

Установка по измерению термоэлектрических свойств ультратонких проволок

© О.Н. Урюпин, А.А. Шабалдин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: O.uryupin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Создана экспериментальная установка для измерения термоэлектрических свойств полупроводниковых нанопроволок диаметром до 5 нм в диэлектрических матрицах. Установка позволяет измерять электросопротивление и термоэдс наноструктурированных образцов в диапазоне температур 77–400 К.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47567.25

1. Введение

В настоящее время ведутся активные поиски материалов и структур с безразмерной термоэлектрической эффективностью $ZT \gg 1$. При этом существенное увеличение термоэлектрической эффективности по сравнению со значением $ZT = 1$ было экспериментально получено только в наноструктурах [1–3].

Одним из вариантов получения наноструктурных термоэлектриков является заполнение наноразмерных диэлектрических материалов, таких как хризотил-асбест и пористые стекла, полупроводниковым материалом с высокими значениями термоэдс. Природный материал хризотил-асбест (гидросиликат магния) состоит из тончайших трубочек-фибрилл с характерным внутренним диаметром 5–7 нм [4]. Поры трубочек изолированы друг от друга и при заполнении полупроводником создают пучки параллельных независимых нанопроволок длиной до 10 мкм. Каркас пористых стекол состоит в основном из SiO_2 [5,6]. Поры в таком стекле образуют трехмерную сеть, состоящую из коротких каналов. Характерной особенностью пористых стекол является узкий максимум в распределении пор по их поперечным размерам. Ширина этого максимума на половине высоты равна ~ 0.15 от среднего диаметра пор в образце [7]. Изменяя условия синтеза стекол, можно достичь размера среднего диаметра пор в несколько мкм. Термоэлектрические структуры, полученные в таких изолирующих матрицах, требуют создания специальных установок по измерению их термоэлектрических свойств.

2. Образцы

Образцы создавались заполнением каналов диэлектрических матриц расплавом полупроводникового материала под действием высокого гидростатического давления. Ранее на аналогичных образцах измерялись в основном электрические свойства. Важным моментом для исследования электрических и термоэлектрических

свойств таких образцов является создание надежных омических контактов. Разные авторы искали различные пути создания надежных электрических контактов.

В работе [8] электропроводность пучков полупроводниковых нанопроволок в асбестовой матрице вдоль образцов измерялась с использованием ртутных контактов, находящихся под давлением. В работе [9] в большинстве случаев контакты к аналогичным пучкам нанопроводов создавались вакуумным осаждением индия, в некоторых случаях для этой цели использовалась эвтектика In–Ga. Для измерения электропроводности использовался двухконтактный метод. Авторами не была найдена разница между данными проводимости для образцов с обоими типами контактов, но осажденные в вакууме контакты были гораздо более стабильными. В работе [10] при измерении фотоэдс наноструктур GaN в асбестовой матрице электроды (1×1 мм) наносились на образцы серебряной пастой, межэлектродный интервал составлял 1 мм. В работе [11] при измерении электрических свойств одиночных одномерных проводов висмута электрические контакты были сделаны из латунных проводов, прикрепленных серебряной эпоксидной смолой к золотым подушечкам, осажденным в вакуумном испарителе. В работе [12] как двухзондовые, так и четырехзондовые контакты к одиночным нанопроволкам NbSe_3 изготавливались из золота с помощью электронно-лучевой литографии. В работе [13] контакты к тонким образцам TaS_3 и NbSe_3 были получены как холодной пайкой индием, так и вакуумным напылением индия. Измерения проводились двухконтактным методом.

Проведя ряд экспериментов, мы разработали свой метод получения надежных электрических контактов пучков нанопроволок, используя холодную пайку индием с сохранением таких контактов под давлением на время проведения эксперимента. Для этого в измерительной установке каждый индиевый контакт вставлялся в отдельные зажимы из меди. Давление на контакты подбиралось к каждому образцу до достижения стабилизации электросопротивления на минимальном уровне.

Это означало, что электрический контакт создан для наибольшего количества полупроводниковых нанопроволок в исследуемом образце.

Изготовленные из пучков нанопроволок образцы имели длину 1–2 мм и сечение $\sim 0.01 \text{ мм}^2$, а расстояние между индиевыми электродами устанавливалось $\sim (0.3-0.1) \text{ мм}$. При этом образцы наноструктур могли иметь высокие электрические сопротивление, $\sim (10^6-10^8) \text{ Ом}$, так как в процессе изготовления не все каналы в исходных матрицах заполняются полупроводниковым материалом. Такое сопротивление накладывает дополнительные ограничения по использованию термопар при измерении перепада температуры на образце.

3. Измерение температурной зависимости термоэдс

Разработанная нами экспериментальная установка предназначена для измерения термоэдс и контактанса пучков нанопроволок в интервале температур 80–400 К. Для измерения термоэдс в установке использован сравнительный метод, при котором перепад температуры ΔT на образце рассчитывают исходя из известной термоэдс эталонного образца. Такой подход не требует прямого измерения ΔT и повышает точность результата благодаря увеличению отношения сигнал/шум.

Для измерения термоэдс использовались высокоомные вольтметры с входным сопротивлением не менее 10 ГОм. Основные элементы экспериментальной установки представлены на рис. 1.

Измерительный блок был помещен в вакуумную камеру. Основным элементом измерительного блока является держатель с располагающимися на нем двумя парами зажимов, в одной из которых зажаты индиевые электроды исследуемого образца, а в другой — эталон. В качестве эталона использовался калиброванный

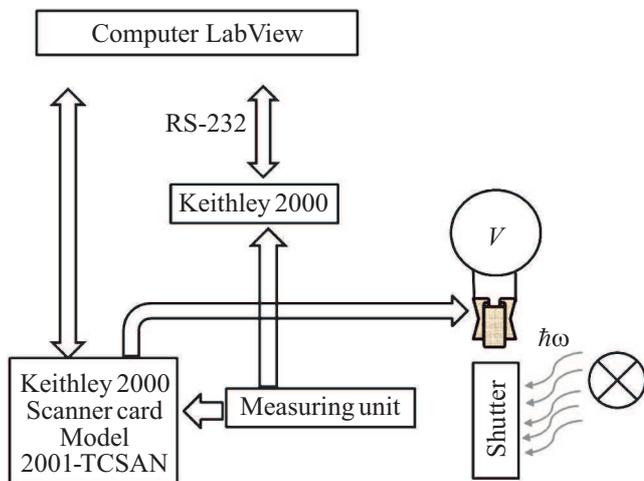


Рис. 1. Схема управления установкой для измерения температурных зависимостей термоэдс.

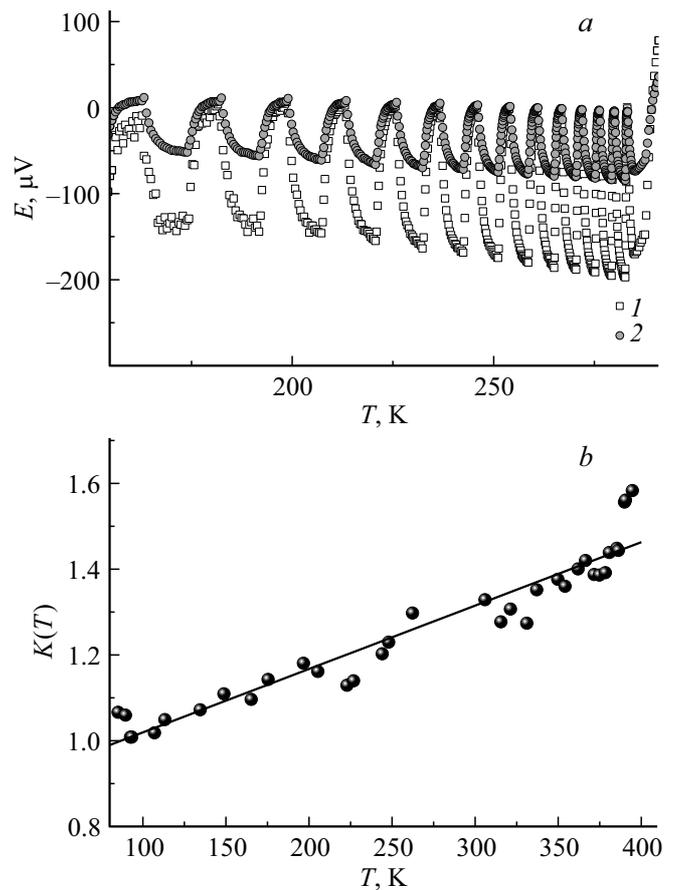


Рис. 2. Пример записи экспериментальных данных при измерении температурных зависимостей термоэдс E (a) и температурная зависимость поправочного коэффициента для расчета термоэдс образцов (b). 1 — сигнал от образца; 2 — сигнал от эталона.

константан. Для уменьшения электрических наводок в измерительных цепях зажимы были электрически изолированы от корпуса с сохранением необходимого теплового контакта. Для исключения электрических наводок и электрического шунтирования образца за счет токов утечек цепей перепад температуры на образцах создавался освещением зачерненной приемной пластины горячих зажимов. С целью минимизации паразитных тепловых потоков обе пары зажимов закрывались тепловым экраном.

Измерение температурной зависимости термоэдс исследуемого объекта проводилось одновременно с измерением термоэдс эталона (рис. 2). В начале эксперимента в измерительный блок заливался жидкий азот и образец охлаждался. Затем световой пучок нагревал горячие зажимы до насыщения сигнала на вольтметре, после этого опускался защитный экран и температуры зажимов выравнивались. В последующем измерительные циклы повторялись, а температура образца плавно росла. Результаты измерения поступали в компьютер, проводилась интерполяция результатов измерения, и

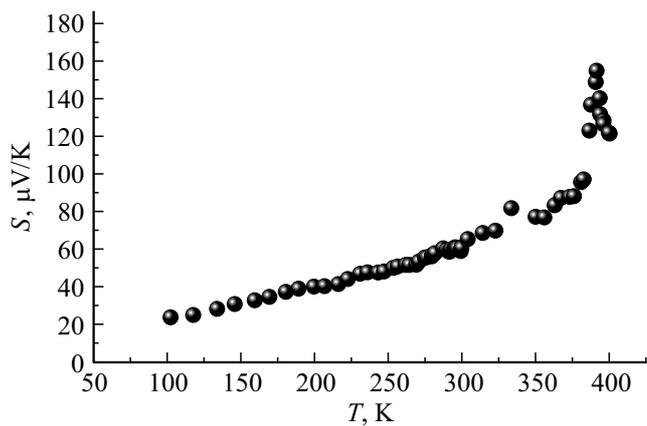


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термоэдс S пучка нанопроволок InSb(Zn) в каналах асбеста.

рассчитывался коэффициент термоэдс образца для конкретных температурных значений по формуле

$$S_s = S_{et} U_s K(T) / U_{et}, \quad (1)$$

где S_{et} — коэффициент термоэдс эталона, U_s — напряжение на образце, U_{et} — напряжение на эталоне, $K(T)$ — поправочный коэффициент, учитывающий небольшое различие перепадов температуры на образце и эталоне, предварительно измеренный при одновременном измерении двух эталонов.

Тестирование установки проводилось при измерении термоэдс монокристалла $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. Выбор образца обусловлен высокой однородностью, стабильностью свойств, высокими значениями термоэдс и практической изотропностью термоэлектрических свойств. Различие коэффициента термоэдс одного и того же кристалла $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, измеренного абсолютным и относительным методами, в интервале температур 80–300 К не превысило 10%.

Пример температурной зависимости коэффициента термоэдс для пучка нанопроволок InSb(Zn) в каналах асбеста с внутренним диаметром 5–7 нм, измеренной на данной установке, приведен на рис. 3. Видно, что термоэдс практически линейно растет с температурой, что хорошо согласуется с теорией Латтинжеровской жидкости [14,15].

4. Измерение температурной зависимости контактанса

Для квазиодномерных структур невозможно рассчитать удельное сопротивление, поэтому для них введено понятие контактанса — величины, обратной электрическому сопротивлению. Схема управления экспериментальной установки для измерения температурной зависимости контактанса приведена на рис. 4. Тот же измерительный блок, описанный выше, так же помещался в вакуумную камеру, но перепад температур на

зажимах не создавался. Измерение проводилось двухзондовым методом. При тестировании установки по измерению контактанса так же использован монокристалл $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. Отличие электросопротивления образца, измеренного на нашей установке, от полученных ранее при измерении четырехзондовым методом, во всем температурном интервале 77–300 К не превысило 7%. На рис. 5 приведен пример температурной зависимости контактанса пучка нанопроволок InSb(Zn) в каналах асбеста с внутренним диаметром 5–7 нм, измеренной на данной установке.

Важной особенностью полученных результатов является одновременный быстрый рост термоэдс и проводимости в образцах нанопроволок InSb(Zn) в каналах асбеста при температурах > 300 К, что благоприятно для достижения высокого фактора мощности преобразования энергии.

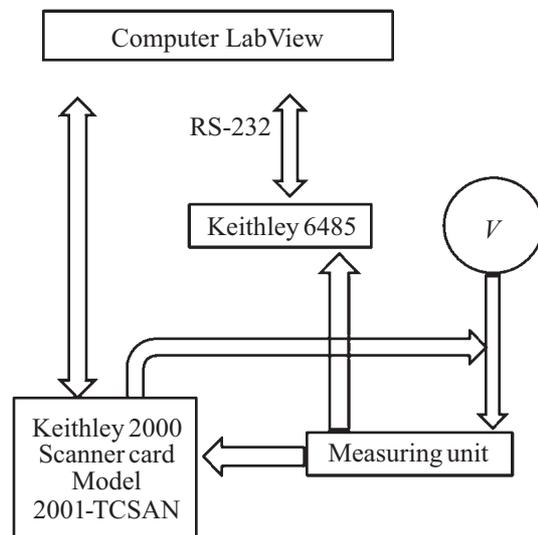


Рис. 4. Схема управления установкой для измерения температурных зависимостей контактанса.

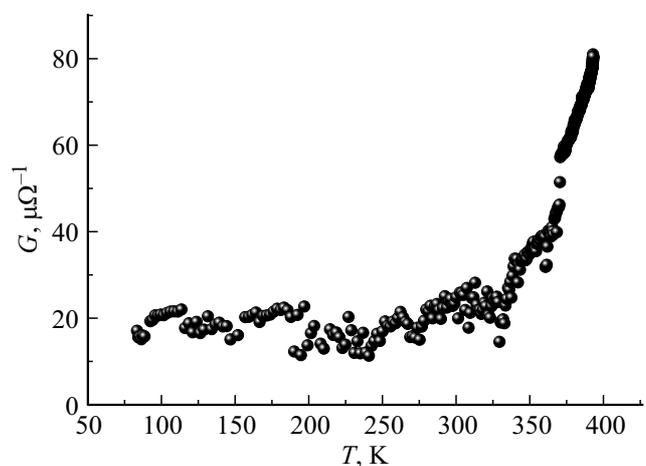


Рис. 5. Температурная зависимость контактанса G пучка нанопроволок InSb(Zn) в каналах асбеста.

Измерение вольт-амперных характеристик осуществлялось при стабилизации температуры 77 и 300 К путем плавного изменения подаваемого на образцы напряжения.

Данная установка апробирована и для других типов образцов, таких как полупроводниковые материалы в пористых стеклах [16], полупроводниковые микропровода в стеклянной оболочке [17], игольчатые полупроводниковые материалы [18], углеродные волокна с разным наполнителем [19].

5. Заключение

Создана и апробирована экспериментальная установка для измерения температурных зависимостей термоэлектрических свойств ультратонких полупроводниковых материалов с малыми диаметрами, до 5 нм. Данная установка позволяет получать надежные результаты измерений для пучков полупроводниковых нанопроволок даже в изолирующих матрицах в диапазоне температур 77–400 К.

Список литературы

- [1] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413**, 597 (2001).
- [2] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge. *Science*, **297**, 2229 (2002).
- [3] T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. LaForge, G.W. Turner. *J. Electron. Mater.*, **34**, L19 (2005).
- [4] Y. Kumzerov, S. Vakhruhev. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. by H.S. Nalwa (American Scientific Publishers, Los Angeles, 2004) v. 7, p. 811.
- [5] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **60**, 19 (2003).
- [6] P. Hofmann. *Prog. Surf. Sci.*, **81**, 191 (2006).
- [7] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake. *J. Chem. Phys.*, **95**, 6151 (1991).
- [8] M.S. Ivanova, Y.A. Kumzerov, V.V. Poborchii, Y.V. Ulashkevich, V.V. Zhuravlev. *J. Microporous Mater.*, **4**, 319 (1995).
- [9] S.V. Zaitsev-Zotov, Yu.A. Kumzerov, Yu.A. Firsov, P. Monceau. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, L303 (2000).
- [10] M. Bryushinin, V. Golubev, Y. Kumzerov, D. Kurdyukov, I. Sokolov. *Appl. Phys. B*, **95**, 489 (2009).
- [11] T.E. Huber, M.J. Graf. *Phys. Rev. B*, **60**, 16800 (1999).
- [12] E. Slot, M.A. Holst, H.S.J. van der Zant, S.V. Zaitsev-Zotov. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 176602 (2004).
- [13] S.V. Zaitsev-Zotov, V.Ya. Pokrovskii, P. Monso. *JETP Lett.*, **73**(1), 29 (2001).
- [14] C.L. Kane, M.P.A. Fisher. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3192 (1996).
- [15] I.A. Romanovsky, I.V. Krive, V. Bogachek, U. Landman. *Phys. Rev. B*, **65**, 075115 (2002).
- [16] O.N. Uryupin, A.A. Shabaldin. *Semiconductors*, **51**, 733 (2017).
- [17] L.D. Ivanova, V.V. Molokanov, A.V. Krutilin, P.P. Umnov, N.V. Umnova, O.N. Uryupin, A.A. Shabaldin. *J. Thermoelectricity*, **4**, 43 (2013).
- [18] F.Yu. Solomkin, V.K. Zaitsev, N.F. Kartenko, A.S. Kolosova, A.T. Burkov, O.N. Uryupin, A.A. Shabaldin. *Tech. Phys.*, **55**, 750 (2010).
- [19] D.K. Ivanov, K.G. Ivanov, O.N. Uryupin. *Semiconductors*, **51**, 834 (2017).

Редактор Л.В. Шаронова

Setup for measuring thermoelectric properties of ultra-thin wires

O.N. Uryupin, A.A. Shabaldin

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract An experimental setup was created to measure the thermoelectric properties of semiconductor nanowires with a diameter of up to 5 nm in dielectric matrices. The installation allows to measure the electrical resistance and thermoelectric power of nanostructured samples in the temperature range 77–400 K.

Публикация материалов Конференции завершена.