

METODY CHARAKTERIZACE POLOVODIVÝCH TERMoeLEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ

J. KAŠPAROVÁ, Č. DRAŠAR

Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10
Pardubice, CZ, e-mail:jana.kasparova@upce.cz

Abstrakt

V tomto článku jsou shrnuty metody používané k charakterizaci polovodivých, v našem případě termoelektrických materiálů. Tyto materiály jsou používány již řadu let v termoelektrických (TE) aplikacích pracujících při teplotách blízkých teplotě místnosti. Obecně jsou tyto aplikace založeny buď na Peltierově jevu (TE chladiče) nebo na jevu Seebeckově (TE generátory).

Zkoumané vzorky mohou být monokrystalické nebo polykrystalické. Monokrystaly jsou pěstovány modifikovanou Bridgmanovou metodou, polykrystaly jsou lisovány metodou "hotpressingu". Na připravených vzorcích jsou měřeny elektrické, optické, magnetické a strukturní vlastnosti. Hallovo napětí a elektrická vodivost jsou měřeny tzv. tříbodovou metodou za použití střídavého proudu a stejnosměrného magnetického pole, Seebeckův koeficient je určován ze změřeného termoelektrického napětí a teplotního gradientu na vzorku. Spektrální závislost reflektivity v okolí rezonanční frekvence plazmatu je měřena na přirozených štěpných plochách. Mřížkové parametry se stanovují práškovou rentgenovou difrakční analýzou. Měření tepelné vodivosti pracuje na principu měření toku tepla jdoucího vzorkem v teplotním rozsahu -125°C – 1100°C. Magnetická susceptibilita a magnetizace se měří pomocí magnetometru SQUID. Další optické vlastnosti jsou měřeny pomocí elipsometru V-VASE.

I když se tyto metody používají hlavně pro měření termoelektrických materiálů, je možno je obecně využít i pro ostatní elektricky vodivé materiály.

Klíčová slova: monokrystal, polykrystal, elektrické vlastnosti, optické vlastnosti, magnetické vlastnosti, strukturní vlastnosti

Úvod

Jednou z oblastí vědeckého výzkumu polovodičů, které je věnována pozornost již řadu desetiletí, jsou termoelektrické materiály a z nich zejména materiály se strukturou tetradymitu. Tyto materiály nachází již řadu let použití v termoelektrických (TE) aplikacích pracujících při teplotách blízkých teplotě místnosti. Obecně jsou tyto aplikace založeny buď na Peltierově jevu (TE chladiče) nebo na jevu Seebeckově (TE generátory). Do první skupiny patří přesné termostaty pro laboratorní a měřicí techniku, malé chladničky, kryoskalpely v lékařství, aktivní chlazení elektronických prvků jako jsou procesory a laserové diody. Do druhé skupiny náleží termoelektrické generátory obecně jako zdroje elektřiny tam, kde jsou z jakéhokoliv důvodu výhodnější než ostatní zdroje. Slouží například jako zdroje pro vesmírné mise, v bezbateriových náramkových hodinkách, ochrana plynovodů a ropovodů. Ve zkušebním provozu jsou TE generátory využívající odpadní teplo v nákladních automobilech, kde slouží jako náhrada alternátoru.

Nověji se začalo i s výzkumem materiálů tetradymitové struktury z hlediska jejich potenciálních magnetických vlastností. Jedná se o skupinu tzv. zředěných

magnetických polovodičů. Jde především o materiály dopované přechodnými kovy. Takové materiály tvoří potenciální základ spintronických prvků, které, jak název napovídá, využívají pro přenos informace jak náboje, tak spinu elektronu.

V poslední době jsou tyto materiály zkoumány rovněž z hlediska jejich topologie. Tvoří totiž jednu z významných skupin materiálů projevujících se jako topologické izolátory, popř. topologické supravodiče.

K charakterizaci způsobilosti termoelektrických materiálů pro využití v aplikacích je používán koeficient termoelektrické účinnosti Z , v anglické literatuře označovaný jako "figure of merit", resp. jeho bezrozměrný ekvivalent ZT ,

určený vztahem $ZT = \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa}T$, kde α je Seebeckův koeficient, σ elektrická vodivost,

κ vodivost tepelná a T termodynamická teplota. Nejvyšší ověřitelná hodnota parametru ZT je pro objemové vzorky v současné době přibližně 1,5.

Veličiny α , σ , κ jsou mimo jiné závislé na koncentraci volných nositelů proudu. Proto je jedním z cílů výzkumu těchto materiálů vyšetřit, které příměsi je třeba zavést do krystalu, v jaké koncentraci, popř. jakým technologickým pochodem je třeba provést zabudování cizích atomů do krystalové struktury, abychom získaly materiály optimálních vlastností.

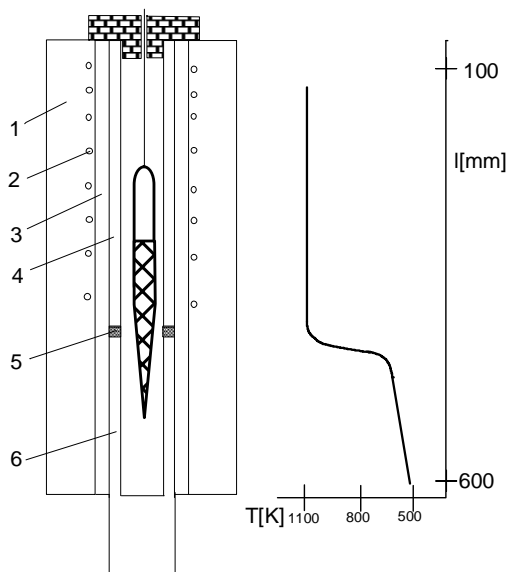
Informace o pevných látkách lze získat měřením řady fyzikálních veličin (Hallowy konstanty, Seebeckova jevu, ...). Ty pak umožňují vypočítat další hodnoty, které daný systém charakterizují (např. pohyblivost volných nositelů proudu, jejich koncentraci,..). Metodám používaným k charakterizaci materiálů je věnován tento článek.

Příprava vzorků

Námi připravované vzorky mohou být ve formě monokrystalické nebo polykrystalické.

Monokrystaly tetradymitové struktury jsou pěstovány modifikovanou Bridgmanovou metodou. Syntéza i vlastní tažení se provádí v kónických křemenných ampulích.

Výchozí suroviny polovodičové čistoty jsou navažovány do připravených ampulí ve stechiometrickém poměru s přesností 0,0003g. Naplněné ampule jsou evakuovány na zbytkový tlak cca. 10^{-3} Pa a zataveny. Vlastní syntéza se provádí v elektrické odporové peci při teplotách vyšších než bod tání s pravidelným mícháním taveniny. Poté jsou ampule ochlazeny na pokojovou teplotu.



1-tepelná izolace, 2-topné vinutí, 3-keramická trubka,
4-trubka z nerez oceli, 5-azbestový kroužek, 6-chladící měděný blok

Obr. 1: Schéma pece pro pěstování monokrystalů Bridgmanovou metodou

Při vlastním tažení monokrystalů je ampule se syntetizovaným polykrystalickým materiálem zavěšena do pece. Používá se vertikální trubková pec s elektrickým odporovým ohřevem, doplněná v dolní části měděným chladičem. Tím se v peci vytvoří žadoucí gradient teploty kolem 40K/cm. Ampule se do pece postupně spouští na kanthalové struně regulovatelnou rychlostí. Schéma pece je na obrázku 1.

Uvedeným postupem lze získat monokrystalů délky cca 50 mm, jejichž hlavní krystalografická osa je kolmá k ose ampule, a jsou snadno štípatelné podél osy ampule v krystalové rovině (0001).

Připravené monokrystalů jsou poté štípany kolmo ke krystalografické ose c , tedy v rovině přirozených štěpných ploch. Tímto způsobem jsou přímo získány vzorky jak pro optická měření, tak pro měření transportních koeficientů.

Při přípravě polykrystalických vzorků jsou výchozí suroviny polovodičové čistoty stejně jako v případě přípravy monokrystalů navažovány do připravených syntézních ampulí ve stechiometrickém poměru s přesností 0,0003g. Naplněné ampule jsou opět evakuovány na zbytkový tlak cca. 10^{-3} Pa a zataveny. Vlastní syntéza se provádí v elektrické odporové peci při teplotách vyšších než bod tání s pravidelným mícháním taveniny. Poté jsou ampule ochlazeny na pokojovou teplotu. Syntetizovaný materiál v ampuli je temperován v odporové peci dle složení po dobu 7- 21 dní. Vytemperovaný vzorek je pomlet ve vibračním mlýnu a takto připravený materiál je lisován za zvýšených teplot v grafitových maticích (metodou hotpressingu).

Lisování metodou hotpressingu

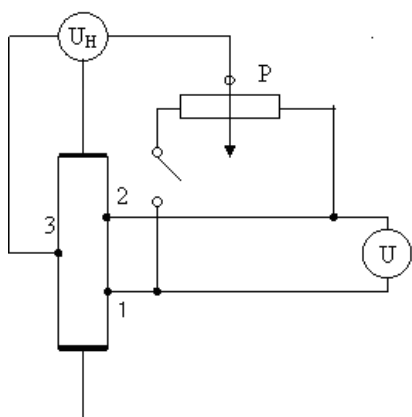
Námi používaný lis (viz obrázek 2) je konstruován pro vysoké teploty (do 2000°C) a vysokotlaké lisování práškových materiálů (lze vyvinout sílu odpovídající tíže 11. tun). Práškový vzorek se navažuje do grafitové matrice o průměru 10mm pro měření tepelných vlastností nebo do matrice o rozměrech 15x3,5 mm pro měření elektrických vlastností. Samotné lisování probíhá v několika fázích: předehřev s evakuací do teploty 120 °C a předlisování silou 500N během 30 minut. Na konci předehřevu se soustava proplachuje argonem čistoty 4.6 a plní se na tlak cca 150 kPa, který se udržuje do konce lisování. Samotné lisování probíhá automaticky při konstantním lisovacím tlaku a teplotě po dobu 1 hod. Maximální lisovací tlak s ohledem na pevnost grafitu je ≈ 100 MPa. Po ukončení lisování a samovolném ochlazení na pokojovou teplotu se vzorek odlehčí a po vyjmutí z matrice se zkontroluje dosažená hustota.



Obr. 2: Lis pro vysoké teploty a vysokotlaké lisování práškových materiálů

Měření Hallovy konstanty a elektrické vodivosti

Halovo napětí a elektrická vodivost jsou měřeny za použití střídavého proudu a stejnosměrného magnetického pole. Generátorem je buzeno střídavé elektrické napětí. Vznikající střídavé Hallovo napětí je měřeno fázovým detektorem. Elektrické zapojení umožňuje měření Hallova napětí tzv. třibodovou metodou. Při tomto uspořádání je Hallovo napětí U_H měřeno mezi kontakty 1, 2 - 3



Obr. 3: Schéma zapojení vzorku pro měření Hallova napětí a elektrické vodivosti, 1,2,3 – napěťové kontakty, P – potenciometr pro vyvážení Hallova napětí

s použitím potenciometru P pro vyvážení asymetrie Hallova napětí, viz obrázek 3. Hodnota Hallova napětí se vypočítá jako průměr Hallových napětí U_{HI} a U_{HII} měřených při opačné orientaci magnetického pole. Vzorkem prochází střídavý proud 0,1-50 mA o frekvenci 28,5 Hz. Hallovo napětí je buzeno polem o indukci 0,785 T a měřeno nanovoltmetrem s fázovým závěsem.

Ze změřených hodnot Hallova napětí U_H , intenzity elektrického proudu I , který prochází vzorkem tloušťky w , a magnetické indukce B lze vypočítat hodnoty Hallovy

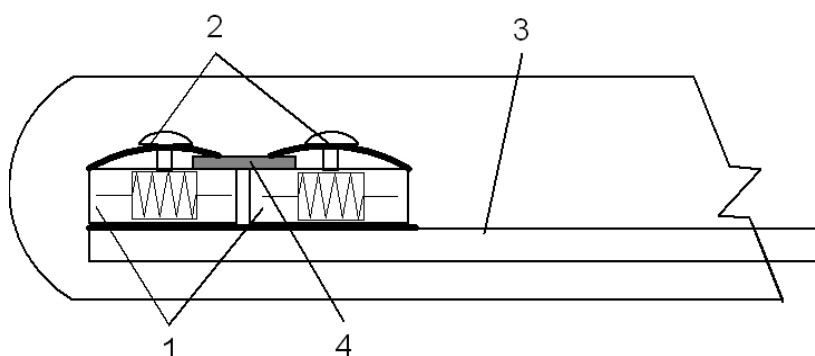
konstanty R_H podle vztahu
$$R_H = \frac{U_H w}{I B}.$$

Na též vzorku je současně měřena také měrná elektrická vodivost σ . Ze změřeného potenciálového spádu U mezi kontakty 1 - 2 vzdálenými od sebe o l při proudu I , který protéká vzorkem průřezu S , se hodnota měrné elektrické vodivosti vypočítá podle vztahu $\sigma = \frac{I l}{U S}$.

Obě veličiny (R_H i σ) jsou měřeny v teplotním rozmezí 100 až 400K a opakovaně při teplotě místnosti. Při měření teplotní závislosti je měřicí sonda ochlazena kapalným dusíkem a později ohřívána odporovým topením.

Měření Seebeckova koeficientu

Sonda pro měření termoelektrického napětí je znázorněna na obrázku 4.



Obr. 4: Sonda pro měření termoelektrického (Seebeckova) napětí: 1 – měděné bloky s odporovým ohřevem, 2 – přitlačná perka, 3 – nosná tyč, 4 – vzorek

Při měření je sonda evakuována vývěvou na tlak ≈ 10 kPa. Na začátku měření se celá sonda ochladí na teplotu kapalného dusíku. Po dosažení této teploty se oba bloky vnitřním topením zahřívají tak, aby se mezi konci vzorku udržoval teplotní rozdíl 4 – 5 K, což zaručuje velkou citlivost měření. Teplota obou bloků se snímá termočlánky (měď-konstantan). Kolem sondy je hliníkový blok, který funguje jako tepelný setrvačnick a zamezuje výkyvům teploty v celém měřeném intervalu. Napětí na termočláncích se snímá přes digitální voltmetr Keithley 2001 do počítače.

Pro výpočet Seebeckova koeficientu α je použit vztahu $\alpha = \frac{U}{\Delta T}$, kde U je změřené termoelektrické napětí a ΔT teplotní gradient na vzorku.

Měření reflektivity a propustnosti

Měření touto metodou lze provést dobře pouze s monokrystalickými vzorky.

Spektrální závislost reflektivity R v okolí rezonanční frekvence plazmatu je měřena při pokojové teplotě v nepolarizovaném světle na přirozených štěpných plochách (0001) spektrofotometrem BIORAD FTS 175C. Vektor elektrického pole E elektromagnetického záření je během experimentu vždy kolmý k trigonální ose c měřeného monokrystalického vzorku, tj. $E \perp c$.

Vzorky pro měření propustnosti v IČ oblasti se připravují odštípnutím tenké monokrystalické vrstvy materiálu pomocí adhezní pásky z monokrystalického vzorku. Po rozpuštění lepidla ve vhodném rozpouštědle se získají tenké monokrystalické fólie o tloušťkách 3-20 μm . Měření propustnosti na těchto vzorcích se provádí při pokojové teplotě za použití stejného spektrofotometru.

Záření je opět nepolarizované, orientace vzorků s ohledem na dopadající záření vždy splňuje podmínku $E \perp c$.

Měření optických vlastností

Optické vlastnosti jsou měřeny pomocí elipsometru V-VASE (J.A. Woollam Co. Inc.), a to na základě vyhodnocení změny polarizace světla odraženého od vzorku. Měření se provádí ve spektrálním oboru (190 – 2300) nm. Úhel dopadu lze měnit v rozsahu $18^\circ - 90^\circ$. Současně lze ve stejném rozsahu měřit reflektivitu. Z naměřených elipsometrických parametrů lze pak určit index lomu a extinkční koeficient daného materiálu. Zpracování výsledků se provádí pomocí počítačového programu V-VASE.



Obr. 5: Elipsometr V-VASE

Rentgenodifrakční analýza

Za účelem stanovení mřížkových parametrů daných monokrystalů jsou úlomky ze střední části krystalu rozetřeny v achátové misce na jemný prášek. Mřížkové parametry se stanovují práškovou rentgenovou difrakční analýzou. Difraktogram je měřen s krokem $0,02^\circ$ na difraktometru Diffractometer D8 ADVANCE (Bruker AXS). Rozsah měřených difrakčních úhlů se pohybuje v oblasti $2\theta = 5-100^\circ$, pro vlnovou délku $\text{Cu } K_\alpha$ v oblasti $5-45^\circ$ a pro $K_{\alpha 1}$ ve zbývajícím rozsahu. Záření K_α je odstraněno Ni - filtrem. Kalibrace difraktometru se provádí na polykrystalickém křemíku. Získané difrakční linie jsou indexovány dle práce [1]. Hodnoty mřížkových parametrů a , c se počítají LeBailovou metodou [2]. Rentgenová difrakce slouží rovněž k ověření (fázové) čistoty materiálu.

Měření magnetických vlastností

Magnetická susceptibilita a magnetizace se měří pomocí magnetometru SQUID „MPMS-XL7L“ dovolujícího měření v poli o maximální indukci $B = 7\text{T}$ v teplotním rozsahu 2-300 K. Magnetické vlastnosti se měří na stejném vzorku jako pro měření elektrické vodivosti a Hallovy konstanty. Tato měření se provádí ve spolupráci s University of Michigan, USA.

Měření tepelných vlastností

Námi používaná aparatura pro měření tepelné vodivosti – LFA Netzsch Microflash 457 (viz obrázek 6) pracuje na principu měření kinetiky jednorozměrného šíření teplotního pulzu v teplotním rozsahu 25°C – 1100°C. Teplotní puls je vyvolán IČ laserem Nd-YAG. Přímé vyhodnocení teplotní kinetiky poskytuje informaci o teplotní vodivosti zkoumaného materiálu. Tepelnou vodivost lze z těchto údajů vypočítat s pomocí měrné hmotnosti a tepelné kapacity zkoumaného materiálu. Vzorky o průměru 6-25 mm jsou připravovány metodou lisování za zvýšených teplot - hotpressingu. Lze měřit až tři vzorky současně, popř. dva vzorky a standard v případě potřeby současného vyhodnocení tepelné kapacity. Tepelná kapacita je měřena na základě porovnání teplotní změny vzorku a standardu v důsledku ohřátí laserovým pulsem. Metoda poskytuje velmi přesné výsledky, pokud jde o teplotní vodivost (3%). Měření tepelné kapacity je zatíženo větší chybou, v závislosti na materiálu činí až 30%.



Obr. 6: Aparatura pro měření tepelné vodivosti

Závěr

Výše uvedené metody lze tedy použít pro charakterizaci termoelektrických materiálů. S jejich využitím jsou získány základní informace o termoelektrických vlastnostech materiálů a na základě toho je možné rozhodnout o případném využití daného materiálu v praxi či o případné modifikaci vedoucí ke kýženým vlastnostem.

I když tyto metody používáme v naší skupině především pro měření termoelektrických materiálů, je možno je obecně využít i pro ostatní elektricky vodivé materiály.

LITERATURA

- [1] Gobrecht H., Boerets K. E., Pantzer G.: Zeitschrift für Physik 177, 68-83 (1964)
- [2] LeBail A., Duroy H., Fourquet J. L.: Mat. Res. Bull. 23 (1998) 447