{10}$	$p$ -тип	1.45	0.43	630
$\text{Na}_{0.95}\text{Pb}_{20}\text{SbTe}_{22}$	$p$ -тип	1.7	0.74	700
$\text{PbTe}-\text{Pb}-\text{Sb}$	$n$ -тип	1.4	0.6	700
<b>нові термоелектричні матеріали:</b>				
$\text{In}_4\text{Se}_{3-x}\text{Cl}_{0.03}$	$n$ -тип	1.53	–	698
$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	$p$ -тип	1.5	0.4	1000
$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	$p$ -тип	1.35	–	673

матеріал [A3]	коефіцієнт термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (мкВ <sup>2</sup> /К <sup>2</sup> ·см <sup>3</sup> )		об'ємна рухливість $\mu$ (см <sup>2</sup> /В·с)
	об'єм	квантова яма	
PbTe	1.6	8	1400
<i>n</i> -SiGe	15	65	100
SrTiO <sub>3</sub>	100	5000	6

матеріал [A3]	коефіцієнт Зеєбека $S$ (мкВ/К)	питома провідність $\sigma$ (Ом·см) <sup>-1</sup>	коефіцієнт теплопровідності $\kappa$ (Вт/м·К)	$ZT$
сплав Si <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub>	210	367	5.9	0.08
надгратка Si/Si <sub>0.75</sub> Ge <sub>0.25</sub> (3 нм/12 нм)	200	384	6.8–8.7	0.085

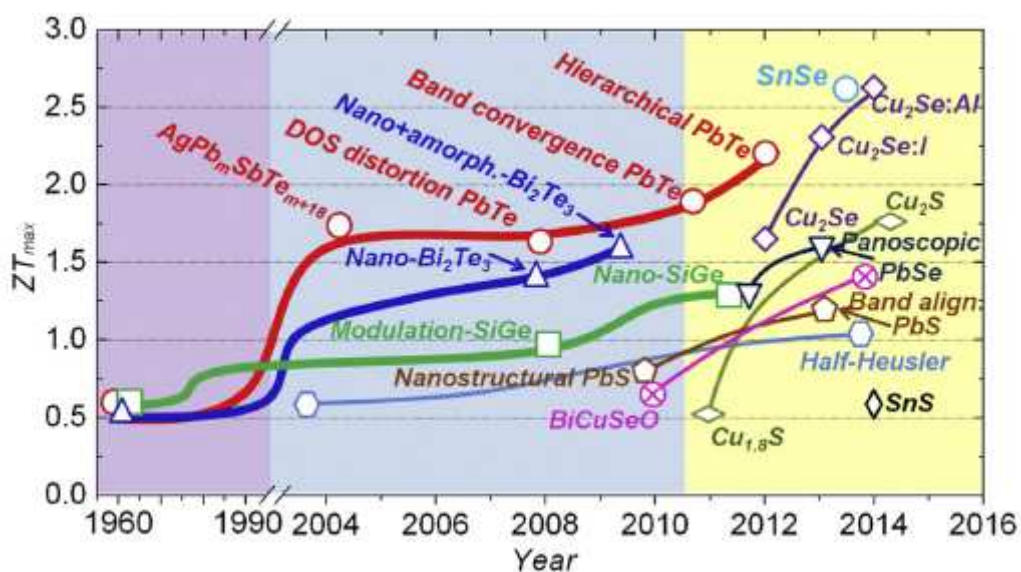
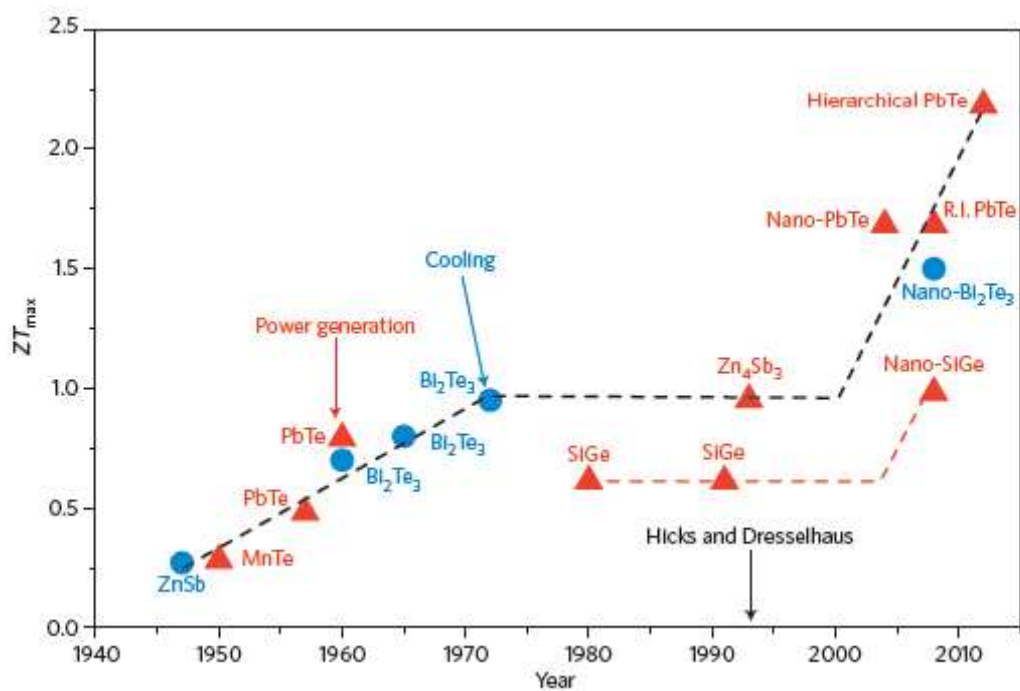


Рис. А1. Еволюція максимального значення  $ZT$  із часом для різних термоелектричних матеріалів: верхній графік – [А4], нижній графік – [А5].

## Використання мостової схеми Максвелла в практичній реалізації методу

### Зω визначення коефіцієнту теплопровідності

На Рис. А2 показано загальний вигляд структури, що містить товсту підкладку, тонку плівку товщиною  $d_f$  на ній та металевий електрод шириною  $2b$ , який виконує функцію нагрівача та сенсора температури одночасно.

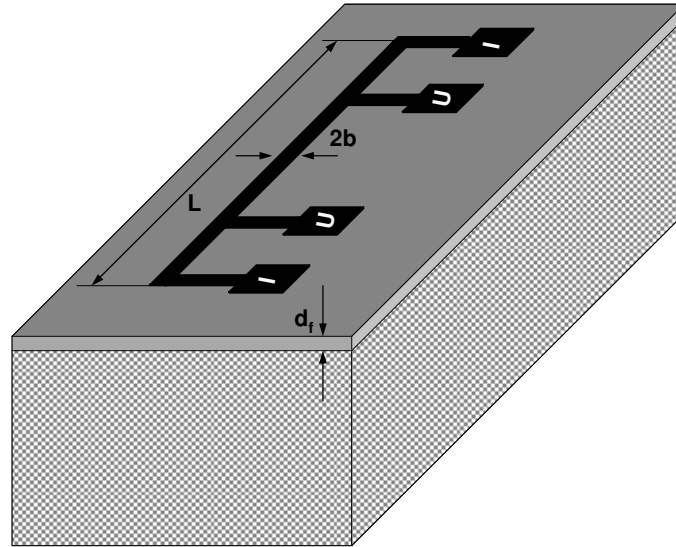


Рис. А2. Загальний вигляд зразка з нанесеним на нього металевим електродом.  
 $L$  - довжина електрода,  $2b$  - ширина електрода.

Використання електрода як температурного датчика базується на температурній залежності його електричного опору:

$$R_e = R_{e0} (1 + \beta \Delta T), \quad (\text{A1})$$

де  $\beta$  – температурний коефіцієнт опору,  $R_{e0}$  та  $R_e$  – опір електрода при температурах  $T_0$  і  $T_0 + \Delta T$ , відповідно.

При проходженні скрізь електрод змінного струму з частотою  $\omega$  і амплітудним значенням  $I_0$ ,

$$I_e(t) = I_0 \cos(\omega t), \quad (\text{A2})$$

електрод нагрівається з частотою  $2\omega$ , розсіюючи потужність:

$$P(t) = I^2 R_{e0} = \frac{I_0^2 R_{e0}}{2} (1 + \cos(2\omega t)) = P_{DC} + P_{AC}(t), \quad (\text{A3})$$

де  $P_{DC} = \frac{I_0^2 R_{e0}}{2}$ ,  $P_{AC}(t) = \frac{I_0^2 R_{e0}}{2} \cos(2\omega t)$  – відповідно постійна та осцилююча складові потужності.

Розсіювання потужності  $P_{DC}$  та  $P_{AC}(t)$  зумовлює відповідні температурні зміни в електроді  $\Delta T_{DC}$  і  $\Delta T_{AC}$ . Як наслідок, температурна залежність електроопору електрода може бути подана у вигляді:

$$R_e(t) = R_{e0} (1 + \beta \Delta T_{DC} + \beta \Delta T_{AC} \cos(2\omega t + \varphi)), \quad (A4)$$

де  $\varphi$  – зсув фази між температурними осциляціями та струмом. В результаті цього, падіння напруги  $U_e(t)$  на електроді міститиме компоненту на частоті  $3\omega$ , яка може бути використана для визначення теплових параметрів діелектричної плівки і підкладки:

$$U_e(t) = IR_e = I_0 R_{e0} \left[ \left( (1 + \beta \Delta T_{DC}) \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \beta \Delta T_{AC} \cos(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} \beta \Delta T_{AC} \cos(3\omega t + \varphi) \right) \right]. \quad (A5)$$

Для вимірювання напруги  $U_{3\omega}$  на частоті  $3\omega$  зручно скористатись мостовою схемою Максвелла (Рис. А3). Резистори  $R_1$  та  $R_3$  відомі, а підстроюванням опору  $R_2$  та ємності  $C_1$  здійснюється балансування моста для визначення невідомих  $R_4$  та індуктивності  $L_1$ . В даній схемі  $R_4$  являє собою електрод на поверхні досліджуваного зразка на Рис. А2 ( $R_4 = R_e$ ), а  $L_1$  – паразитна індуктивність кабелю, яка компенсується ємністю  $C_1$  при балансуванні моста.

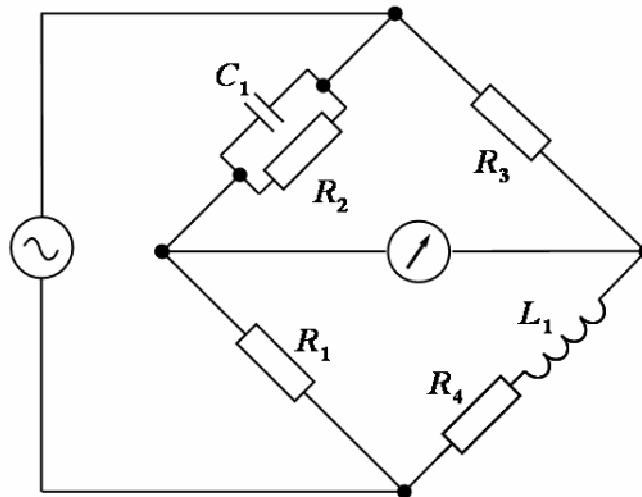


Рис. А3. Мостова схема Максвелла.

Якщо схема підключена до джерела із змінною напругою  $U(t) = U_0 \cos(\omega t)$ , то падіння напруги на електроді дорівнюватиме:

$$U_e(t) = U(t) \frac{R_e}{R_3 + R_e}. \quad (A6)$$

В реальних експериментах  $R_e \sim R_3$ , а зміни опору  $\Delta R_e = R_{e0} (\beta \Delta T_{DC} + \beta \Delta T_{AC} \cos(2\omega t + \varphi))$  електрода, індуковані нагрівом є

невеликими,  $\Delta R_h \leq R_{e0}$ . При таких умовах, вираз (A6) можна розкласти в ряд Тейлора. Обмежившись першими двома членами розкладу, отримаємо:

$$U_e(t) = U(t) \frac{R_{e0} + \Delta R_e}{R_3 + R_{e0} + \Delta R_e} \approx U(t) \left[ \frac{R_{e0}}{R_3 + R_{e0}} + \frac{R_3 \Delta R_e}{(R_3 + R_{e0})^2} \right]. \quad (A7)$$

Підставляючи в (A7) вираз для  $U(t)$ , виділимо складову падіння напруги на частоті  $3\omega$  в такому вигляді:

$$U_{3\omega}(t) = \frac{R_3 R_{e0} \beta \Delta T_{AC} U_0 \cos(3\omega t + \varphi)}{2(R_3 + R_{h0})^2}. \quad (A8)$$

З експериментально визначеної  $U_{3\omega}$  можна отримати величину температурних осциляцій в електроді, яка пов'язана з тепловими характеристиками підкладки та тонкої плівки.