

І.В. Курило¹, І.Є. Лопатинський¹, І.О. Рудий¹,
М.С. Фружинський¹, І.С. Вірт², Т.П. Шкумбатюк²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізики, кафедра напівпровідникової електроніки,
²Дрогобицький державний педагогічний університет імені І. Франка

ТОНКОПЛІВКОВІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МОДУЛІ НА ОСНОВІ ВУЗЬКОЩІЛИННИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ V_2VI_3

© Курило І.В., Лопатинський І.Є., Рудий І.О., Фружинський М.С., Вірт І.С.,
Шкумбатюк Т.П., 2009

I.V. Kurilo, I.Ye. Lopatynskiy, I.O. Rudyi, M.S. Fruginskiy,
I.S. Virt, T.P. Shkumbatiuk

THIN-FILM THERMOELECTRIC MODULES ON THE BASIS NARROW GAP SEMICONDUCTORS V_2VI_3

© Kurilo I.V., Lopatynskiy I.Ye., Rudyi I.O., Fruginskiy M.S., Virt I.S.,
Shkumbatiuk T.P., 2009

Тонкі плівки Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 та гетероструктури Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 змінної товщини отримано за допомогою імпульсного лазерного осадження. Плівки осаджували на підкладки Al_2O_3 та KCl у вакуумі 1×10^{-5} мм рт. ст. за температур 453–523 К. Товщина плівок становила 0.5–1 мкм. Структуру отриманих плівок досліджено за допомогою методу дифракції електронів високої енергії на просвіт. Питомий опір плівок різної товщини вимірювали в температурному інтервалі 77–300 К. Теплопровідність тонких плівок вимірювали за допомогою 3- ω методу. Наведено характеристики створеного термогенератора на основі термоелектричного модуля.

Thin films Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and heterostructures Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 of different thickness have been prepared on Al_2O_3 and KCl substrate in vacuum of 1×10^{-5} Torr by pulsed laser deposition. Samples were obtained when the substrate temperature was 453–523 K. A thickness of films obtained in the range of 0.5–1 μm , depending on a number of shots. The structure of laser deposited films was investigated by transmission high-energy electron diffraction method. Electrical resistivity was measured in the temperature range 77–300 K. The thermal conductivity of thin films was obtained by employing the 3- ω method. The present work reports the fabrication and characterization of a thermogenerator based on the principles of thermoelectric module.

Вступ

Сьогодні термоелектричні перетворювачі енергії знайшли широке застосування у різних галузях науки і техніки, зокрема для охолодження, отримання електричної енергії. Термоелектричні генератори незамінні для електроживлення космічних апаратів, радіорелейних ліній зв'язку та інших об'єктів. Завадою для ширшого застосування термоелектричних генераторів є невисокий коефіцієнт корисної дії (ККД), який не перевищує 10 %. ККД визначається безрозмірним параметром ZT , який для масивних зразків становить 0,1–0,4 за температури 300 К. Значення $ZT > 1$ можна досягнути за допомогою тонкоплівкових та нанотехнологій [1, 2].

Мета роботи – створити тонкоплівкові термоелектричні модулі на основі термоелектричних матеріалів Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 та гетероструктур на їх основі.

Експеримент

Для отримання плівок та надструктур використовували метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Для приготування мішеней Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 використано елементи Bi, Te, Sb, S та Se напівпровідникової чистоти 5N (99.999 %), які в стехіометричному співвідношенні були поміщені у вакуумовані кварцові контейнери. Полікристалічні зразки отримували проведенням реакцій синтезу у кварцових контейнерах.

Для випаровування мішеней використовували Nd:YAG лазер з такими параметрами: $I \approx 1064$ нм; $E_{\text{max}} \approx 0.4$ Дж, густина потужності $q = 4 \times 10^8$ Вт/см², тривалість імпульсу $Dt \approx 10$ нс, частота проходження імпульсів $f \approx 1$ Гц. Матеріал мішеней осаджували на підігріті до 180–250 °С монокристалічні підкладки Al_2O_3 (0001), свіжі відколи KCl або NaCl (001) та скляні підкладки. Швидкість осадження та товщину плівок контролювали кількістю імпульсів лазера та визначали за допомогою індикатора товщини, встановленого в робочій камері. Структурну досконалість плівок досліджували методом дифракції електронів високих енергій на просвіт (ДЕВЕ) та дифракції електронів високих енергій на відбиття (ДЕВЕВ) з використанням електронографа ЭГ – 100А в інтервалі пришвидшувальних напруг 60–80 кВ, а також X-променевої дифрактометрії.

Морфологію поверхні плівок Bi_2Te_3 та рентгеноспектральний аналіз елементного складу проводили за допомогою растрового мікроскопа-мікроаналізатора РЭМ-106И.

Температурні залежності питомого опору одержували на плівках, осаджених на підкладках Al_2O_3 (з попередньо нанесеними Au-контактами) в інтервалі температур 80–300 К. Теплопровідність плівок Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 і гетероструктур на їх основі вимірювали за допомогою 3- ω методу, який застосовується для досліджень тонких плівок. Електричні сигнали, пов'язані з тепловими процесами, вимірювали за допомогою фазочутливого підсилювача “UNIPAN”.

Результати та обговорення

Тонкі плівки Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 різної товщини (40–1000) нм та гетероструктури $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Se}_3$ отримано за допомогою методу ІЛО.

У [3] досліджені особливості росту плівок Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 та надрешіток на їх основі із застосуванням методу ІЛО. Для цієї технології осадження плівок характерна велика енергія частинок у паровій фазі та надвисока швидкість конденсації. Як правило, під час осадження на свіжі відколи лужногалоїдних монокристалів KCl або NaCl формувалися плівки Bi_2Te_3 із структурою текстурованого полікристала та дрібнодисперсною неорієнтованою структурою Sb_2Te_3 .

Під час отримання плівок термоелектричних матеріалів Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 та їх твердих розчинів повинен доволі точно витримуватися склад бінарної сполуки та твердого розчину, який визначає важливі термоелектричні параметри – ширину забороненої зони, ефективну масу носіїв струму та теплопровідність решітки. Як правило, за термічного випаровування матеріали Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 випаровуються інконгруентно, тому без спеціальних заходів зі стабілізації складу стехіометричне співвідношення у плівках може бути дуже порушене. Тому у більшості праць, присвячених дослідженню тонких плівок цих сполук, використовували плівки, отримані методом вибухового випаровування (flash method), який сприяє збереженню стехіометрії та зводить до мінімуму розкладання вихідних матеріалів. Потрібно очікувати, що за аналогією зі сполуками II–VI, випаровування та абляції за допомогою лазера можуть бути перспективними порівняно з методами молекулярно-променевої та парофазної епітаксії з метал-органічних сполук. Високі швидкості осадження (порядку 10^4 нм/с) при ІЛО дають змогу отримувати суцільні шари плівок доволі малої товщини (декілька атомних шарів).

Морфологію поверхні плівок Bi_2Te_3 (початкові стадії росту) та рентгеноспектральний аналіз елементного складу проводили за допомогою растрового мікроскопа-мікроаналізатора РЭМ-106И.

На поверхні плівки (рис. 1) чітко видно утворення, які відрізняються контрастом від основної поверхні (матриці) плівки. Рентгеноспектральний аналіз елементного складу поверхні та зерен на плівці показав доволі істотну різницю у співвідношеннях елементів Bi та Te (рис. 2). Ці результати свідчать про доволі істотні відхилення від стехіометрії в процесі осадження плівок за допомогою методу ІЛО.

Методу ІЛО властиві деякі надоліки, одним з яких є утворення крапель та кластерів при абляції (випаровуванні без утворення рідинної фази) мішені, які, природно, потрапляють на поверхню плівки. Як показали наші дослідження, позбутися крапель та кластерів можна, змінюючи густину потужності лазерного випромінювання на мішені та застосовуючи післяростовий короткотривалий відпал плівок в атмосфері аргону за температур 200–350 °С.

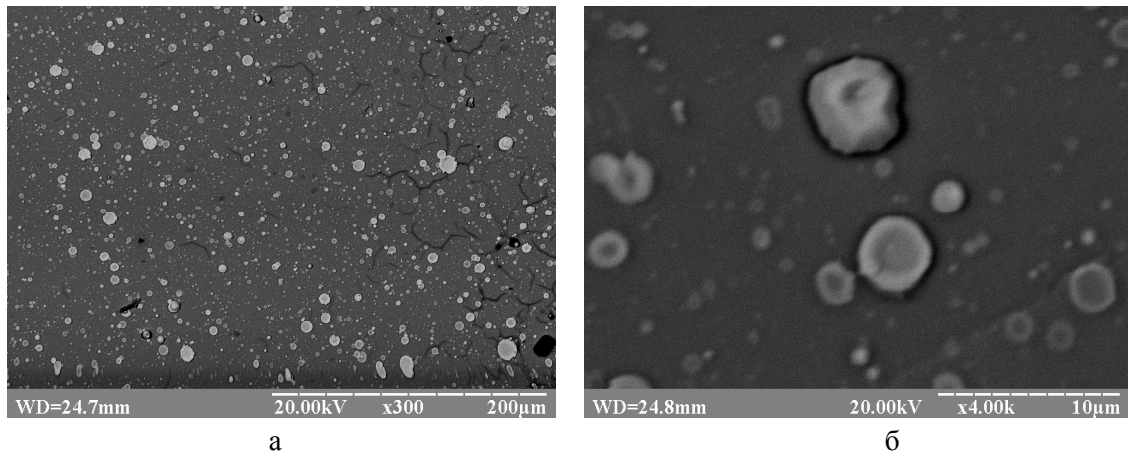
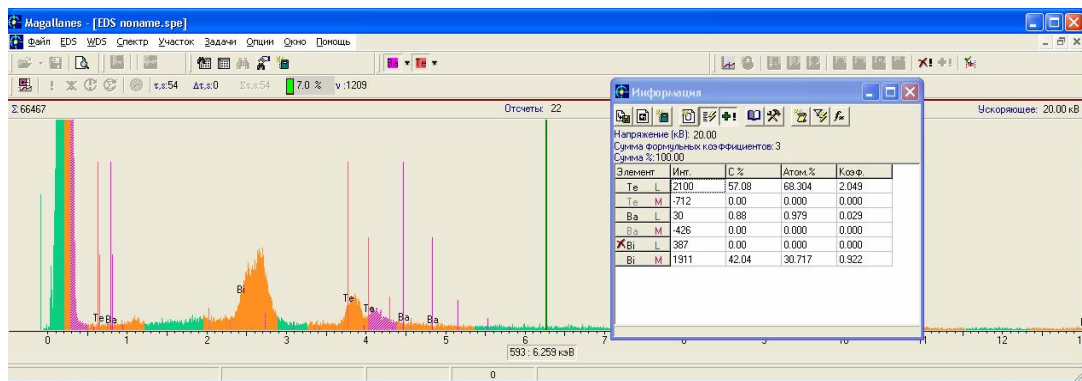
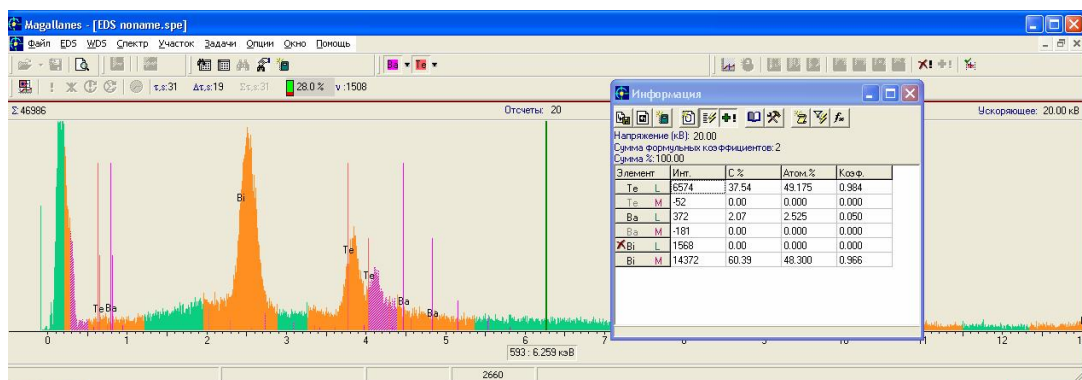


Рис. 1. Зображення поверхні плівки Bi_2Te_3 , отримане за допомогою растрового мікроскопа РЕМ-106И за різних збільшень: $\times 300$ (а); $\times 4000$ (б)



а



б

Рис. 2. Рентгенівські спектри поверхні плівки Bi_2Te_3 , отримані за допомогою растрового мікроскопа-мікроаналізатора РЕМ – 106И: а – співвідношення компонент на основній поверхні плівки ($Te/Bi = 2,223$); б – співвідношення компонент в утворенні ($Te/Bi = 1,018$)

На рис. 3 зображено залежність електропровідності зразків електронної та діркової гілок термоелемента. Встановлено, що розкид параметрів таких зразків пов'язаний з умовами осадження, що призводить до значної зміни електропровідності за низьких температур. Показано, що з двох можливих матеріалів для гілки другого знака (з меншою ефективністю) інколи вигідніше використовувати матеріал з меншою ефективністю, але значно більшої електропровідності, ніж матеріал основної гілки. Відомо, що ефективною парою термоелектриків, яка застосовується під час виготовлення масивних термоперетворювачів, є матеріали $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ і $n\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Однак тонкоплівковий $n\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ має доволі високий питомий опір (завдяки дрібнодисперсній полікристалічній структурі), тому у подальшому ми застосували пару $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ і $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Як впливає із залежностей, показаних на рис. 3, можна також використовувати тільки одну гілку на основі гетероструктури $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$, застосовуючи як другу гілку пасивний металевий шунт.

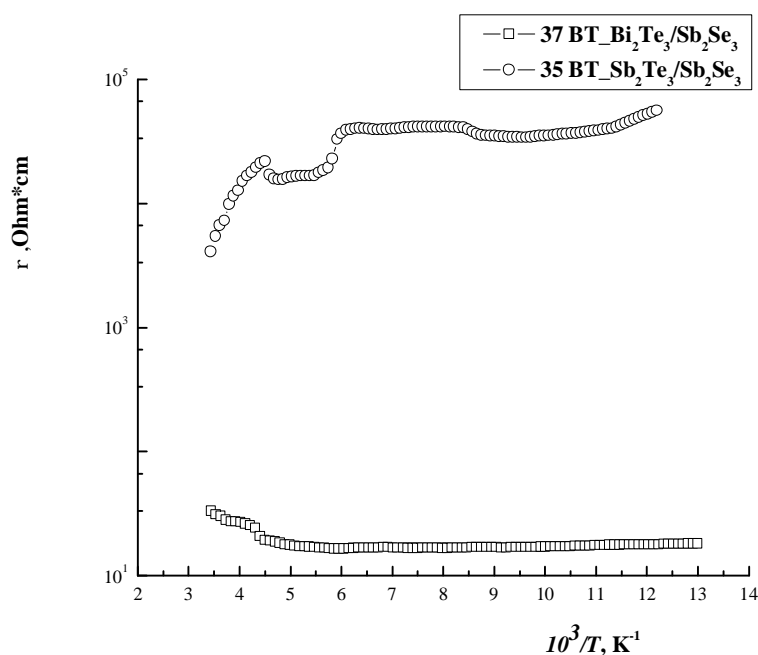


Рис. 3. Температурні залежності питомого опору електронної та діркової гілок термоелемента ($\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$)

Отримані результати застосовані до розроблення термоелементів з p -гілкою на основі Bi_2Te_3 замість Sb_2Te_3 . Розроблено термоелементи і термоелектричні модулі, випробування яких підтвердили правильність запропонованого підходу до вибору термоелектричних матеріалів для отримання термоелектричних модулів. Сполуці Bi_2Te_3 властиві оптимальне значення ширини забороненої зони для низького і середнього інтервалу температур і доволі високі значення рухливостей носіїв заряду і температур плавлення. Проте разом із сприятливим комплексом електрофізичних і фізико-хімічних властивостей. Усім цим сполукам властиві високі значення теплопровідності, що робить малоефективним їх застосування в термоелектричних пристроях у чистому вигляді. У цій ситуації важливим значенням є створення на основі сполуки Bi_2Te_3 (а також й інших основних сполук групи V_2VI_3 , наприклад Sb_2Te_3) нових матеріалів і структур з вищою термоелектричною ефективністю. Завдяки цьому використання нових матеріалів і приводить до необхідності дослідження теплопровідності їх твердих розчинів та гетероструктур на їх основі.

Для вимірювання теплопровідності плівок Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 і гетероструктур на їх основі використовували $3\text{-}\omega$ метод, який застосовується для досліджень тонких плівок [4, 5]. Геометрію зразків схематично зображено на рис. 4. Вузьку металеву смужку з алюмінію завширшки $2b$, завтовшки h , завдовжки L і опором R_0 нанесено на поверхню тонкої плівки термічним напиленням.

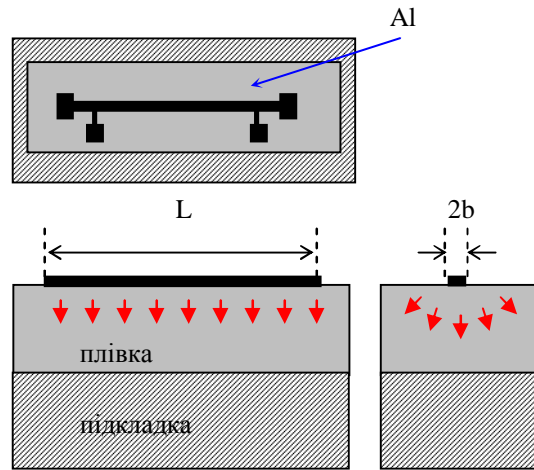


Рис. 4. Схема вимірювання теплопровідності плівок

Теплопровідність плівки I_f пов'язана з коефіцієнтом теплової дифузії [6]:

$$D_f = \frac{I_f}{rC}. \quad (1)$$

Відповідні характеристики слабопровідної підкладки – I_s і D_s . Електричний струм, що протікає, модульований напругою живлення V_w з частотою порядку 300 Гц: $I_{AC}(t) = I_0 \exp(i\omega t)$. Втрати джоулевого тепла у металевій лінії приводять до коливання температури $\Delta T(w)$ в зразку [7]:

$$\Delta T_f = \frac{Ph}{2I_f bL}, \quad (2)$$

де P – потужність, що втрачається у металевій лінії.

З підвищенням температури лінії стосовно плівки виникає третя гармоніка, пов'язана з термічними втратами плівки

$$V_{3w} = \frac{4R^2 I_{AC}^3 a}{p^4 I_f \sqrt{1 + (2wg)^2}}, \quad (3)$$

де γ – характеристичний термічний час релаксації системи. Температурний коефіцієнт опору (тут – металевій смужки з алюмінію);

$$a = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}.$$

За низьких частот $w \ll 1/g$ система перебуває у квазірівноважному режимі і величина напруги третьої гармоніки повністю визначається теплопровідністю плівки.

Використовуючи рівняння (3), можна визначити теплопровідність тонкої плівки:

$$I_f = \frac{V^3 \cdot \ln(w_1 / w_2)}{4pLR^2 (V_{3w1} - V_{3w2})}, \quad (4)$$

де індекси 1 і 2 стосуються двох різних частот.

Зміна температури, отримана під час вимірювання третьої гармоніки напруги живлення лінії:

$$\Delta T(w) = 4 \frac{\partial T}{\partial R} \frac{R}{V_w} V_{3w}. \quad (5)$$

В обраній геометрії еталоном була пластина кремнію орієнтації (111) завтовшки 0,2 мм, теплопровідність якої – 1,2 Вт/(см·К).

Із залежностей, показаних на рис. 5, випливає, що теплопровідність гетероструктур на основі тонких плівок є меншою від теплопровідності тонких плівок.

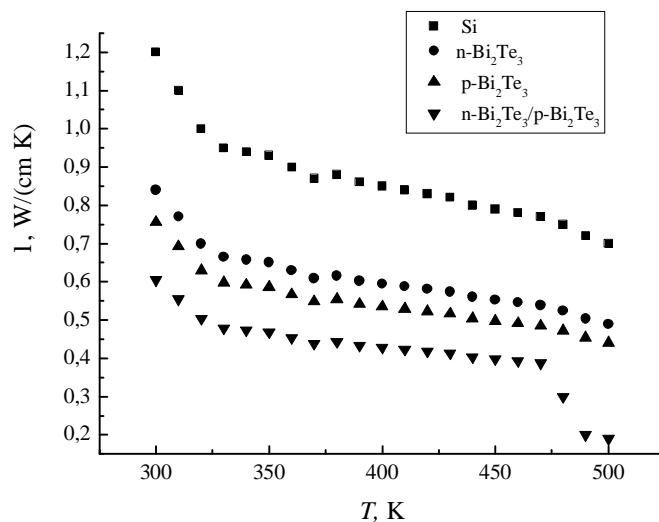


Рис. 5. Температурні залежності теплопровідності еталону Si, плівок Bi₂Te₃ електронного та діркового типів провідності та гетероструктур на їх основі

Бачимо також, що теплопровідність матеріалів групи V₂VI₃ менша від теплопровідності кремнію і залежить від типу провідності термоелектричного матеріалу.

Проведені нами дослідження термоелектричних властивостей тонких плівок матеріалів Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, Sb₂Se₃ та гетероструктур на їх основі дало змогу створити експериментальні зразки тонкоплівкових термоелектричних модулів, конструкція та загальний вигляд яких показані на рис. 6. Більш ранні конструкції плівкових термоперетворювачів були одношаровими і різнилися між собою тільки конфігурацією гілок та їх розміщенням на підкладці. Ефективність таких одношарових конструкцій поступалася конструкціям із масивних матеріалів.

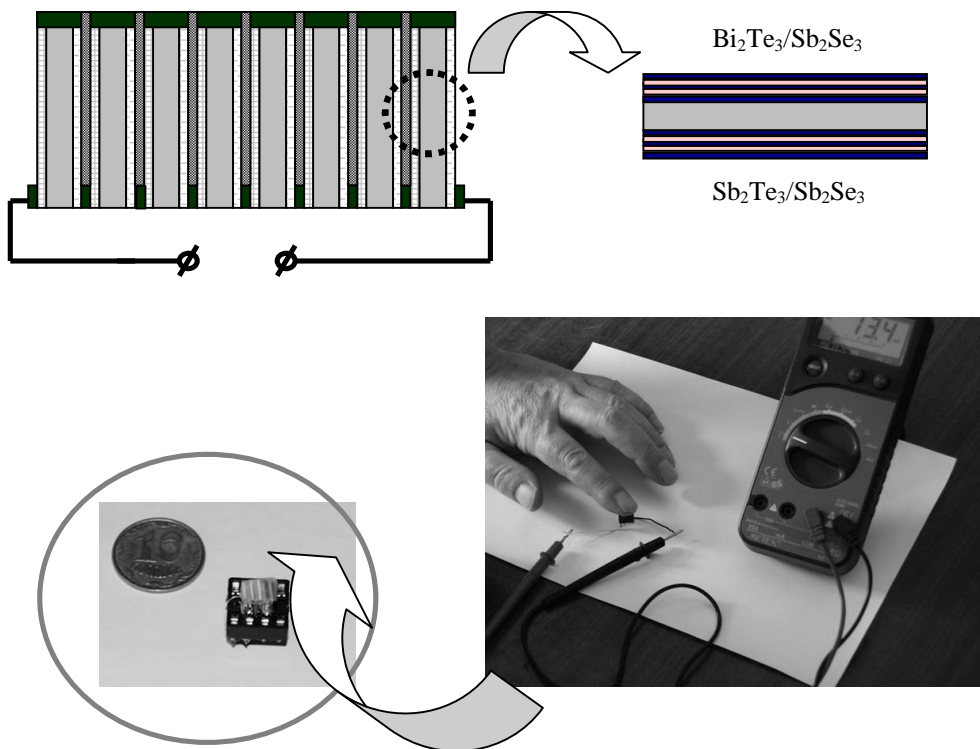


Рис. 6. Конструкція та загальний вигляд тонкоплівкового термоелектричного модуля на гетероструктурах

Для підвищення термоелектричної ефективності плівкових термоперетворювачів, усунення паразитних потоків тепла по підкладці, теплообміну з оточуючим середовищем, механічних деформацій між підкладкою та плівкою, які виникають внаслідок різниці їх коефіцієнтів лінійного розширення, нами запропонована та розроблена планарна багатошарова конструкція термоелектричного модуля. У запропонованій конструкції зниження шунтуючого впливу підкладок досягнуто за рахунок нанесення термоелектричних шарів на обидві сторони підкладки. Отримано експериментальний зразок термоелектричного модуля з вихідною характеристикою $V = 800$ мкВ за $\Delta T = 1$ К.

Висновки

1. Методом імпульсного лазерного осадження отримано тонкі плівки Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 різної товщини та гетероструктури $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ на їх основі.
2. Рентгеноспектральний аналіз елементного складу поверхні та утворень на плівці показав істотну різницю у співвідношеннях елементів Bi та Te, що свідчить про відхилення від стехіометрії в процесі росту плівок за імпульсного лазерного осадження. Запропоновано способи та оптимізовано умови, за яких усувається утворення крапель та кластерів під час росту плівок.
3. Дослідження електричних та термоелектричних властивостей отриманих плівок та гетероструктур на їх основі дало змогу виготовити експериментальний зразок тонкоплівкового термоелектричного модуля з вихідною характеристикою $V = 800$ мкВ за $\Delta T = 1$ К.

1. Dresselhaus V.S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin S.B., Koga T. *Low Dimensional Thermoelectric Materials* // ФТТ. – 1999. – Т. 41, вьт. 5. – С. 755–758. 2. Venkatasubramanian R., Silvola E., Colpitts T., O'Quinn B. *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperatur figures of merit* // Nature. – 2001. – Vol. 413, October. – P. 597 – 602. 3. Вірт І.С., Курило І.В., Рудий І.О., Лопатинський І.С., Фружинський М.С. *Структура та електричні властивості тонких плівок Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 і Bi_2S_3 і $(1-x)\text{Te}_{3x}$, отриманих імпульсним лазерним осадженням* // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2007. – № 592: Електроніка. – С. 115–121. 4. Tae Y. Choi, Dimos Poulikakos, Joy Tharian, Urs Sennhauser *Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3- ω method* // Appl. Phys. Lett. – 2005. – № 87. – P. 013108-1–013108-3. 5. Cahill D.G. *Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3- ω method* // Review of Scientific Instruments. – 1990. – Vol. 61, Issue 2. – P. 802–808. 6. Bourgeois O., Fournier T., Chaussy J. *Measurement of the thermal conductance of silicon nanowires at low temperature* // J. Appl. Phys. – 2007. – 101 (1). – P. 01610431–0161043. 7. Lee S.M., Cahill D.G. *Heat transport in thin dielectric films* // J. Appl. Phys. – 1997. – 81 (6). – P. 2590–2595.