

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Дзундза Богдан Степанович

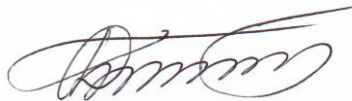
УДК 621.362; 621.383

**ТВЕРДОТІЛЬНІ ТЕРМО- І ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ
ЕНЕРГІЇ ТА СЕНСОРНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ
МОДИФІКОВАНИХ СТРУКТУР ТЕЛУРИДІВ**

05.27.01 - Твердотільна електроніка

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



Б.С. Дзундза

Науковий консультант:

Дунець Роман Богданович

доктор технічних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Дзундза Б.С. Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2024.

Дисертація присвячена розв’язанню актуальної науково-технічної проблеми модифікації напівпровідникових структур телуридів для створення високоефективних перетворювачів енергії та сенсорів на їх основі, а також побудові спеціалізованих засобів для дослідження їх властивостей. У роботі розглянуто особливості і методи дослідження термоелектричних властивостей напівпровідникових структур, встановлено закономірності термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання та розроблено високоефективні термоелектричні і фотоелектричні перетворювачі енергії, а також високочутливі сенсори на їх основі.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше встановлено взаємозв’язок між електрофізичними властивостями напівпровідникових матеріалів на основі модифікованих плівок телуридів та визначено основні закономірності зміни їх характеристик від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання, що дало змогу прогнозувати параметри сучасних термо- та фотоелектричних пристроїв твердотільної електроніки:

1. Вперше встановлено, що у тонких полікристалічних плівках РЬТе товщиною до 2500 нм, отриманих на поліамідних підкладках, для яких поверхнева рухливість носіїв становить $\mu_{s(\text{PbTe})} = 7,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, домінуючим механізмом розсіювання є дифузне розсіювання на поверхні, яке впливає на середню довжину вільного пробігу носіїв $\lambda \approx 260 \text{ нм}$, що враховано під час отримання плівок різної товщини.

2. Вперше показано, що для плівок SnTe з концентрацією носіїв заряду до $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ та розмірами кристалітів порядку 100 нм, для яких міжбар’єрна

рухливість становить $\mu_{s(\text{SnTe})} = 56,4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, вплив міжзеренного розсіювання є домінуючим завдяки досить малим (менше 25 нм) розмірам кристалітів у латеральному напрямку та високій концентрації носіїв заряду, що дає можливість отримувати тонкі плівки з наперед заданими властивостями.

3. Вперше виявлено, що легування домішками Ві та Іп модифікованих структур телуридів призводить до значного збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності порядку $44 \text{ мкВт}/\text{см}\cdot\text{К}^2$ для сполук на основі SnTe в широкому діапазоні температур, що спричинено ефектом формування резонансного рівня поблизу енергії Фермі внаслідок придушення біполярної провідності при високій температурі і, як наслідок, зменшення енергетичного розділення між валентними зонами легких і важких дірок.

4. Набули подальшого розвитку основні підходи одержання багат шарових термоелементів на основі низькотемпературних (до 600 К) сполук $\text{Ві}_2\text{Те}_3$ та середньотемпературних (до 900 К) термоелектричних матеріалів на основі легованого PbTe (n-тип) та GeTe (p-тип), що суттєво підвищило до 14 % ККД розроблених термоелектричних пристроїв з максимумами добротності ZT у багат шаровій структурі.

5. Вперше встановлено, що для полікристалічних шарів CdTe міжзеренні межі володіють домінуючим впливом на перенесення носіїв заряду та фотоелектричні властивості цих плівок. Так, за частот вище 100 Гц, електропровідність зростає за законом $\sigma \sim \omega^{0,54}$, що вказує на стрибкову провідність і свідчить про наявність локалізованих станів в тонких плівках CdTe, які спричинені протяжними дефектами на границях зерен. Показано, що зменшення товщини плівки CdTe та вибору підкладки дає можливість збільшити фотопровідність, що важливо для керування фоточутливістю створених пристроїв на основі полікристалічних плівок.

6. Набула подальшого розвитку концепція побудови ІЧ-сенсорів на основі PbTe:In для діапазону довжин хвиль до 4,2 мкм, які функціонують за температур до 150 К, що забезпечується розробленим багатостадійним криогенним

термоелектричним охолоджувачем. Перевагою такого сенсорного елемента є його функціонування за температур, вищих за температуру рідкого азоту.

7. Вперше запропоновано архітектуру гібридної сенсорної мікросистеми для визначення біомедичних показників людини, в основу якої покладено розроблений інтегральний перетворювач сигналів від діодних фоточутливих сенсорних елементів, які працюють в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1040 нм. Перевагою цього перетворювача є можливість усунення постійної складової, амплітуда якої на порядки перевищує низькочастотний корисний сигнал, з динамічною зміною рівня компенсації, фільтрування сигналу та приведення його до діапазону АЦП.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що проведені дослідження дали можливість встановити закономірності зміни фото- та термоелектричних властивостей модифікованих структур телуридів від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання та створити високоефективні первинні перетворювачі енергії разом з високочутливими сенсорами на їх основі, а розроблені методи та засоби дозволили автоматизувати трудомісткі дослідження як термоелектричних, так і фотоелектричних характеристик напівпровідникових матеріалів та виготовлених перетворювачів енергії.

Удосконалено методику непрямих вимірювань та розроблено засоби, що вперше дало змогу в одному технологічному циклі неруйнівними методами проводити повний цикл дослідження термоелектричних властивостей та значно зменшило затрати часу на проведення і обробку експериментальних даних.

Розроблено багатосаровий високоефективний термоелектричний модуль перетворення енергії для широкого робочого діапазону температур (300-900 K), який поєднує матеріали на основі твердих розчинів Bi_2Te_3 , середньотемпературні (на основі легованого PbTe), нові матеріали p-типу (на основі напівпровідникових сполук GeTe), легованих до 5 атомних % Bi , що дозволило суттєво знизити концентрацію дірок, рівень яких забезпечує оптимальне

значення термоелектричної ефективності ZT при збереженні задовільних механічних властивостей, на відміну від високоефективного PbTe p-типу.

Розроблено термоелектричний перетворювач енергії на основі плівкових матеріалів p-типу $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ і n-типу $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ на тонкій поліамідній підкладці з безрозмірною термоелектричною добротністю $ZT = 0,6$ і ККД $\sim 3,6\%$ при різниці температур 100 К, що є вище у порівнянні з існуючими аналогами промислових мікроперетворювачів.

Створено систему керування термоелектричними охолоджувачами ПЧ-давачів на основі плівок PbTe, працездатних в діапазоні довжин хвиль 4,2 мкм за температур 150 К.

Розроблено гібридну сенсорну мікросистему для біомедичних застосувань, яка дає змогу визначати індекс перфузії і забезпечує безперервний моніторинг роботи серця, дихання, параметрів крові людини.

Результати дисертації впроваджено в наукових дослідженнях та навчальному процесі у Прикарпатському національному університету імені Василя Стефаника на фізико-технічному факультету, а також розроблені підходи, методи та засоби, зокрема, система керування прецизійним термоелектричним охолоджувачем використовується Приватним науково-виробничим підприємством “КОМЕЛ” при розробці систем термостатування. Вказані впровадження підтверджуються відповідними актами.

У першому розділі **“Сучасний стан розвитку термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів на основі напівпровідникових структур”** проведено аналіз літературних джерел, за результатами якого визначено властивості напівпровідникових структур, шляхи підвищення їх ефективності та особливості дослідження термоелектричних і фотоелектричних властивостей. Визначено переваги та недоліки існуючих методів і засобів дослідження щодо їх практичного застосування. Відзначено, що структура і властивості напівпровідникових плівок суттєво залежать від технологічних умов їх отримання, зокрема, температури і роду підкладок.

Проведений аналіз також показав, що, незважаючи на наявні численні методи вимірювання, при спробі їх практичного застосування виникають суттєві труднощі. По перше, кожний метод вимагає певної конфігурації зразка, і не завжди вдається отримати ідентичні зразки різної конфігурації. По друге, існуючі універсальні та спеціалізовані вимірювальні засоби дають можливість реалізувати ту чи іншу методику вимірювання окремо, проте не дають повної характеристики матеріалу чи перетворювача енергії.

Аналіз літератури також показав, що для побудови високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних систем на їх основі потрібні додаткові дослідження залежності властивостей матеріалів від їх хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання. Показано перспективи використання для мікроперетворювачів енергії тонкоплівкового і наноструктурованого напівпровідникового матеріалу.

Сформульовано проблему та визначено основні завдання дисертаційного дослідження щодо розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термо- і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів на основі модифікованих структур телуридів, а також дослідження термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання.

У другому розділі **“Методи та засоби дослідження термоелектричних властивостей тонкоплівкових напівпровідникових структур”** деталізовано технологічні аспекти отримання та методи дослідження структури і властивостей напівпровідникових структур. Розглянуто особливості і методологію дослідження гальваномагнітних та термоелектричних параметрів напівпровідникових структур, розроблено концепцію, структурну схему, модулі та підсистеми вимірювальної системи, яка реалізує як процес вимірювання, так і попередню обробку експериментальних даних. Показано, що область застосування розробленої системи не обмежується тільки дослідженням термоелектричних матеріалів, а завдяки розробленому тестовому елементу – холлотрону, дає можливість вимірювати концентрацію та рухливість носіїв

заряду в технологічному циклі формування напівпровідникових структур на основі GaAs та проводити електрофізичне діагностування їх надійності.

Окремо розглянуто проблеми дослідження електричних властивостей високоімпедансних тонкоплівкових структур, зокрема, на основі телуриду кадмію, які мають широке застосування у тонкоплівкових перетворювачах сонячної енергії в електричну.

Проведено аналіз та мінімізацію похибок вимірювання.

У третьому розділі **“Термоелектричні властивості модифікованих напівпровідникових структур на основі тонких плівок телуридів”** проведено дослідження термоелектричних властивостей тонкоплівкових напівпровідникових структур, розглянуто математичні моделі, які дають змогу визначити електрофізичні параметри досліджуваних матеріалів, які важко або взагалі не піддаються прямим експериментальним вимірюванням. Зокрема, визначення концентрації та рухливості носіїв заряду у приповерхневій області та на межах міжкристалічних зерен, визначення питомої електропровідності міжкристалічних меж, розмірів зерен.

Встановлено залежності термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури і технологічних факторів отримання та отримано тонкоплівкові структури з покращеними термоелектричними властивостями.

Розроблено методику отримання гнучкого тонкоплівкового термоелектричного генератора енергії.

Четвертий розділ **“Фотовольтаїчні властивості напівпровідникових плівок на основі кадмій телуриду”**. У даному розділі розглянуто фотовольтаїчні властивості напівпровідникових структур на основі телуриду кадмію. Досліджено залежності фотовольтаїчних та електричних властивостей плівок CdTe, отриманих парофазними методами на підкладках з полірованого скла та свіжих сколах слюди, від технологічних факторів. Досліджено також тонкі приповерхневі плівки р-типу, отримані шляхом хімічного легування поверхні кристалів телуриду кадмію, зокрема, літієм або кальцієм.

Показано, що для полікристалічних плівок телуриду кадмію фотопровідність, в основному, визначається процесами на міжзеренних межах. Структура плівки залежить від вибору матеріалу підкладки. Зокрема, для зразків, отриманих на підкладках із полірованого скла, фоточутливість значно вища, ніж для плівок, осаджених на свіжих сколах (111) слюди-мусковіт, і збільшується зі зменшенням товщини плівки.

Для підвищення ККД перетворення сонячної енергії в електричну запропоновано комбіновану систему сонячної енергетики, яка поєднує як фотоелектричні, так і термоелектричні перетворювачі.

П'ятий розділ **“Математичні моделі та програмно-апаратні засоби для дослідження термоелектричних матеріалів і перетворювачів енергії”**. На даний час для дослідження термоелектричних матеріалів найчастіше використовуються прямі методи вимірювань, які потребують точного підтримування і вимірювання невеликого градієнту температури та врахування теплових потоків, що вносить значну похибку в оцінку термоелектричної добротності. При похибці вимірювань окремих термоелектричних параметрів матеріалів близько 5% середня похибка вимірювання добротності складає 20%. Перспективними є дослідження термоелектричних параметрів на основі методу Хармана і його модифікацій, які дають можливість отримати всі основні характеристики на одному зразку, не руйнуючи його та не викликаючи деградацію досліджуваного матеріалу. Другим потужним методом, який використовується для дослідження широкого спектру електричних властивостей матеріалів, є імпедансна спектроскопія, яка за допомогою однопортової моделі дає можливість визначити теплові величини, вимірюючи тільки електричні.

Враховуючи переваги і недоліки вище описаних методів, розроблено програмно-апаратні засоби для дослідження параметрів напівпровідникових структур, які дають можливість неруйнівними методами в одному технологічному циклі отримати всі необхідні параметри досліджуваного зразка, зокрема, коефіцієнт Зеебека, питому електропровідність, коефіцієнт теплопровідності, сталу часу та термоелектричну добротність, а також в

автоматизованому режимі проводити експрес-контроль якості готових термоелектричних модулів за визначеними параметрами.

У шостому розділі **“Реалізація та апробація перетворювачів енергії та сенсорних систем на основі термоелектричних та фотоелектричних напівпровідникових структур”** розроблено як високоефективні температурні термоелектричні сенсори, так і фотоелектричні сенсори, зокрема, сенсор ІЧ-діапазону з термоелектричним охолодженням та гібридну сенсорну мікросистему для біомедичних застосувань.

На основі отриманих залежностей термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та факторів отримання розроблено тепловий детектор на основі компактного гнучкого плівкового термоелектричного перетворювача енергії, який містить три елементи: поглинач, сенсорний і охолоджувальний елементи для розсіювання тепла холодної сторони.

Розроблено конструкцію багатошарової структури термоелектричного елемента, яка поєднує високоефективні при кімнатних температурах матеріали на холодній стороні та середньотемпературні матеріали (300-600°C) на гарячій стороні, що дало можливість досягнути коефіцієнта корисної дії 10-14%.

Ключові слова: термоелектричні властивості, напівпровідникові структури, сенсори, вимірювальна система, електропровідність, розсіювання, імпедансна спектроскопія, фотоелектрика, телуриди.

Dzundza B.S. Solid-state thermo- and photoelectric energy converters and sensor elements based on modified telluride structures.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Technical Sciences in the specialty 05.27.01 – Solid-State Electronics. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2024.

The dissertation is devoted to solving the current scientific and technical problem of modifying telluride semiconductor structures to create highly efficient energy converters and sensors based on them, as well as building specialized tools for researching their properties. The paper examines the peculiarities and methods of

researching the thermoelectric properties of semiconductor structures, the regularities of thermoelectric properties from the chemical composition, structure, and technological factors of production, and highly efficient thermoelectric and photoelectric energy converters, as well as highly sensitive sensors based on them.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that, for the first time, the relationship between the electrophysical properties of semiconductor materials based on modified telluride films was established, and the main peculiarities of changes in their characteristics depending on the chemical composition, structure and technological factors of production were determined, which made it possible to predict the parameters of modern thermal and photovoltaic devices of solid-state electronics:

1. It is set for the first time that in thin polycrystalline PbTe films up to 2500 nm thick, obtained on polyamide substrates, for which the surface mobility of carriers is $\mu_{s(\text{PbTe})} = 7.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, the dominant scattering mechanism is diffuse scattering on the surface, which affects the average length of the free path of carriers $\lambda \approx 260 \text{ nm}$, which is taken into account when obtaining films of different thicknesses.

2. It is shown for the first time that for SnTe films with a concentration of charge carriers up to $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ and crystallite sizes of the order of 100 nm, for which the interbarrier mobility is $\mu_{s(\text{SnTe})} = 56.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, the effect of intergranular scattering is dominant due to the rather small size ($<25 \text{ nm}$) of the crystallites in the lateral direction and the high concentration of charge carriers, which makes it possible to obtain thin films with predefined properties.

3. It is found for the first time that doping modified telluride structures with Bi and In impurities leads to a significant increase in the thermoelectric power coefficient of the order of $44 \text{ }\mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ for SnTe-based compounds in a wide temperature range, which is caused by the effect of the formation of a resonance level near the Fermi energy due to the suppression of bipolar conductivity at high temperature and, as a result, a decrease in the energy separation between the valence bands of light and heavy holes.

4. The main approaches to obtaining multilayer thermocouples based on low-temperature (up to 600 K) Bi_2Te_3 compounds and medium-temperature (up to 900 K) thermoelectric materials based on doped PbTe (n-type) and GeTe (p-type) have gained further development, which significantly increased to 14% efficiency of the developed thermoelectric devices with ZT Q-factor maxima in a multilayer structure.

5. It is set for the first time that for polycrystalline layers of CdTe, intergrain boundaries have a dominant effect on the transfer of charge carriers and the photoelectric properties of these films. Thus, the electrical conductivity increases according to the law $\sigma \sim \omega^{0.54}$ at frequencies higher than 100 Hz, which indicates the jump conductivity and the presence of localized states in thin CdTe films, which are caused by extended defects at the grain boundaries. It is shown that reducing the thickness of the CdTe film and the choice of the substrate makes it possible to increase the photoconductivity, which is important for controlling the photosensitivity of the developed devices based on polycrystalline films.

6. The concept of building IR-sensors based on PbTe:In for the wavelength range up to 4.2 μm , which function at temperatures up to 150 K, which is provided by the developed multi-stage cryogenic thermoelectric cooler, was further developed. The advantage of such a sensor element is its operation at temperatures higher than the temperature of liquid nitrogen.

7. The architecture of a hybrid sensor microsystem for determining biomedical indicators of a person is proposed for the first time, which is based on a developed integrated signal converter from diode photosensitive sensor elements that work in the wavelength range from 400 to 1040 nm. The advantage of this converter is the ability to eliminate the constant component, the amplitude of which is orders of magnitude greater than the low-frequency useful signal, with a dynamic change in the compensation level, filtering the signal and bringing it to the ADC range.

The practical significance of the obtained results lies in the fact that the conducted research made it possible to set the peculiarities of changes in the photo- and thermoelectric properties of modified telluride structures from the chemical composition, structure and technological factors of production, and to create highly

efficient primary energy converters together with highly sensitive sensors based on them. The developed methods and tools have enabled the automation of time-consuming studies of both the thermoelectric and photovoltaic characteristics of semiconductor materials and fabricated energy converters.

The method of indirect measurements was improved and tools were developed, which for the first time made it possible to conduct a full cycle of research of thermoelectric properties in one technological cycle using non-destructive methods and significantly reduced the time spent on conducting and processing experimental data.

A multilayer high-efficiency thermoelectric energy conversion module for a wide operating temperature range (300-900 K) has been developed, which combines materials based on Bi_2Te_3 solid solutions, medium temperature (based on doped PbTe), new p-type materials (based on semiconductor compounds GeTe), doped up to 5 atomic % Bi, which made it possible to significantly reduce the concentration of holes, the level of which ensures the optimal value of the thermoelectric efficiency of ZT while maintaining satisfactory mechanical properties, in contrast to the highly efficient p-type PbTe .

A thermoelectric energy converter was developed based on p-type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ film materials on a thin polyamide substrate with a dimensionless thermoelectric factor of $ZT = 0.6$ and an efficiency of $\sim 3.6\%$ at a temperature difference of 100 K, which is higher in comparison with existing analogs of industrial microconverters.

A control system for thermoelectric coolers of IR-transducers based on PbTe films, capable of operating in the wavelength range of $4.2 \mu\text{m}$ at a temperature of 150 K, has been created.

A hybrid sensor microsystem has been developed for biomedical applications, which enables determination of the perfusion index and provides continuous monitoring of heart, breathing, and blood parameters of a person.

The results of the dissertation work were implemented in scientific research and the educational process at Vasyl Stefanyk Precarpathian National University at the Faculty of Physics and Technology, as well as developed approaches, methods and

tools, in particular, the control system for a precision thermoelectric cooler is used by the Private Research and Production Enterprise "KOMEL" in the development of thermostatic systems. The specified implementations are confirmed by relevant acts.

In the first chapter **“The current state of development of thermoelectric and photoelectric converters based on semiconductor structures”** an analysis of literary sources was carried out, the results of which determined the properties of semiconductor structures, ways to increase their efficiency, and the peculiarities of the study of thermoelectric and photoelectric properties. The advantages and disadvantages of the existing methods and tools of research in relation to their practical application are determined. It is noted that the structure and properties of semiconductor films depend significantly on the technological conditions of their production, in particular, the temperature and type of substrates.

The analysis also showed that, despite the numerous available measurement methods, significant difficulties arise when trying to apply them in practice. Firstly, each method requires a certain configuration of the sample, and it is not always possible to obtain identical samples of different configurations. Secondly, existing universal and specialized measuring tools give the possibility to realise one or another measurement technique separately, but do not provide a complete description of the material or the energy converter.

The analysis of the literature also showed that for the construction of highly efficient thermoelectric and photoelectric energy converters and sensor systems based on them, additional studies of the dependence of the properties of materials on their chemical composition, structure and technological factors of production are required. The prospects of using thin-film and nanostructured semiconductor material for energy microconverters are shown.

The problem is formulated and the main tasks of the dissertation research are defined, regarding the development of semiconductor structures for highly efficient thermoelectric and photoelectric energy converters and sensor elements based on modified telluride structures, as well as the study of thermoelectric properties from the chemical composition, structure and technological factors of production.

In the second chapter “**Methods and tools of researching the thermoelectric properties of thin-film semiconductor structures**” the technological aspects of obtaining and methods of researching the structure and properties of semiconductor structures are detailed. The peculiarities and methodology of research of galvanomagnetic and thermoelectric parameters of semiconductor structures are considered, the concept, structural diagram, modules and subsystems of the measuring system, which realises both the measurement process and the preliminary processing of experimental data, are developed. It is shown that the field of application of the developed system is not limited only to the research of thermoelectric materials, and thanks to the developed test element – the holotron, it makes it possible to measure the concentration and mobility of charge carriers in the technological cycle of forming GaAs-based semiconductor structures and to carry out electrophysical diagnostics of their reliability.

The problems of researching the electrical properties of high-impedance thin-film structures, in particular based on cadmium telluride, which are widely used in thin-film converters of solar energy into electrical one, are separately considered.

Analysis and minimization of measurement errors were carried out.

In the third chapter “**Thermoelectric properties of modified semiconductor structures based on telluride thin films**” a study of the thermoelectric properties of thin-film semiconductor structures was conducted, mathematical and physical models were considered that make it possible to determine the electrophysical parameters of the studied materials, which are difficult or not at all amenable to direct experimental measurements. In particular, determining the concentration and mobility of charge carriers in the surface region and at the boundaries of intercrystalline grains, determining the specific electrical conductivity of intercrystalline boundaries, grain sizes.

The dependence of thermoelectric properties on the chemical composition, structure, and technological factors of production was set, and thin-film structures with improved thermoelectric properties were obtained.

A method of obtaining a flexible thin-film thermoelectric energy generator has been developed.

The fourth chapter is **“Photovoltaic properties of semiconductor films based on cadmium telluride”**. In this section, the photovoltaic properties of semiconductor structures based on cadmium telluride are considered. The dependence of photovoltaic and electrical properties of CdTe films obtained by vapor phase methods on substrates made of polished glass and fresh mica chips on technological factors was studied. Thin near-surface p-type films obtained by chemical doping of the surface of cadmium telluride crystals, in particular, with lithium or calcium are also explored.

It is shown that for polycrystalline films of cadmium telluride, the photoconductivity is determined mainly by the processes at the grain boundaries. The structure of the film depends on the choice of substrate material. In particular, for samples obtained on polished glass substrates, photosensitivity is significantly higher than for films deposited on (111) fresh chips of mica-muscovite and increases with decreasing film thickness.

To increase the efficiency of the conversion of solar energy into electrical one, a combined solar energy system combining both photoelectric and thermoelectric converters is proposed.

The fifth chapter is **“Mathematical models and hardware and software tools for the study of thermoelectric materials and energy converters”**. At present, the direct measurement methods are most often used for the study of thermoelectric materials, which require accurate maintenance and measurement of a small temperature gradient, and consideration of heat flows, which introduces a significant error into the estimation of the thermoelectric factor. If the measurement error of individual thermoelectric parameters of materials is about 5%, the average error of Q-factor measurement is 20%. Studies of thermoelectric parameters based on Harman’s method and its modifications, which make it possible to obtain all the main characteristics on one sample, without destroying it and without causing degradation of the studied material, are promising. The second powerful method used to study a wide range of electrical properties of materials is impedance spectroscopy, which,

using a single-port model, makes it possible to determine thermal parameters by measuring only electrical ones.

Taking into account the advantages and disadvantages of the methods described above, software and hardware tools have been developed for researching the parameters of semiconductor structures. This makes it possible to obtain all the necessary parameters of the studied sample by non-destructive methods in one technological cycle, for example, the Seebeck coefficient, specific electrical conductivity, thermal conductivity coefficient, time constant and thermoelectric factor, as well as to carry out express quality control of finished thermoelectric modules according to the specified parameters in an automated mode.

In the sixth chapter **“Implementation and testing of energy converters and sensor systems based on thermoelectric and photoelectric semiconductor structures”** both highly efficient temperature thermoelectric sensors and photoelectric sensors, in particular, an IR-sensor with thermoelectric cooling and a hybrid sensor microsystem for biomedical applications, are developed.

Based on the obtained dependences of thermoelectric properties on the chemical composition, structure, and production factors, a thermal detector was developed based on a compact flexible film heat-converting element, which contains three elements: an absorber, a sensor, and a cooling element for dissipating the heat of the cold side.

The construction of a multi-layer structure of a thermoelectric element was developed, which combines high-efficiency materials at room temperatures on the cold side and medium-temperature materials (300-600°C) on the hot side, which made it possible to achieve an efficiency of 10-14%.

Key words: thermoelectric properties, semiconductor structures, sensors, measuring system, electrical conductivity, scattering, impedance spectroscopy, photoelectricity, tellurides.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Maksymuk M., Dzundza B., Matkivsky O., Horichok I., Shneck R., Dashevsky Z. Development of the high performance thermoelectric unicouple based on Bi_2Te_3 compounds. *Journal of Power Sources*. 2022. Vol. 530. P. 231301. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231301> (Scopus, Q1).
2. Gradauskas J., Dzundza B.S., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Two-Color Infrared Sensor on the PbTe: In p-n Junction. *Sensors (Switzerland)*. 2021. Vol. 21. P 1195. <https://doi.org/10.3390/s21041195> (Scopus, Q1).
3. Gradauskas J., Dzundza B.S., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Detection of $9.5 \mu\text{m}$ CO_2 laser pulses in indium doped PbTe p-n junction. *Physica B: Condensed Matter*. 2021. No. 607. P. 412855. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412855> (Scopus, Q2).
4. Dashevsky Z., Mamykin S., Dzundza B., Auslender M., Shneck, R.Z. A Review of Nanocrystalline Film Thermoelectrics on Lead Chalcogenide Semiconductors: Progress and Application. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 3774. <https://doi.org/10.3390/en16093774> (Scopus, Q1).
5. Maksymuk M., Parashchuk T., Dzundza B., Chernyak L., Dashevsky Z. Highly efficient bismuth telluride-based thermoelectric microconverters. *Materials Today Energy*. 2021. Vol. 21. P. 100753. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100753> (Scopus, Q1).
6. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Pysklynets U.M., Dashevsky Z.M. Development of high-precision hardware and software tools for automated determination of the characteristics of thermoelectric devices. *Physics and chemistry of solid state*. 2023. V. 24, No. 2. P. 278-283. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.278-283> (Web of Science, Scopus, Q4).
7. Dunets R.B., Dzundza B.S., Deichakivskyi M.V., Mandzyuk V.I, Terletsy A., Poplavskyi O.P. Methods of computer tools development for measuring and analysis of electrical properties of semiconductor films. *Eastern-European Journal*

- of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 1/9, No. 103. P. 32–38
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.195253> (Scopus, Q3).
8. Когут І.Т., Дзундза Б.С., Голота В.І., Никируй Л.І. Моделювання інтегральних перетворювачів сигналів для біомедичних сенсорних мікросистем. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2023. Т. 24, № 3. С. С. Р. 515-519.
<https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.515-519> (Web of Science, Scopus, Q4).
 9. Дзундза Б.С., Когут І.Т., Голота В.І., Туровська Л.В. Принципи побудови гібридних мікросистем для біомедичних застосувань. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2022. Т. 23, № 4. С. 776-784. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.776-784> (Web of Science, Scopus, Q4).
 10. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Dashevsky Z.M. Features of computer control systems designing for precision thermoelectric coolers. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. Vol. 22, No 2. P. 278–283.
<https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.278-283>.
 11. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Туровська Л.В., Павлюк М.Ф., Поплавський О.П. Особливості розробки спеціалізованої інформаційно-вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2021. Т. 2, №5 (110). С. 23–31.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.227135> (Scopus, Q4).
 12. Kostyuk O.B., Yavorsky Ya.S., Dzundza B.S., Dashevsky Z.M. Development of thermal detector based on flexible film thermoelectric module. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. Vol. 22, No. 1. P. 45–52.
<https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.45-52> (Web of Science, Scopus, Q4).
 13. Дзундза Б.С. Автоматизований програмно-апаратний комплекс для вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів. *Термоелектрика*. 2018. №5. С. 5–12. http://jt.inst.cv.ua/wp-content/uploads/2021/12/jt_2018_05_ru.pdf (Scopus, Q4).
 14. Novosiadlyi S.P., Gryga V.M., Dzundza B.S., Novosiadlyi S., Mandzyuk V.I., Klym H., Poplavskiy O.P. Features of formation of microwave GaAs structures on homo and hetero-transitions for the submicron LSIC structures. *Eastern European*

- Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 1, No. 5 (97). P. 13–19.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.157212> (Scopus, Q3).
15. Novosyadlyj S., Kotyk M., Dzundza B., Gryga V., Mandzyuk V. Development of technology of superconducting multilevel wiring in speed GaAs structures of LSI/VLSI. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. V 1, N 5 (91). P. 53-62. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.123143> (Scopus, Q3).
16. Novosyadlyj S.P., Dzundza B.S., Gryga V.M., Novosyadlyj S., Kotyk M.V., Mandzyuk V.M. Research into constructive and technological features of epitaxial gallium-arsenide structures formation on silicon substrates. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 3, No. 5 (87). P. 54–61. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.104563> (Scopus, Q3)
17. Mamykin S., Shneck R.Z., Dzundza B., Gao F., Dashevsky Z. A Novel Solar System of Electricity and Heat. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 3036. <https://doi.org/10.3390/en16073036> (Scopus, Q1)
18. Dashevsky Z., Jarashneli A., Unigovski Y., Dzundza B., Gao F., Shneck R.Z. Development of a High Performance Gas Thermoelectric Generator (TEG) with Possible Use of Waste Heat. *Energies*. 2022. Vol. 156 No 11. P. 3960-3976 <https://doi.org/10.3390/en15113960> (Scopus, Q1)
19. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V.I. The influence of surface on scattering of carriers and kinetic effects in n-PbTe films. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. Vol. 15, No. 2. P. 277–288. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2017/2/nano_vol15_iss2_p0277p0288_2017_abstract.html (Scopus, Q4)
20. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yaremiy I.P., Mokhnatskyi M.L., Yavorsky Ya.S. Kinetic phenomena and thermoelectric properties of polycrystalline thin films based on PbSnAgTe compounds. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05004-1–05004-6. https://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/2340 (Scopus, Q4)
21. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Maksymuk M., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Development of spark plasma sintering (SPS) for preparation of nanocrystalline p-

- type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric material. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No. 4. P. 628–634. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.628-634> (Scopus, Q4).
22. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Вплив ефектів розмірності на термоелектричні властивості тонких плівок PbTe . *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Vol. 8, No. 2. P. 02051-1–02051-6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02051](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02051) (Scopus, Q4)
23. Салій Я.П., Дзундза Б.С., Біліна І.С., Костюк О.Б. Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок PbTe легованих Bi . *Нано- і електронна фізика*. 2016. Т. 8, №2. С. 02045-1 – 02045-6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02045](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02045) (Scopus, Q4).
24. Mamykin S., Mamontova I., Dzundza B., Gao F., Shneck R., Dashevsky Z. Development of a solar energy systems based on the high perfection bulk and film thermoelectric modules. *Journal of Solar Energy Research Updates*. 2022. Vol. 9. P. 38-51. <https://doi.org/10.31875/2410-2199.2022.09.05>.
25. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M. Method of study of photoelectric parameters of high impedance semiconductor films. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2019. No. 1. P. 30–35. <https://jntes.tu.kielce.pl/2019/03/19/number-1-volume-3/>
26. Дзундза Б.С. Вплив міжфазних меж на розсіювання носіїв струму у плівках телуриду свинцю та олова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 384–388. https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol13/!1302-14.pdf (Категорія А).
27. Dunets R.B., Dzundza B.S., Kostyuk O.B. Specialized software and hardware for impedance spectroscopy of thermoelectric energy converters. *ISTCMTM. (Measuring Equipment and Metrology)*. 2020. Vol. 81, No. 4. P. 18–24 <https://doi.org/10.23939/istcmtm2020.04.018> (Категорія Б).
28. Prokopiv V.V., Dzundza B.S., Sharyn S.V., Turovska L.V., Matkivskyi O.M. Electrical properties of cadmium telluride thin films doped with calcium and

- lithium. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No 2. P. 232-237
<https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.232-237>, (Категорія А).
29. Прокопів В.В., Костюк О.Б., Дзундза Б.С., Мазур Т.М., Туровська Л.В., Матківський О.М., Дейчаківський М.В. Електричні властивості тонких шарів CdTe <Са>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 4. С. 372–375.
<https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.372-375>, (Категорія А).
30. Дзундза Б.С., Прокопів В.В., Мазур Т.М., Юрчишин Л.Д. Автоматизація вимірювань фотоелектричних параметрів високоімпедансних напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 4. С. 363–367. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.4.363-367>, (Категорія А).
31. Prokopiv V.V., Nykyruy L.I., Voznyak O.M., Dzundza B.S., Horichok I.V., Yavorskyi Ya.S., Matkivskyi O.M., Mazur T.M. The thermoelectric solar generator. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, No. 3. С. 372–375.
<https://doi.org/10.15330/pcss.18.3.372-375>, (Категорія А).
32. Галушак М.О., Дзундза Б.С., Ткачук А.І., Фреїк Д.М. Автоматизований комплекс для вимірювань термоелектричних параметрів напівпровідників. *Методи та прилади контролю якості*. 2013. № 1 (30). с. 79–83.
<https://mpky.nung.edu.ua/index.php/mpky/article/download/161/165/645>
(Категорія Б).
33. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Ткачук А.І., Кушнір Т.П. Автоматизація вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С. 816–820.
https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol13/!1303-42.pdf (Категорія А).
34. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Перегінчук М.Ю. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легovanого плюмбум телуриду. *Термоелектрика*. 2016. № 6. С. 55-61.
http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2016_06_uk.pdf
35. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST. *Фізика*

- i хімія твердого тіла.* 2016. Т. 17, №3. С 368–371.
https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol17/1703-09.pdf (Категорія А).
36. Патент на винахід №. 127861 Україна. Спосіб дослідження фотоелектричних властивостей високоімпедансних напівпровідникових матеріалів. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Дейчаківський М.В.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201910765; заявл. 31.10.2019; опубл. 31.01.2024, бюл. № 5/2024.
<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1782247/>
37. Патент на винахід №. 126766 Україна. Програмно-апаратний комплекс для досліджень термоелектричних властивостей напівпровідникових структур / Дзундза Б.С.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201910764; заявл. 31.10.2019; опубл. 01.02.2023, бюл. № 5. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1720647/>
38. Патент на винахід № 125141. Україна. Спосіб Електрофізичного Діагностування Субмікронних Структур ВІС / Новосядлий С.П., Дзундза Б.С., Грига В.М., Новосядлий С.В., Мандзюк В.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201907077; заявл. 25.11.2020; опубл. 19.01.2022, бюл. № 3.
<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1674070/>
39. Патент на винахід №120899. Україна. Спосіб формування надпровідної металізації в субмікронних арсенідгалієвих структурах ВІС / Новосядлий С.П., Котик М.В., Дзундза Б.С., Грига В.М., Новосядлий С.В., Мандзюк В.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201810997; заявл. 07.11.2018; опубл. 25.02.2020, бюл. № 4.
<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1416793/>
40. Патент на корисну модель №126261. Україна. Спосіб отримання термоелектричного тонко плівкового матеріалу на основі багатокомпонентних сполук Ag-Pb-Sn-Te/ Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Горічок І.В., Яворський Я.С.; Прикарпатський національний університет

імені Василя Стефаника. – u 2018 00323; заявл. 11.01.2018; опубл. 11.06.2018. бюл. № 4. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/238914/>

41. Патент на корисну модель № 93185. Україна. Спосіб покращення термоелектричних властивостей наноструктурованого станум телуриду р-типу / Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Чавяк І.І., Ткачук А.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – u201402813; заявл. 20.03.2014; опубл. 25.09.2014, бюл. № 18/2014. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/548181/>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

42. Dashevsky Z., Mamykin S., Shneck R., Dzundza B. Solar Hybrid System Using High Performance Thermoelectric Generator. *IX Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН–9)*. Ужгород, Україна 22 - 26 травня 2023. С. 7-8.
43. Dunets R., Dzundza B., Turovska L., Senkiv N. Features of the implementation of methods for a comprehensive study of properties of thermoelectric materials. *International scientific and practical conference «Intellectual systems and information technologies»*. Odesa, Ukraine, 2021. – P.71-76.
44. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yavorskyi Ya.S., Naidych B.P., Dzumedzey R.O., Makovyshyn V.I. Features of the fabrication and properties of thin-film energy converters based on doped PbTe. *XVII international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2021. P. 178.
45. Дзундза Б.С. Особливості проектування комп’ютерної системи для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників. *V міжнародна науково-практична конференція “Прикладні науково-технічні дослідження”*. Івано-Франківськ, Україна, 5-7 квітня 2021. – с. 220–221.
46. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Дейчаківський М.В., Павлюк М.Ф. Комп’ютерна система для імпедансної спектроскопії термоелектричних перетворювачів енергії. *Приладобудування та метрологія: сучасні проблеми, тенденції*

- розвитку: матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції Луцьк, Україна, 29-30 жовтня 2020. – с. 25–26.
47. Dzundza B.S., Dunets R.B., Kostyuk O.B. Specialized hardware and software for the study of thermoelectric properties of semiconductor. *15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET - 2020)*, Lviv-Slavske, Ukraine, February 25-29, 2020. – p. 6.
48. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Mazur T. Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures. *39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. Kyiv, Ukraine, April 16-18, 2019. – с. 635–639.
49. Prokopiv V.V., Mazur T.M., Dzundza B.S., Matkivskyi O.M. Electrical Properties of Thin Layers of CdTe Obtained by Chemical Obtained Alloying with Calcium Ions. *IV International Scientific-Technical Conference, Actual Problems of Renewable Power Engineering, Construction and Environmental Engineering*. Kielce, Poland, 6-8 February, 2020. – p. 141.
50. Holovata O.B., Dzundza B.S. Thermoelectric Properties of Thin Film Microgenerators Based on Lead Telluride *XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, October 09-14, 2023 – с. 150.
51. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Turovska L.V. , Yavorskyi Ya.S. Photosensitivity of Polycrystalline Films of Cadmium Telluride. *XVII international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2019. – p. 241.
52. Прокопів В.В., Мазур Т.М., Гасюк І.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Яворський Я.С. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe. *VIII українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-8*, Ужгород, Україна, 2 - 4 жовтня, 2018. – с 412–413.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	30
РОЗДІЛ 1. Сучасний стан розвитку термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів на основі напівпровідникових структур	42
1.1 Сполуки телуру та їх застосування в термоелектриці та сенсорній електроніці.....	43
1.2 Сучасний стан проблеми дослідження кінетичних і термоелектричних властивостей напівпровідників.....	55
1.3 Методи імпедансної спектроскопії в дослідженні термоелектричних перетворювачів енергії.....	74
1.4 Аналіз існуючих засобів щодо їх застосування для термоелектричних досліджень	82
1.5 Фотоелектричні властивості тонкоплівкових перетворювачів енергії другого покоління	87
1.6 Формулювання науково-прикладної проблеми та завдань дисертаційного дослідження.....	90
1.7 Висновки до розділу 1.....	92
РОЗДІЛ 2. Методи та засоби дослідження термоелектричних властивостей тонкоплівкових напівпровідникових структур	94
2.1. Спосіб отримання тонких плівок на основі сполук телуридів та методи дослідження їх властивостей	94
2.2. Дослідження структури та морфології поверхні тонких напівпровідникових плівок.....	96
2.3 Система для вимірювання гальваномагнітних та термоелектричних параметрів напівпровідникових структур	97
2.4. Вдосконалення стандартних методик дослідження термоелектричних параметрів напівпровідникових структур	110
2.5. Методи та засоби дослідження фотоелектричних параметрів напівпровідникових плівок.....	121

2.6. Аналіз похибок та способів їх мінімізації	129
2.7. Висновки до розділу 2.....	138
РОЗДІЛ 3. Термоелектричні властивості модифікованих напівпровідникових структур на основі тонких плівок телуридів.....	140
3.1 Теоретичні моделі, параметри та властивості тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів	140
3.2. Вплив технологічних факторів отримання на структуру і електрофізичні властивості тонких напівпровідникових плівок.....	150
3.3. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі легованого плюмбум телуриду	161
3.4. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі легованого станум телуриду	169
3.5. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі PbSnAgTe	173
3.6. Високоєфективні тонкоплівкові термоелектричні перетворювачі енергії на основі сполук BiSbTe і BiTeSe.....	182
3.7. Висновки до розділу 3	188
РОЗДІЛ 4. Фотовольтаїчні властивості напівпровідникових плівок на основі кадмій телуриду.....	190
4.1. Механізми росту та структура поверхні тонких плівок на основі CdTe.....	191
4.2. Фотовольтаїчні властивості високоімпедансних напівпровідникових плівок на основі CdTe	194
4.3. Електричні властивості тонких плівок кадмій телуриду, легованих Са та Li	200
4.4. Фотоелектричні та термоелектричні перетворювачів енергії в системах сонячної енергетики	205
4.5. Висновки до розділу 4.....	209

РОЗДІЛ 5. Математичні моделі та програмно-апаратні засоби для дослідження термоелектричних матеріалів і перетворювачів енергії.....	210
5.1. Особливості розробки програмно-апаратних засобів для наукових досліджень в термоелектриці.....	211
5.2. Експрес методи дослідження термоелектричних параметрів	224
5.2.1. Імпульсний метод Хармана та його модифікація для експрес діагностики термоелектричних перетворювачів енергії.....	224
5.2.2. Математичні моделі та методи імпедансної спектроскопії у дослідженні термоелектричних параметрів.....	227
5.3. Структура апаратних засобів для експрес дослідження термоелектричних параметрів.....	230
5.4. Алгоритм діагностики термоелектричних елементів та засоби його реалізації	235
5.5. Розробка засобів для неруйнівної експрес діагностики термоелектричних перетворювачів енергії методами імпедансної спектроскопії	242
5.6. Висновки до розділу 5.....	247
РОЗДІЛ 6. Реалізація та апробація перетворювачів енергії та сенсорних систем на основі термоелектричних та фотоелектричних напівпровідникових структур	249
6.1. Високоєфективні термоелектричні перетворювачі для застосування в енергетичних системах	249
6.2. Термодетектори на основі гнучкого плівкового термоелектричного модуля	255
6.3. Інфрачервоний сенсор на PbTe:In р-n переході з твердотільним термоелектричним охолоджувачем	258
6.3.1. Інфрачервоний сенсор на PbTe:In р-n переході.....	258
6.3.2 Твердотільний криогенний охолоджувач на основі багатоступеневих термоелектричних модулів.....	264

6.4. Розробка прецизійного термоелектричного термостата	270
6.5. Принципи побудови гібридних мікросистем для біомедичних застосувань.....	276
6.6. Інтегральний перетворювач сигналів для біомедичних сенсорних мікросистем.....	291
6.7. Висновки до розділу 6.....	296
ВИСНОВКИ.....	298
Список використаної літератури	301
ДОДАТКИ.....	341

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- ТПЕ – термоелектричний перетворювач енергії
ТЕГ – термоелектричний генератор
АСМ – атомно-силова мікроскопія
ОКР – область когерентного розсіяння
ШІМ – широтно-імпульсна модуляція
ІЧ – інфрачервоний
ІС – інтегральна схема
ВІС – велика інтегральна схема
АЦП – аналого-цифровий перетворювач
ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач
ЕРС – електрорушійна сила
ПТШ – польовий транзистор Шотткі
ТКО – температурний коефіцієнт опору
ПІД – пропорційно інтегрально диференціальний
ЧСС – частота серцевих скорочень
РГКЛ – рівень глюкози в крові людини
ФПГ – фотоплетизмографія
ІПС – інтегральний перетворювач сигналів
ОП – операційний підсилювач

ВСТУП

Актуальність теми. У зв'язку із загостренням екологічних проблем постійно зростає інтерес до альтернативної енергетики. З кожним роком частина енергії, яка виробляється з відновлюваних джерел, постійно зростає, як і кількість досліджень у даній сфері. Зокрема, активно розвивається використання аморфних тонкоплівкових сонячних елементів з великою площею (II-покоління). Також актуальною науковою проблемою є дослідження термоелектричних перетворювачів як альтернативних джерел енергії, охолоджувачів та високочутливих температурних сенсорів. Термоелектричні перетворювачі є одним із перспективних, а в деяких випадках єдиним доступним джерелом електричної енергії. Вони можуть застосовуватися не лише для перетворення сонячного тепла в електричну енергію, але і тепла від багатьох інших джерел, наприклад, термальних вод, відпрацьованого тепла двигунів внутрішнього згорання та інших технологічних процесів та агрегатів. Активно досліджуються сполуки типу A^4B^6 завдяки перспективі їх використання як термоелектричних перетворювачів енергії (ТПЕ), так і для створення детекторів ІЧ-діапазону оптичного спектру, а сполуки типу A^2B^6 – для створення на їх основі сонячних елементів другого покоління. Уже багато років ведеться пошук матеріалів з покращеними термоелектричними властивостями і розроблена велика кількість як матеріалів, так методів дослідження. Особливо варто відзначити сполуки телуру, які зараз активно досліджуються і займають провідну роль серед всіх термоелектричних матеріалів завдяки поєднанню відносно високих термоелектричних характеристик, відносній простоті отримання та достатній механічній міцності. Однак досі існує потреба в підвищенні термоелектричної ефективності перетворювачів енергії. Особливо це стосується тонкоплівкових структур, властивості яких значно відрізняються завдяки впливу поверхні та розмірних ефектів. Також відчувається нестача простих та ефективних методів дослідження комплексних характеристик термоелектричних матеріалів на одному зразку. Для розробки ефективних термоелектричних та фотоелектричних

напівпровідникових перетворювачів енергії необхідна велика кількість експериментальних вимірювань, зокрема, коефіцієнта Зеебека, холлівської концентрації носіїв, питомої електропровідності, фотопровідності, часу релаксації носіїв заряду та їх залежностей від технологічних режимів, температури, магнітного поля, що є достатньо трудомістким завданням.

При розробці термо- та фотоелектричних перетворювачів та сенсорів на їх основі потрібно враховувати, з одного боку, їх специфічність та різноманітний характер завдань сучасної фото- та термоелектрики, а з іншого – особливості залежностей експлуатаційних параметрів тонких плівок телуридів від структури та технологічних факторів отримання. З погляду практичного застосування, існує потреба як в уніфікації та оптимізації методів вимірювання для можливості дослідження всіх термоелектричних параметрів на одному зразку типової конфігурації для підвищення точності та надійності отриманих результатів, так і в розробці термоелектричних матеріалів підвищеної ефективності та перетворювачів енергії і високочутливих сенсорів на їх основі.

Тому дисертація присвячена розв'язанню *актуальної* науково-технічної проблеми з розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів на основі модифікованих структур телуридів шляхом дослідження залежностей термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами забезпечений тим, що дисертаційна робота виконана в наукових лабораторіях кафедри спеціалізованих комп'ютерних систем Національного університету “Львівська політехніка” та кафедр комп'ютерної інженерії та електроніки і фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника та є складовою частиною проектів: грант “Thermoelectric Materials and Devices for Energy Saving and Security Increase” (This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace". 2014-2016 p.p., SFP#984536); “Нові композитні та тонкоплівкові термоелектричні матеріали на

основі багатокomпонентних сполук Ag-Pb-Sb-Te (LAST): технологія, властивості, використання” (2015-2016 р.р., державний реєстраційний номер 0115U002303, МОН України); “Отримання і властивості термоелектричних матеріалів на основі плюмбум телуриду з нановключеннями” (2017-2018 р.р., державний реєстраційний номер 0117U002407, МОН України); “Розробка і оптимізація технології отримання масивних, тонкоплівкових та наноструктурованих матеріалів на основі сполук систем Pb-Bi(Sb)-Te для термоелектричних перетворювачів енергії” (2013 р., державний реєстраційний номер 0113U000185, МОН України); “Термоелектричні матеріали на основі нанорозмірних структур сполук IV-VI” (2011 р, державний реєстраційний номер 0111U001766, МОН України); “Технологія, спектральні та термоелектричні властивості багат шарових низькорозмірних гетероструктур на основі халькогенідів свинцю” (2012 р, державний реєстраційний номер 0112U003693, МОН України); “Елементи гібридних сенсорних мікросистем для біомедичних застосувань” (2022-2023 р.р., державний реєстраційний номер 0122U000858, МОН України).

У зазначених науково-дослідних роботах автор був виконавцем, займався постановкою завдань досліджень, розробкою та вдосконаленням методики їх вирішень, а також обробкою та обговоренням отриманих результатів, підготовкою звітів.

Метою дослідження є створення термоелектричних і фотоелектричних твердотільних перетворювачів та сенсорних елементів, що володіють підвищеними параметрами ефективності на основі модифікованих структур телуридів та встановлення закономірностей зміни їх характеристик для різних робочих температур експлуатації виготовлених пристроїв.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані та вирішені наступні завдання:

- проаналізувати переваги та недоліки існуючих методів вимірювання, адаптувати існуючі методи та розробити ефективні засоби з можливістю дослідження всіх термоелектричних параметрів на одному зразку базової

конфігурації;

- встановити залежності термоелектричних параметрів напівпровідникових структур від їх хімічного складу та технологічних факторів отримання, з метою розроблення високоефективних матеріалів для ТПЕ та сенсорних елементів;
- розробити методику отримання тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів на основі сполук телуридів з наперед заданими властивостями, необхідними для створення на їх основі високочутливих термоелектричних сенсорів теплового випромінювання.
- отримати високоефективні термоелектричні матеріали для середньотемпературних (до 900 К) перетворювачів енергії;
- на основі отриманих матеріалів розробити високочутливі температурні і фотодіодні сенсорні елементи та високоефективні термоелектричні модулі перетворення енергії.

Об’єктом дослідження є – напівпровідникові структури фото- і термоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів, а також засоби дослідження їх електрофізичних параметрів.

Предмет дослідження – електрофізичні параметри напівпровідникових модифікованих структур телуридів для фото- та термоелектричних перетворювачів енергії.

Методи дослідження. Для вирішення наукових завдань, поставлених у дисертації, були використані: методи аналізу та синтезу, теоретичні основи метрології, математичне та комп’ютерне моделювання фізичних процесів, експериментальні методи дослідження властивостей напівпровідників, зокрема, синтез твердих розчинів проводили методом сплавлення компонентів високої чистоти у вакуумованих кварцових ампулах, зразки отримували металокерамічними методами та методами осадження з парової фази у вакуумі, фазовий склад і структурний стан контролювали методами X-променевої дифрактометрії, дослідження поверхні – методами атомно-силової мікроскопії (АСМ), товщину плівок вимірювали інтерференційним методом та

профілометром Bruker Dektak XT, електричні параметри вимірювали холлівськими методами, методами імпедансної спектроскопії. Для проектування приладів застосовували методи автоматизованого проектування, тривимірного моделювання, вимірювання та оптимізації електричних характеристик.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше встановлено взаємозв'язок між електрофізичними властивостями напівпровідникових матеріалів на основі модифікованих плівок телуридів та визначено основні закономірності зміни їх характеристик від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання, що дало змогу прогнозувати параметри сучасних термо- та фотоелектричних пристроїв твердотільної електроніки:

1. Вперше встановлено, що у тонких полікристалічних плівках РbTe товщиною до 2500 нм, отриманих на поліамідних підкладках, для яких поверхнева рухливість носіїв становить $\mu_{s(\text{PbTe})} = 7,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, домінуючим механізмом розсіювання є дифузне розсіювання на поверхні, яке впливає на середню довжину вільного пробігу носіїв $\lambda \approx 260 \text{ нм}$, що враховано під час отримання плівок різної товщини.

2. Вперше показано, що для плівок SnTe з концентрацією носіїв заряду до $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ та розмірами кристалітів порядку 100 нм, для яких міжбар'єрна рухливість становить $\mu_{s(\text{SnTe})} = 56,4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, вплив міжзеренного розсіювання є домінуючим завдяки досить малим (менше 25 нм) розмірам кристалітів у латеральному напрямку та високій концентрації носіїв заряду, що дає можливість отримувати тонкі плівки з наперед заданими властивостями.

3. Вперше виявлено, що легування домішками Ві та Іn модифікованих структур телуридів призводить до значного збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності порядку $44 \text{ мкВт}/\text{см}\cdot\text{К}^2$ для сполук на основі SnTe в широкому діапазоні температур, що спричинено ефектом формування резонансного рівня поблизу енергії Фермі внаслідок придушення біполярної провідності при високій температурі і, як наслідок, зменшення енергетичного розділення між валентними зонами легких і важких дірок.

4. Набули подальшого розвитку основні підходи одержання багатошарових термоелементів на основі низькотемпературних (до 600 К) сполук Bi_2Te_3 та середньотемпературних (до 900 К) термоелектричних матеріалів на основі легovanого PbTe (n-тип) та GeTe (p-тип), що суттєво підвищило до 14 % ККД розроблених термоелектричних пристроїв з максимумами добротності ZT у багатошаровій структурі.

5. Вперше встановлено, що для полікристалічних шарів CdTe міжзеренні межі володіють домінуючим впливом на перенесення носіїв заряду та фотоелектричні властивості цих плівок. Так, за частот вище 100 Гц, електропровідність зростає за законом $\sigma \sim \omega^{0,54}$, що вказує на стрибкову провідність і свідчить про наявність локалізованих станів в тонких плівках CdTe , які спричинені протяжними дефектами на границях зерен. Показано, що зменшення товщини плівки CdTe та вибору підкладки дає можливість збільшити фотопровідність, що важливо для керування фоточутливістю створених пристроїв на основі полікристалічних плівок.

6. Набула подальшого розвитку концепція побудови ІЧ-сенсорів на основі PbTe:In для діапазону довжин хвиль до 4,2 мкм, які функціонують за температур до 150 К, що забезпечується розробленим багатостадійним криогенним термоелектричним охолоджувачем. Перевагою такого сенсорного елемента є його функціонування за температур, вищих за температуру рідкого азоту.

7. Вперше запропоновано архітектуру гібридної сенсорної мікросистеми для визначення біомедичних показників людини, в основу якої покладено розроблений інтегральний перетворювач сигналів від діодних фоточутливих сенсорних елементів, які працюють в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1040 нм. Перевагою цього перетворювача є можливість усунення постійної складової, амплітуда якої на порядки перевищує низькочастотний корисний сигнал, з динамічною зміною рівня компенсації, фільтрування сигналу та приведення його до діапазону АЦП.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що проведені дослідження дали можливість встановити закономірності зміни фото-

та термоелектричних властивостей модифікованих структур телуридів від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання та створити високоефективні первинні перетворювачі енергії разом з високочутливими сенсорами на їх основі, а розроблені методи та засоби дозволили автоматизувати трудомісткі дослідження як термоелектричних, так і фотоелектричних характеристик напівпровідникових матеріалів та виготовлених перетворювачів енергії.

Удосконалено методику непрямих вимірювань та розроблено засоби, що вперше дало змогу в одному технологічному циклі неруйнівними методами проводити повний цикл дослідження термоелектричних властивостей та значно зменшило затрати часу на проведення і обробку експериментальних даних.

Розроблено багат шаровий високоефективний термоелектричний модуль перетворення енергії для широкого робочого діапазону температур (300-900 K), який поєднує матеріали на основі твердих розчинів Bi_2Te_3 , середньотемпературні (на основі легованого PbTe), нові матеріали р-типу (на основі напівпровідникових сполук GeTe), легованих до 5 атомних % Bi , що дозволило суттєво знизити концентрацію дірок, рівень яких забезпечує оптимальне значення термоелектричної ефективності ZT при збереженні задовільних механічних властивостей, на відміну від високоефективного PbTe р-типу.

Розроблено термоелектричний перетворювач енергії на основі пліткових матеріалів р-типу $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ і n-типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ на тонкій поліамідній підкладці з безрозмірною термоелектричною добротністю $ZT = 0,6$ і ККД $\sim 3,6\%$ при різниці температур 100 K, що є вище у порівнянні з існуючими аналогами промислових мікроперетворювачів.

Створено систему керування термоелектричними охолоджувачами ІЧ-давачів на основі плівок PbTe , працездатних в діапазоні довжин хвиль 4,2 мкм за температур 150 K.

Розроблено гібридну сенсорну мікросистему для біомедичних застосувань, яка дає змогу визначати індекс перфузії і забезпечує безперервний моніторинг роботи серця, дихання, параметрів крові людини.

Результати дисертації впроваджено в наукових дослідженнях та навчальному процесі у Прикарпатському національному університету імені Василя Стефаника на фізико-технічному факультету, а також розроблені підходи, методи та засоби, зокрема, система керування прецизійним термоелектричним охолоджувачем використовується Приватним науково-виробничим підприємством “КОМЕЛ” при розробці систем термостатування. Вказані впровадження підтверджуються відповідними актами.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій. Висвітлені в дисертаційній роботі Дзундзи Б.С. наукові положення, висновки та рекомендації є експериментально і теоретично обґрунтованими, достовірними та апробованими. Обґрунтування наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації базується на використанні відомих методів при виконанні дослідження та припущень, які не суперечать відомим науковим та методологічним підходам та забезпечують адекватність отриманих результатів. Достовірність наукових положень та зроблених висновків підтверджується узгодженістю результатів теоретичних досліджень та моделювання з результатами експериментів на реальних зразках термоелектричних матеріалів та даними відомих з літературних джерел досліджень, а також практичним впровадженням частини результатів дисертаційного дослідження.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати які становлять суть дисертації, отримано та сформульовано автором особисто.

Роботи [13, 26] – це одноосібні статті здобувача, де автору належить ідея та оптимізація методів дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників, підготовка та проведення та аналіз експериментальних досліджень зі встановлення впливу міжфазних меж на розсіювання носіїв струму у плівках телуриду свинцю та олова.

У роботах, опублікованих у співавторстві, автору належать:

- проведення експериментальних досліджень та встановлення впливу технологічних факторів, поверхні, міжзеренних меж та розмірних ефектів на термоелектричні властивості тонкоплівкових напівпровідникових структур

[7,19,20]. Із співавторами проводились окремі вимірювання, теоретичні розрахунки та обговорення результатів;

- проведення досліджень термоелектричних властивостей напівпровідникових структур та розробка високоефективного напівпровідникового тонкоплівкового матеріалу для термоелектричних перетворювачі енергії [1,5,21-24,34,35]. Співавторам належить розробка і синтез об'ємних матеріалів, окремі ідеї та вимірювання, а також обговорення результатів;

- удосконалення методики та проведення дослідження параметрів термоелектричного гнучкого тонкоплівкового сенсора теплового випромінювання [12]. Зі співавторами проводилися розробка та синтез матеріалів, дослідження їх термоелектричних властивостей та обговорення отриманих результатів;

- запропонована ідея та здійснено удосконалення методів дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників, що дало можливість проводити дослідження на зразку однієї конфігурації, розроблена структурна та електрична схема програмно-апаратного комплексу для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів, які дають можливість в одному технологічному циклі, на зразку однієї конфігурації, неруйнівними методами отримати всі необхідні параметри досліджуваного зразка [6, 11, 32, 33]. З співавторами даних робіт проводились окремі вимірювання та обговорення результатів;

- розроблена концепція ІЧ-сенсора, конструкція термоелектричного охолоджувача та програмно-апаратна система керування багатоступеневим кріогенним термоелектричним охолоджувачем, необхідним для роботи ІЧ-сенсора. [2-3]. Співавторам належить проведення синтезу та дослідження матеріалу для сенсора, виготовлення сенсора, а також обговорення отриманих результатів;

- розроблений високоефективний термоелектричний охолоджувач та електрична схема і конструкція системи керування прецизійним

термоелектричним термостатом з можливістю автономної роботи, безперервного моніторингу та ведення журналу температур [7]. Із співавторами даних робіт проведено синтез та дослідження термоелектричного матеріалу для охолоджувача, а також обговорення отриманих результатів;

- запропонована ідея, методика, виконана реалізація, а також практичне застосування розроблених засобів, проведені експериментальні дослідження електропровідності, фотопровідності високоомних напівпровідникових плівок, встановлено вплив хімічного складу та факторів отримання на фотоелектричні властивості [25,30]. Експериментально досліджено залежності електричних властивостей плівок кадмій телуриду, легованого Li та Ca. Визначено провідність легованого шару, швидкість та глибину дифузії [28,29]. Із співавторами даних робіт проводились підготовка зразків та обговорення результатів;

- розроблені способи обробки сигналів, концепція, схемотехніка та програмна складова системи для дослідження та діагностики термоелектричних перетворювачів методами імпедансної спектроскопії [27]. Із співавторами даної роботи проводилося моделювання та обговорення результатів.

- розроблено тестовий елемент та адаптована методика і засоби для вимірювання електричних параметрів напівпровідникових GaAs структур та проведення електрофізичного діагностування їх надійності ще на етапі виготовлення кристалу [14-16]. Співавторами розроблена методика отримання структур, проводились окремі вимірювання, теоретичні розрахунки та обговорення результатів.

- розроблена комплексна система генерування електричної енергії з покращеними термоелектричними перетворювачами енергії на основі легованого стибієм n-PbTe:Bi та сполуки p-PbSnTe [31]. Разом зі співавторами проведено експериментальні дослідження та обговорення результатів.

- розроблено прецизійну установку та досліджено термоелектричні властивості напівпровідникових матеріалів, проведено дослідження, аналіз джерел, тривимірне моделювання та технічна графіка [4, 17, 19]. Разом зі

співавторами проведено деякі експериментальні дослідження, моделювання та обговорення результатів.

- запропонована концепція сенсорної мікросистеми для біомедичних застосувань. Запропонована функціонально-електрична схема інтегрального перетворювача сигналів від фоточутливих елементів на основі КМОН-операційних підсилювачів, що призначений для побудови елементної бази гібридних сенсорних мікросистем для біомедичних застосувань. Проведено моделювання та визначено їх експлуатаційні характеристики [8, 9]. Разом із співавторами проведено деякі експериментальні дослідження, моделювання та обговорення результатів.

Автор висловлює щирю вдячність проф. Дашевському З.М. (Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, Israel) та іншим співавторам за цінні ідеї, допомогу у дослідженні та обговоренні одержаних результатів.

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на профільних конференціях:

- V міжнародна науково-практична конференція “Прикладні науково-технічні дослідження” (Івано-Франківськ, Україна, 2021);
- Приладобудування та метрологія: сучасні проблеми, тенденції розвитку: матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції (Луцьк, Україна, 2020);
- 15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET - 2020) (Lviv-Slavske, Ukraine, 2020, 2018);
- 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Kiev, Ukraine, 2019);
- IV International Scientific-Technical Conference, Actual Problems of Renewable Power Engineering, Construction and Environmental Engineering (Kielce, Poland, 2020);

- Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики” АПТЕПФ 2012 (Тернопіль, Україна, 2012);
- XVII international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015, 2017, 2019);
- Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН) (Ужгород, Україна, 2023, 2018);
- 8-а Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-8) (Одеса Україна, 2018);
- IV Міжнародна науково-практична конференція “Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології” (Кременчук, Україна, 2010).

Публікації. Основні матеріали дисертації опубліковано у 52 наукових роботах (чотири з яких одноосібні) – 35 статей у фахових виданнях (23 з яких входять до міжнародної наукометричної бази Scopus), 11 матеріалів наукових конференцій, отримано 4 патенти України на винахід та 2 патенти на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Робота містить 352 сторінки загального обсягу, з яких 271 сторінка основного змісту, включає 134 рисунки, 13 таблиць, список літератури зі 376 найменувань та додатки на 11 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН РОЗВИТКУ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР

Проведено аналіз літературних джерел за результатами якого визначено властивості напівпровідникових структур, шляхи підвищення їх ефективності та особливості дослідження термоелектричних і фотоелектричних властивостей. Визначені переваги та недоліки існуючих методів і засобів дослідження щодо їх практичного застосування. Відзначено, що структура і властивості напівпровідникових плівок суттєво залежать від технологічних умов їх отримання, зокрема, температури і роду підкладок.

Проведений аналіз також показав, що незважаючи на наявні численні методи вимірювання, при спробі їх практичного застосування виникають суттєві труднощі, так як, по перше, кожний метод вимагає певної конфігурації зразка, і не завжди вдається отримати ідентичні зразки різної конфігурації, по друге, існуючі універсальні та спеціалізовані вимірювальні засоби, які дають можливість реалізувати ту чи іншу методику вимірювання окремо, а не дають повної характеристики матеріалу чи перетворювача енергії.

Аналіз літератури також показав, що для побудови високоефективних термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних систем на їх основі потрібні додаткові дослідження залежності властивостей матеріалів від їх хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання. Показано перспективи використання для мікроперетворювачів енергії тонкоплівкового і наноструктурованого напівпровідникового матеріалу.

Сформульовано проблему та визначено основні завдання дисертаційного дослідження, щодо розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів на основі модифікованих структур телуридів, а також дослідженню термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання.

1.1. Сполуки телуру та їх застосування в термоелектриці та сенсорній електроніці

Виробництво енергії та збереження навколишнього середовища є одними з найважливіших глобальних викликів сучасного суспільства [1–4]. Успішні спеціалізовані застосування термоелектричних генераторів спонукали до пошуку матеріалів з підвищеною добротністю Z , а також матеріалів, які працюють при підвищених температурах [5]. Серед сполук $A^{IV}B^{VI}$ важливе місце займають плюмбум халькогеніди, які відносяться до нестехіометричних сполук, що при порівняно вузькій області гомогенності (~ 0.01 ат. %) характеризуються досить широким діапазоном зміни концентрації носіїв заряду (10^{17} - 10^{19} cm^{-3}). Якщо відхилення складу відносно стехіометричного відбувається в сторону надлишку металу матеріал має n-тип, на сторону халькогену – p-тип провідності. Плюмбум халькогеніди є вузькощілинними напівпровідниками, ширина забороненої зони яких при 300 К складає 0,29, 0,32 і 0,41 еВ для PbS, PbSe і PbTe відповідно

Плюмбум телурид є середньотемпературним термоелектричним матеріалом, з робочою температурою 500-850 К. PbTe має високу температуру плавлення, добру хімічну стабільність, низький тиск пари та добру механічну міцність на додаток до високого показника ефективності Z . Останнім часом дослідження в галузі термоелектрики спрямовані на отримання нових покращених матеріалів для автономних джерел електроенергії в спеціалізованих медичних, наземних і космічних застосуваннях [5]. Хоча ефективність термоелектричних генераторів досить низька, зазвичай не перевищує 5-7%, інші переваги, такі як компактність, безшумність, надійність, тривалий термін експлуатації в цілому та тривалий термін експлуатації без обслуговування, призвело до широкого спектру застосувань. Термоелектричні генератори PbTe широко використовувалися у військових, космічних, медичних та інших галузях. Також термоелектричні матеріали масово використовуються для твердотілого охолодження [6, 7]. Зараз, враховуючи екологічні

міркування, простежується тенденція до вивчення безсвинцевих термоелектричних матеріалів [8-10]. Проте, їх експлуатаційні властивості, собівартість і трудомісткість методів отримання, дають підстави стверджувати, що у короткостроковій перспективі широкого використання на практиці таких сполук не очікується [11, 12].

Перспективними технологіями отримання масивних матеріалів для термоелектричних перетворювачів є гаряче і холодне пресування [13, 14]. Зазначається [13], що з економічної та практичної точки зору, застосування методу пресування порошків є ефективнішим у порівнянні з іншими методами, оскільки, зразу можна отримувати зразки потрібної форми з високими експлуатаційними та механічними властивостями. Термоелектричні властивості при цьому мало відрізняються від властивостей монокристалічних зразків [15]. Встановлено [13], що оптимальними технологічним параметрами для матеріалів на основі PbTe у методі холодного пресування є тиск пресування близько 1,5 ГПа та розмір фракцій (0,05-0,5) мм. А при застосуванні методу гарячого пресування розмір фракцій не значно впливає на оптимальні значення тиску пресування, який при цьому, можна змінювати в межах 0,05-0,5 ГПа.

Останніми роками нанотермоелектричні матеріали широко досліджуються з метою оптимізації ККД термоелектричних пристроїв [6,16,17]. Сонячні батареї, виготовлені з квантових точок PbS, є одними з найефективніших сонячних елементів, з ефективністю, що перевищує 11% [16]. Кілька груп авторів повідомили про покращену термоелектричну ефективність ($ZT > 1$) у термоелектричних матеріалів із низькорозмірними структурами [6]. Ці покращення в основному були отримані за рахунок зменшення фононної теплопровідності. Для отримання наноструктурованих матеріалів використовуються різні методи, включаючи розкладання при твердофазному синтезі [17] і отримання нанопорошків [18], парофазні вакуумні методи, зокрема, для отримання напівпровідникових плівок халькогенідів свинцю (PbTe, PbTe, PbS) ефективним є метод технології флеш-випарювання запропонований у роботах [19–23]. Метод флеш-випарювання дає можливість осадити однаковий

склад випаруваого порошку PbTe, PbTe і PbS з невеликою кількістю легуючої домішки (для матеріалів n-типу це 0,1-1 ат.% I або In, а для p- у них від 0,1 до 1 ат.% Na) [24, 25]. Також відомо [26–28], що в атмосфері кисню утворюється оксидний бар'єр, який перешкоджає агломерації та зростанню нанокристалів, таким чином зберігаючи високу площу меж зерен.

Іншою можливістю, яку можуть запропонувати тонкі плівки, є квантове обмеження електронних носіїв.

Ефективність термоелектричних матеріалів залежить від добротності Z або безрозмірної ZT , яка визначається як [29]:

$$ZT = (S^2\sigma/\kappa)T, \quad (1.1)$$

де S – коефіцієнт Зеєбека термоелектричного матеріалу (n- або p-типу провідності), σ , κ – їх електро- і теплопровідність відповідно, T – абсолютна температура.

Для напівпровідникових термоелектричних матеріалів теплопровідність κ має три часткові складові [20]:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_a, \quad (1.2)$$

де κ_L — граткова теплопровідність, κ_e — електронна теплопровідність, κ_a — амбіполярна теплопровідність, яка з'являється лише в області власної провідності напівпровідника внаслідок дифузії електронно-діркових пар.

Коефіцієнт Зеєбека S зменшується зі збільшенням концентрації носіїв заряду, водночас електропровідність σ зростає зі збільшенням концентрації носіїв заряду. Тому залежність добутку $S^2\sigma$ має максимум (рис.1.1. [30]), який досягається при концентраціях близьких до $\sim 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, при цьому значення коефіцієнта Зеєбека $S \approx 180 \text{ мкВ/К}$ [31]. Для цієї концентрації носія теплопровідність κ визначається в основному теплопровідністю гратки [31, 32].

У роботах [33-35] досліджено механізм розсіювання заряду в плівках n-PbTe на поліамідній підкладці з розміром зерен $\sim 400 \text{ нм}$. σ , RH, коефіцієнти S досліджували в діапазоні температур 80–300 К. Концентрація електронів змінювалася в діапазоні від 10^{18} до 10^{20} см^{-3} . Також наведено порівняння

властивостей, отриманих для плівок товщиною $d \sim 1 \mu\text{m}$ з даними для об'ємних монокристалів PbTe n-типу.

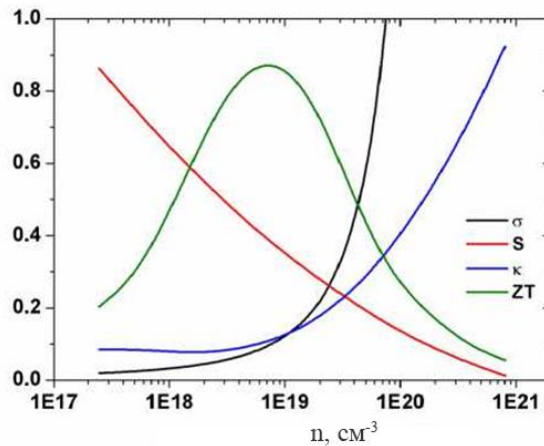


Рис. 1.1 Залежність різних транспортних властивостей від концентрації носія та результуючого ZT.

Спостерігалися наступні особливості плівок: зменшення електропровідності (рухливості електронів) приблизно в 0,6 рази при 300 К і трохи більше при 100 К для всіх концентрацій носіїв (рис. 1.2), а також збільшення S тим більше, чим вище концентрація носіїв (більш ніж у два рази при концентрації носіїв $n > 10^{20}$ см⁻³). Це означає зменшення в 1,7–2 рази абсолютного значення безрозмірного параметра (e/kV).

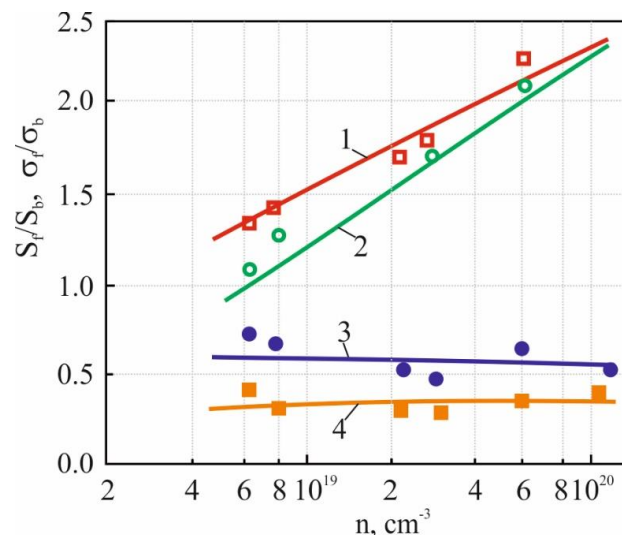


Рис.1.2. Відносна зміна коефіцієнта Зеебека (1 і 2) і електропровідності (3 і 4) як функція концентрації електронів для n-плівки типу PbTe на поліамідній підкладці. Температура $T = 100$ К для 1 і 4. $T = 300$ К для 2 і 3 [33].

Особливості фотоелектричних властивостей цих плівок пояснюються в рамках моделі, пов'язаної зі створенням потенційного бар'єру на межах зерен. При наявності такого бар'єру нерівноважні електрони і дірки, що виникають при освітленні, просторово розділені, що ускладнює їх рекомбінацію. Швидкість рекомбінації обмежена необхідністю подолання енергетичного бар'єру, висота якого близька до максимальних флуктуацій електростатичного потенціалу. Накопичення нерівноважних дірок в області горбів потенційного бар'єру та електронів у його провалах згладжують рельєф, суттєво впливаючи на провідність неоднорідних зразків. При великих нерівноважних концентраціях як дрейфовий, так і рекомбінаційний бар'єри значно зменшуються, що призводить до збільшення провідності та падіння часу життя на кілька порядків [33].

Вплив освітлення на такі плівки та наявність довготривалої релаксації можна природно пояснити, припустивши, що носії заряду, збуджені світлом, локалізуються поблизу меж зерен, зменшуючи їхній електричний заряд, висоту потенціальних бар'єрів та ефективність розсіювання на їх (рис. 1.3). Суттєво, що значення рухливості носіїв μ_n (μ_p), коефіцієнтів Нернста Q_N і Зеєбека S зі збільшенням інтенсивності світла, або тривалості освітлення асимптотично наближаються до значень, характерних для об'ємних монокристалів з однаковою концентрацією носіїв заряду.

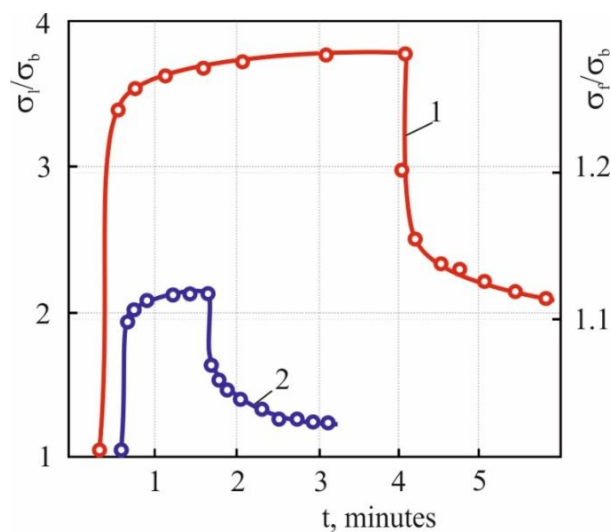


Рис. 1.3. Кінетика фотопровідності плівок РbТе р-типу. 1 – $p = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ за температури $T = 80 \text{ К}$ (ліва шкала). 2 – $p = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 80 \text{ К}$ (права шкала).

Аналіз величини t та її температурної залежності показує, що рекомбінація пов'язана з подоланням енергетичного бар'єру 0,1 еВ. Це означає, що максимальна висота бар'єрів на межах зерен перевищує енергію Фермі, яка в досліджуваних зразках знаходиться в зоні провідності для n-типу та у валентній зоні для p-типу. Водночас, врахування особливостей рухливості носіїв заряду, коефіцієнта Зеєбека та магнітоопору дозволило зробити висновок, що висота бар'єру, відповідального за розсіювання носіїв заряду, близька до енергії Фермі [36].

Надійним методом контролю концентрації електронів у напівпровіднику PbTe є легування індієм. Індій створює резонансний рівень у зоні провідності в широкому діапазоні температур [37,38].

Ще одною проблемою термоелектрики є розробка ефективних плівкових термоелектричних батарей (модулів) для мініатюрних автономних генераторів. Такі пристрої представлені в [39–43]. У цьому аспекті низькорозмірні тонкоплівкові термоелектричні матеріали можуть реалізовувати вищі ZT, ніж їхні об'ємні аналоги через їх низьку теплопровідність, пов'язану з ефектом квантового обмеження [44-46]. Також тонкоплівкові термоелектричні пристрої використовують менше матеріалів порівняно з об'ємним термоелектричним генератором (ТЕГ) і забезпечують легку інтеграцію з інтегральними схемами [47,48]. Конструкція плівкового термогенератора може бути розділена на структури в площині та між площинами [49]. Структура плівкового термогенератора у площині є механічно міцнішою, гнучкішою та зручнішою для парових методів осадження [50-52]. Однак електропровідність тонкоплівкових генераторів знижується через розсіювання на границях зерен. Таким чином, одним із завдань є виготовлення плівок з вищою електропровідністю та нижчою теплопровідністю, що забезпечує високий ZT для ефективного виробництва електроенергії. По-перше, основні вимоги до хорошого термоелектричного модуля повинні бути задоволені для ефективного використання в практичних застосуваннях. Необхідні високою механічною стабільністю та гнучкістю [53], також слід звернути увагу на технологічність виготовлення. Відповідно до

вищезазначених вимог телуриди металів, такі як телурид олова та телурид свинцю характеризуються високою електропровідністю. Як SnTe, так і PbTe є кубічними, структурованими, прямими, вузькозонними напівпровідниками з 0,18 еВ і 0,32 еВ відповідно [54]. Тонкі плівки з цих матеріалів мають значно нижчий питомий електричний опір, ніж тонкі плівки Bi_2Te_3 [55,56]. Таким чином, виготовлення тонкоплівкових ТЕГ із цим матеріалом і відповідними підкладками може підвищити ефективність перетворення енергії пристрою.

Залежності від температури електричних властивості тонких плівок телуриду пльмбуму та стануму наведено Рис. 1.4. Електропровідність SnTe зменшується зі збільшенням температури, що може бути пов'язано зі збільшенням розсіювання носіїв через коливання ґратки. Подібний ефект спостерігається у випадку тонкої плівки PbTe. Однак електропровідність PbTe набагато нижча, ніж у SnTe.

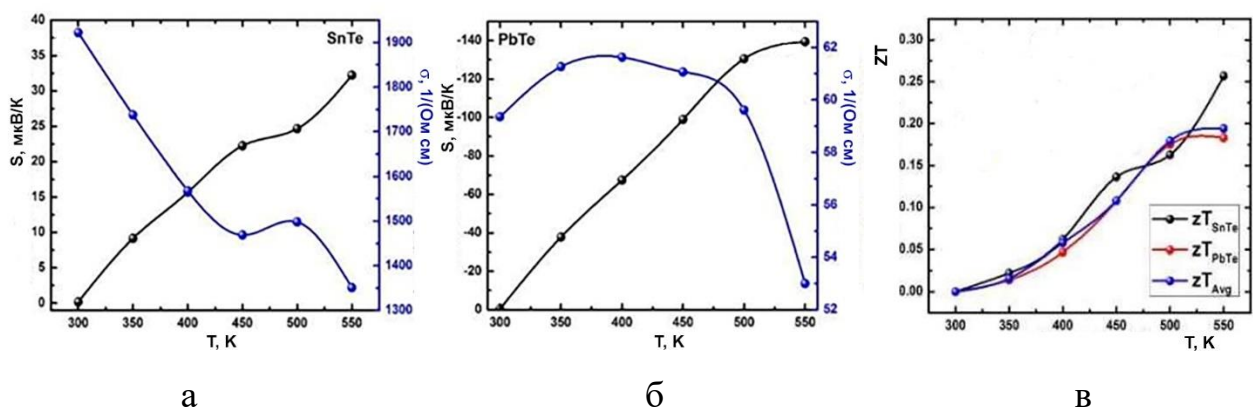


Рис. 1.4. Залежність від температури коефіцієнта Зеєбека та питомої електропровідності тонкої плівки (а) і (б), а також, термоелектричної ефективності (ZT) (в) для тонкоплівкового ТЕГ [39].

Крім того, плівки PbTe і SnTe товщиною 100 нм не демонструють видимих тріщин і значного погіршення електропровідності після кількох циклів згинання (~2,3% зміни опору між 1-м і 400-м циклами). Навпаки, плівки 200 нм і 500 нм показують явні мікротріщини при циклічному згині, що значно знижує його електропровідність (~6,5% і ~13% зміна внутрішнього опору ТЕГ для плівок 200

нм і 500 нм відповідно). Розтріскування термоелектричних тонких плівок під час механічного навантаження також спостерігалось в інших генераторах тонких плівок і є головною проблемою для стабільності пристрою. Таким чином, результати означають, що 100 нм є оптимальною товщиною для гнучкого термоелектричного генератора, який можна носити [39,57,58]. Максимальна ефективність тонкої плівки матеріалу р і n-типу становить 5,71% і 4,19% при 550 К відповідно, а загальна ефективність термоелектричного генератора визначається як 2,72% [39].

Для обґрунтування прямого перетворення відпрацьованого людського тепла в електрику авторами [39] виготовлений ТЕГ великої площі з площею активного пристрою 50 см² і 32 р-n парами (рис. 1.5, а) ТЕ був обгорнутий навколо зап'ястя людини, що ефективно живило світлодіодне світло з низькою інтенсивністю та панель термічного сенсорного давача (рис. 1.5, б), поєднавши шар р-SnTe з шаром n-PbTe мідними контактами. Показано стабільність пристрою протягом 150 термічних циклів як на плоских, так і на вигнутих поверхнях.

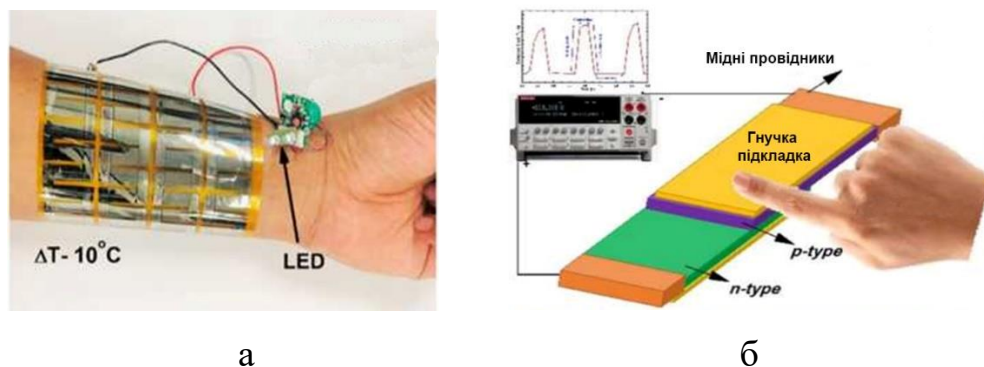


Рис. 1.5. Гнучкий ТЕГ великої площі SnTe-PbTe з 32 термоелектричними парами (а) та його будова (б) [39].

Також активно досліджуються низькотемпературні хімічні методи, які забезпечують можливість синтезувати нанорозмірні матеріали на основі халькогенідів свинцю. У роботі [59] розроблено різні способи обробки розчинів для синтезу халькогенідних матеріалів свинцю за різних умов реакції. Через нерозчинність халькогенів, таких як Se і Te, у багатьох традиційних

розчинниках, найбільш часто використовуваний шлях синтезу халькогенідів свинцю передбачає використання реакційноздатних розчинників, таких як алкілфосфіни, які можуть розчиняти Se і Te шляхом утворення комплексів [60-62]. Проте незважаючи на відносну простоту дані методи на практиці застосовуються відносно нечасто.

Халькогеніди свинцю також мають застосування як детектори інфрачервоного випромінювання з високою чутливістю, швидкістю реакції, малими розмірами та економічністю виготовлення. Детектори PbS і PbSe виділяються кращим співвідношенням чутливості та вартості в інфрачервоному спектрі від 1 до 5,5 мікрон. Зокрема полікристалічні PbSe детектори добре працюють при кімнатній температурі при піковій довжині хвилі 3,8 мкм. [63, 64]. Тверді розчини на основі свинцю халькогеніду використовуються для виготовлення фотоприймачів з достатньо високою спектральною чутливістю в діапазоні 8-14 мкм.

У [65] роботі представлено монолітно інтегровані епітаксціальні PbTe фотодетектори середнього діапазону інфрачервоного випромінювання, що працюють при кімнатній температурі. Ці детектори інтегровані або з антивідбиваючими шарами, або з вузькосмуговими фільтруючими структурами для цільової довжини хвилі близько 3,6 мкм. Інтегровані структури детектора були вирощені методом молекулярно-променевої епітаксії на інфрачервоно-прозорих підкладках BaF_2 (111). Робота при кімнатній температурі досягається як для фотопровідних, так і для фотоелектричних пристроїв. Встановлено, що часи наростання та спаду можна порівняти з часами для полікристалічних детекторів. Для пристроїв, інтегрованих на просвітлювальному шарі та мікрорезонаторному фільтрі, спостерігається збільшення детективності в 2,2 рази.

На даний час ІЧ-технологія в основному базується на сплавах A_2B_4 з CdTe і HgTe [66, 67]. Ці сполуки має регульовану заборонену зону, і охоплюють як короткохвильовий ІЧ-діапазон так дуже довгохвильову ІЧ-область [68]. Ще одна існуюча ІЧ-технологія – інфрачервоні фотодетектори з квантовими ямами [69,

70]. Матеріал детектора заснований на AlGaAs/GaAs, вирощених на підкладках GaAs.

Мотивацією для нових розробок технології ІЧ-детекторів є пошук вищих робочих температур, вищої ефективності та нижчої вартості.

Окремо слід відзначити GeTe як високоефективний екологічний термоелектричний матеріал якій характеризується високою механічною міцністю. GeTe та його сплави, такі як GeTe-AgSbTe₂, широко досліджувалися з 1960-х років. Зовсім недавно були представлені деякі нові матеріали в сімействі GeTe, такі як Ge_{0.87}Pb_{0.13}Te, Sb₂Te₃(GeTe) і Ge_{0.9}Sb_{0.1}Te [71]. Проте вдосконалення термоелектричної ефективності ZT є серйозною проблемою для типових твердих речовин GeTe, оскільки вони сильно залежить від трьох взаємозалежних параметрів коефіцієнта Зеебека S, питомої електропровідності σ та теплопровідності κ . Тим не менше, докладаються значні зусилля для покращення ZT шляхом одночасного збільшення коефіцієнта потужності ($S^2\sigma$) та зменшення загальної теплопровідності (κ). Коефіцієнт потужності можна значно підвищити за допомогою фільтрації енергії неосновних носіїв [72], створюючи вироджені стани або резонансні рівні енергії, близькі до рівня Фермі, [73-75] та застосування квантово розмірних ефектів [76]. Зниження теплопровідності досягають шляхом введення точкових дефектів твердого розчину, нановключень [77-78] меж зерен [79].

Телурид германію — це вироджений напівпровідник р-типу з вузькою забороненою зоною з досить великою рухливістю носіїв (100-200 см²/Вс) і концентрацією носіїв ($\sim 10^{21}$ см⁻³), що призводить до високої електропровідності [80-81]. GeTe загалом утворюється зі значною кількістю вакансій Ge, що призводить до високої концентрації носіїв р-типу. При 300 К GeTe демонструє низьке значення коефіцієнта Зеебека ~ 34 мкВ/К і досить високу теплопровідність ~ 8 Вт/(м К), яка в основному залежить від електронної теплопровідності через високу концентрацію носіїв р-типу. GeTe демонструє максимальне значення ZT $\sim 0,8$ при 720 К, 14 яке можна значно підвищити шляхом легування [71]. Робляться ефективні спроби зменшити концентрацію

носіїв GeTe шляхом легування різними елементами, такими як Pb [82, 83] і Bi [84]. У результаті легування найвище значення $ZT \sim 1,3$ при 773 K, що приблизно на $\sim 30\%$ вище, ніж у нелегованого GeTe [71]. Одночасне легування Ag і Sb збільшує коефіцієнт Зеєбека. Коефіцієнт і термоелектричну добротність ZT до 1,4-1,7 [85-87].

Також плівки на основі GeTe є не тільки хорошим термоелектричним матеріалом, але і матеріалом для пристроїв зберігання даних. GeTe є одним із кандидатів для технологій енергонезалежної пам'яті через його високу швидкість, низьке енергоспоживання [88].

Слід також окремо відзначити все більше впровадження термоелектричних перетворювачів та сенсорів в системи Інтернету речей та медицину. Термоелектричні генератори (ТЕГ), які можуть безпосередньо перетворювати теплові градієнти в електрику, привернули велику увагу в галузі Інтернету речей завдяки своїм унікальним перевагам, таким як малі розміри, тривалі цикли без обслуговування, висока стабільність і відсутність шумів [89]. Розвиток твердотільної електроніки призвів до різкого зменшення споживаної потужності та мініатюризації електронних пристроїв, що дає можливість жити їх від відносно малопотужних джерел живлення, зокрема термоелектричних в поєднанні з акумуляторами чи конденсаторами. Термоелектричні пристрої з їхньою мініатюрною конструкцією можуть виробляти більше енергії ніж хімічні джерела живлення такого ж об'єму. Оскільки ТЕГ мають малу вагу, працюють без викидів і шуму, вони можуть використовуватися в мініатюрному електронному обладнанні [90], такому як переносні пристрої, медичні пристрої, бездротові сенсорні пристрої [91]. Зокрема термоелектричні батареї застосовуються для роботи годинника потужністю 100 мкВт [92], бездротового датчика погоди 61,3 мкВт [93], бездротової мікромережі для авіації 30 мкВт [94]. Дослідження показали, що постійне джерело живлення, що перевищує 100 мкВт/см² при напрузі 1 В, є достатнім для практичних мереж носимих давачів [95-97].

Як правило, існує певна різниця температур між тілом людини та температура навколишнього середовища, яка є передумовою для застосування ТЕГ у носимих приладах медичного призначення [98]. При використанні ТЕГ як джерела живлення для носимого обладнання, на додаток до вимоги ефективності перетворення, необхідно враховувати додаткові вимоги, наприклад як біосумісність, зносостійкість, не токсичність, гнучкість. Високоефективні плівкові ТЕГ, здатні виробляти десятки і сотні мікровоат за наявних перепадів температур між тілом людини і навколишнім середовищем [99]. Автори [100] розробили бездротовий пульсоксиметр для неінвазивного вимірювання рівня кисню в крові людини, прилад живиться повністю від ТЕГ, схожого на годинник. Авторами [101] розроблено біомедичний слуховий апарат, що працює від тепла тіла людини. Подібним чином, портативна система з живленням ТЕГ може контролювати серцеві дані у пацієнтів із серцево-судинними захворюваннями [102].

Також найбільш поширене біомедичне використання термоелектричних пристроїв відбувається в сучасних теплових циклах полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР) для швидкого нагрівання та охолодження біоматеріалів [103]. У той час як автори [104] повідомляють про застосування термоелектрики в експериментальних пристроях на чіпі.

Для подальшого розширення застосування термоелектричних матеріалів необхідне підвищення ZT , як існуючих матеріалів так і пошук нових матеріалів. В літературі дані про термоелектричну добротність суттєво відрізняються, на рис. 1.6 наведено наявні в літературі узагальнюючі результати для добротності різних термоелектричних матеріалів. На представленому рисунку штриховою лінією зображено $ZT=1$, так як на даний час матеріали які мають $ZT \geq 1$ вважаються перспективними і мають практичне застосування.

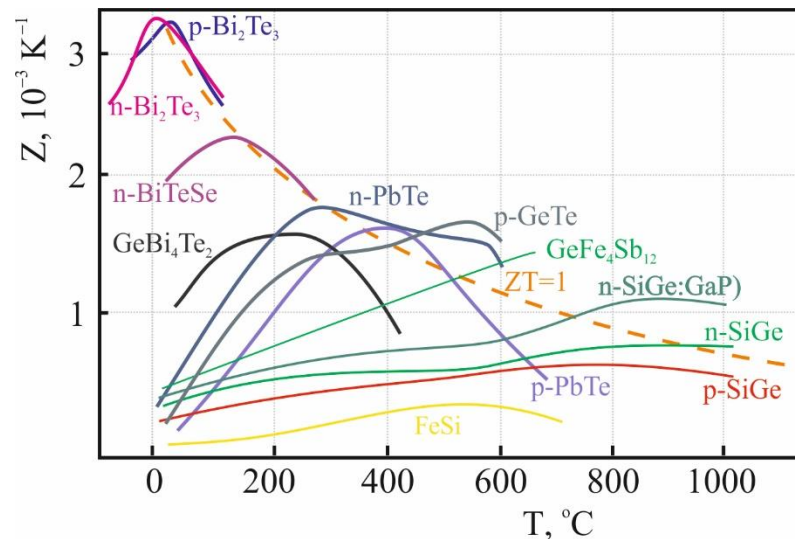


Рис. 1.6. Графік залежності термоелектричної добротності від температури для різних термоелектричних матеріалів [3, 10, 105].

Є повідомлення про виявлення матеріалів з підвищеною ZT [106], зокрема на основі SnSe [107], Mg [108], органічних термоелектричних матеріалів [109-110]. Інтеграція термоелектричного обладнання з фотоелектричним обладнанням також є хорошою ідеєю [111], яка вирішує проблему недостатності живлення теплового енергетичного обладнання і покращує стабільність фотоелектричного обладнання. Дослідження термоелектричних матеріалів та вдосконалення пристроїв на їх основі залишається актуальною науковою проблемою.

1.2. Сучасний стан проблеми дослідження кінетичних і термоелектричних властивостей напівпровідників

Тип провідності, питома електропровідність, коефіцієнт термо-е.р.с., рухливість та концентрація носіїв заряду і ефективна маса носіїв є основними характеристиками напівпровідників [112-114]. Ці величини визначалися із вимірювань ефекту Холла, питомої електропровідності, термо-е.р.с., коефіцієнта Нернста-Етгінгсгаузена і магнетоопору.

Вже понад століття ефект Холла є потужним інструментом для дослідження фундаментальних властивостей напівпровідників. В основному

вимірювання проводяться в постійних електричних, або магнітних полях за стандартною методикою описаною в [115,116]. Для виключення впливу опору струмових контактів застосовують чотири зондові і шести зондові методи та зразки відповідної геометричної конфігурації (рис. 1.7.).

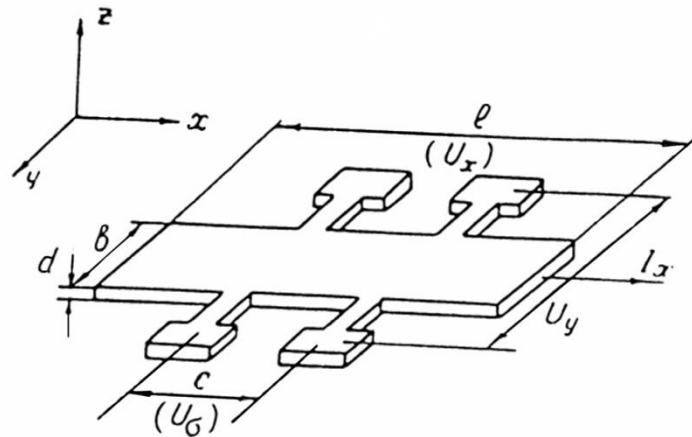


Рис. 1.7. Одна із можливих конфігурацій тонкоплівкового зразка для вимірювання термоелектричних параметрів.

При цьому визначення основних електричних параметрів проводилось (у відповідності з рис. 1.7 за формулами:

$$\sigma = \frac{c}{bd} \frac{I}{V_x}, \quad R_H = d \frac{V_y}{I_x B_z}, \quad \mu = \sigma R_H,$$

$$S = \frac{V_x}{\Delta T_x}, \quad Q_{H-E}^I = \frac{1}{b} \frac{V_y}{B_z \Delta T_x},$$

де σ – питома електропровідність; R_H , S і Q_{H-E} – коефіцієнти Холла, термо-е.р.с. і поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена відповідно; μ_H – холлівська рухливість [115].

Концентрація носіїв заряду і коефіцієнт Холла пов'язані співвідношенням:

$$R_H = \frac{\pm r_H}{en} \quad (1.3)$$

де τ – час релаксації носіїв заряду, $r_h = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ – хол-фактор. Параметр r_h залежить від механізму розсіювання носіїв. Так, при розсіюванні на іонах домішок $r_h = 1,93$, що зазвичай має місце в області низьких температур; при розсіянні на теплових коливаннях ґрати $r_h = 1,18$, що спостерігається в області високих температур; в металах і сильно вироджених напівпровідниках $r_h = 1$. У сильному магнітному полі, визначеному умовою $\mu_H^2 B^2 \gg 1$ хол-фактор не залежить від механізму розсіювання і дорівнює 1.

Інтерпретація коефіцієнта Холла і холлівської рухливості є достатньо простою, за умови наявності лише одного тип носіїв заряду. Ця задача значно ускладнюється при наявності декількох типів носіїв (наприклад, різнойменні носії або носії однойменні, але з різними ефективними масами). Коли в перенесенні заряду бере участь кілька типів носіїв, то картина ефекту Холла в напівпровіднику значно ускладнюється. Це може бути в разі власної і змішаної провідності. Коли напівпровідник має змішану провідність, при якій одночасно є електрони (n) і дірки (p), вираз для коефіцієнта Холла матиме вигляд:

$$R_H = \frac{r_p p \mu_p^2 - r_n n \mu_n^2}{e(p \mu_p - n \mu_n)^2} \quad (1.4)$$

У разі змішаної провідності вираз для електропровідності має вигляд:

$$\sigma = e(n \mu_n + p \mu_p) \quad (1.5)$$

Якщо в перенесенні струму беруть участь два сорти носіїв заряду з різними ефективними масами, вираз для електропровідності і коефіцієнта Холла приймають вигляд

$$\sigma = e p_1 \mu_1 \left(1 + \frac{n_2 \mu_2}{n_1 \mu_1} \right), \quad (1.6)$$

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{\epsilon r_1} \frac{1 + (n_2/n_1)(\mu_2/\mu_1)^2}{(1 + n_2\mu_2/n_1\mu_1)^2}. \quad (1.7)$$

де індекси 1 та 2 відносяться до важких і легких дірок.

Оцінка впливу ЕРС побічних ефектів та шумів на ЕРС Холла для різних напівпровідникових матеріалів наведена [115,117,118].

При двочастотному методі важливе значення має висока лінійність вимірювача напруги Холла. Тому слід використовувати підсилювач з коефіцієнт нелінійних спотворень менше 0,01% [117]. Паразитні напруги частково можна усувати за допомогою схем компенсації і фільтрів, які для низькоомних зразків слід поміщати на вході вимірювача, для високоомних - на вихід високолінійного повторювача.

В напівпровідниковій електроніці часто потрібно визначити не інтегральні параметри шарувато-неоднорідної структури, а розподіл параметрів електронного переносу по товщині структури, або профілі. Дослідження профілю потрібні при введенні легуючих домішок, вивченні дифузії, або при дослідженні гетеропереходів. Для вимірювання профілю концентрації носіїв заряду широко застосовується вольт-фарадний метод. Однак він має ряд недоліків. Принциповий недолік полягає в тому, що метод не дозволяє вимірювати профіль рухливості носіїв заряду. Недоліки вольт-фарадних методів відсутні в гальваномагнітних методах вимірювання профілю. З їх допомогою можна знайти всі ті параметри електронного перенесення, які дозволяють визначити гальваномагнітних методи, враховуючи можливість знімати температурні ходи. Існують два основні гальваномагнітні методи вимірювання профілю: метод, заснований на пошаровому стравлюванні, і метод, заснований на управлінні товщиною провідного шару ефектом поля в МДН-структурах, або в структурах з бар'єром Шоткі. Метод вимірювання профілю, заснований на пошаровому стравлюванні, є руйнівним і полягає в стравлюванні плівки шарами заданої товщини. До і після стравлювання кожного тонкого шару, вимірюють основні електричні параметри, і за даними вимірів розраховують значення цих

параметрів для кожного шару, вважаючи його однорідним по товщині. Потім будують графік залежності розрахованих параметрів від товщини плівки.

При використанні МДН-структури для вимірювання ЕРС Холла застосовують керування товщиною за допомогою ефекту поля, який призводить до збіднення приповерхневого шару, а отже, дозволяє керувати товщиною провідної частини плівки що залишилася з одночасним вимірюванням параметрів провідного каналу [119,120].

Достовірність і відтворюваність вимірювань, особливо для напівпровідників з малою рухливістю носіїв заряду, суттєво залежить від якості контактів. Тому час, затрачений на виготовлення високоякісних і надійних омичних контактів до зразків окупиється точними і відтворюваними науковими результатами досліджень. А при розробці сучасних засобів дослідження необхідно передбачити можливість автоматизованої самодіагностики контактів. Проблема створення високоякісних омичних контактів існує давно. Є багато публікацій, присвячених питанням виготовленню омичних контактів [121-123]. По-перше, для створення якісних контактів необхідно вибирати матеріал, робота виходу у якого менше, ніж у напівпровідників n-типу провідності, і більше, ніж у напівпровідників p-типу. По-друге, приповерхнева область напівпровідника на межі з металом контакту повинна бути сильно легована. І чим вища концентрація носіїв в цій області, тим менший опір отриманого контакту. По-третє, перед нанесенням контакту поверхня напівпровідника повинна бути очищена від плівки оксиду. Притискні контакти (зонди), досить широко застосовуються при вимірах електропровідності, при гальваноманітних вимірах сильно шумлять. Але при високотемпературних вимірах такі зонди можуть виявитися незамінними. У високотемпературних умовах застосовують зонди з графіту. Один з найбільш простих методів отримання контактів – нанесення на напівпровідник провідної пасти, найчастіше срібловмісної.

Один з найбільш простих і поширених способів перевірки властивостей контактів полягає в знятті вольт амперних характеристик при двох напрямках струму. Відхилення характеристики від лінійної свідчать про неомічність

контактів. Нелінійність характеристики добре спостерігається, коли один контакт зразка - омічний, а другий - випрямний. Якщо обидва холлівських контакти випрямні, нелінійність проявляється слабо навіть при високій напрузі прикладеній до зразка. В останньому випадку високу чутливість до нелінійності забезпечує вимір на зондах Холла вищих гармонік змінної напруги, що симетрично подається на зразок.

Наявність чотирьох холлівських контактів, дозволяє виключити опір контакту струмових зондів. Чотири контакти також дають можливість контролювати однорідність плівки.

Шунтуюча дія струмових контактів в залежності від геометрії зразка може впливати на вимірювану напругу Холла. Звісно, якщо струмовий електрод точковий, то шунтування ЕРС Холла не відбувається, але точкові струмові електроди не завжди можна застосовувати через різке збільшення рівня струмових шумів [124] і можливий локальний перегрів зразка. Тому частіше використовують зразки в яких довжина набагато перевищує їх ширину, при цьому шунтування практично відсутнє.

Зразки виготовляються різними способами: за допомогою електроерозії, ультразвукового штампа, тонкоплівкового напилення через маски, а останнім часом – все частіше з допомогою мікроелектронної літографії.

Також уваги заслуговує метод Ван дер Пау якій дає можливість проводити вимірювання в зразках довільної форми (єдиний геометричний параметр, який потрібно знати це товщина зразка). Але даний метод має ряд умов, зокрема, контакти повинні бути точковими, омічними, низькоомними, розташованими по периметру зразка на його бічній грані. В реальних умовах контакти мають кінцеву площу і часто розташовані на поверхні зразка, особливо плівкового, що значно погіршує точність методу. Проте застосування даного методу для експрес оцінки електричних параметрів зразка нестандартної геометричної форми за допомогою чотирьох притискних зондів дозволяє значно скоротити час на підготовку зразка потрібної форми.

Відповідальним моментом є вибір тримача зразка, кріостату, термостата або нагрівача. Звідси визначаються окремі вимоги, або їх сукупність, до таких факторів, як температура, освітлення, тиск і т.д. Зазвичай тримачі з притискними зондами застосовуються для експрес контролю, або для вимірювань при високих температурах. У першому випадку використовується зондова головка з квадратним розміщенням зондів, у другому – зонди, що притискаються до холлівських граней, і струмові електроди, що притискаються до торців зразка.

Від якості приєднання зразка в тримачі і монтажу електропроводів в значній мірі також залежать надійність і відтворюваність вимірювань. Найкраще, якщо зразки мають якісно нанесення омичні контакти, які припаюються, приварюються, або приклеюються до зразка.

Що стосується дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників, то величину коефіцієнта Зеєбека S стандартно прийнято визначати затискаючи зразок між двома мідними стержнями, які розміщують у трубчастій печі, за допомогою якої досягається встановлена температура вимірювання. На один з мідних стержнів намотується другий нагрівник для створення невеликого градієнту температури в зразку. Вимірювання температури проводять двома термопарами поміщеними в отвори висвердлені у зразку [125]. При цьому, в якості струмоводів використовується одна з віток термопар (рис. 1.8).

Коефіцієнт Зеєбека визначались згідно формули: ΔT – різниця температур гарячого та холодного кінців зразка, $\alpha = U_{\text{ers}} / \Delta T$, U_{erc} – величина термо-ЕРС. Відносна похибка вимірювання коефіцієнта Зеєбека при використанні даної методики $\approx 10\%$.

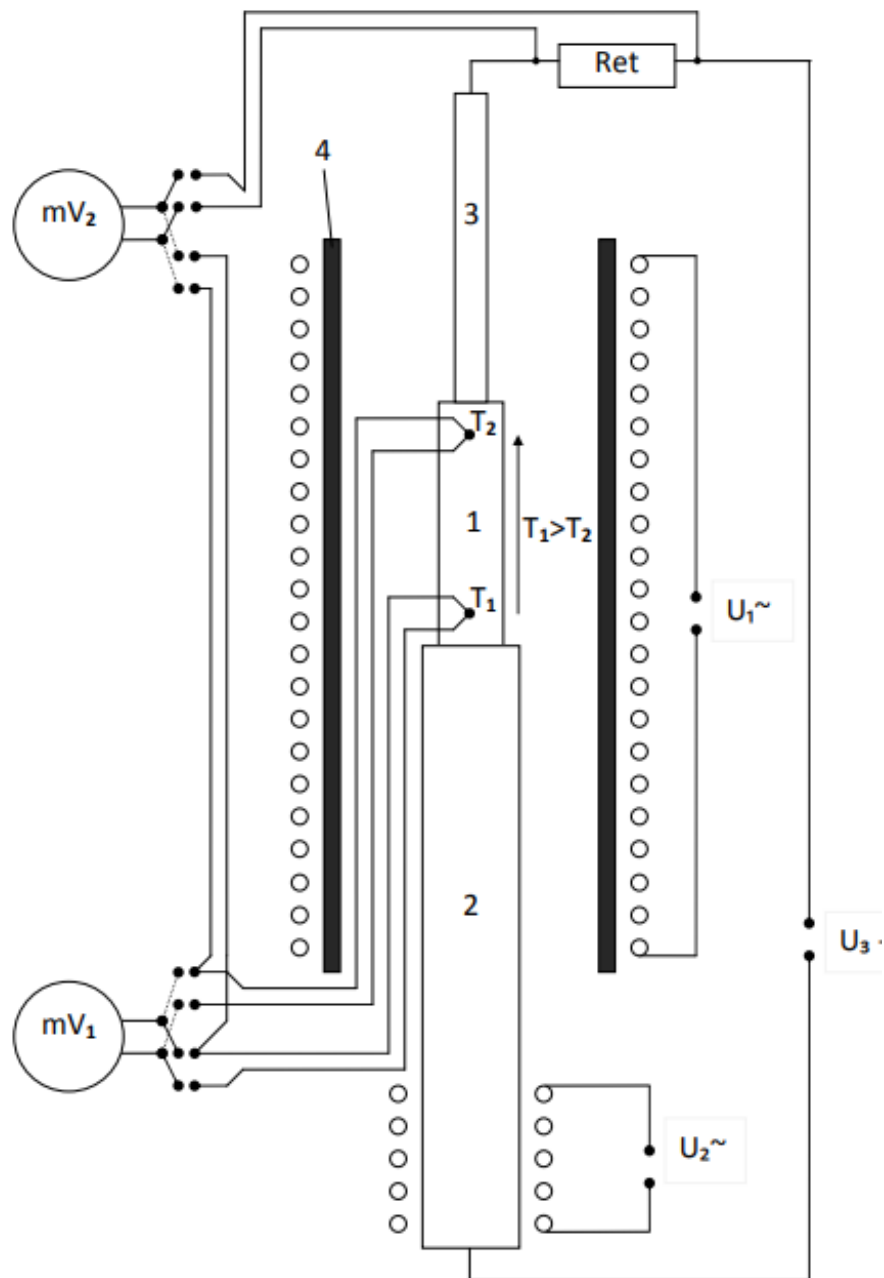


Рис. 1.8. Схема вимірювання питомої електропровідності та коефіцієнта Зеєбека (1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка). [125]

Щодо вимірювання теплопровідності тонких плівок і масивних твердих тіл, то всі основні методи добре розглянуті в оглядовій роботі [126]. У якій представлено аналіз більшості існуючих методів вимірювання теплопровідності, а також наведено схеми конструкцій вимірювальних установок. Описано переваги та недоліки методів, оцінено їх точність та причини виникнення

похибок вимірювання. Усі методи розділяються на стаціонарні і динамічні. Принцип визначення коефіцієнта теплопровідності стаціонарних методів ґрунтується на вимірюванні теплового потоку і різниці температур згідно [126]

$$\chi = \frac{qd}{T_2 - T_1} = \frac{Pd}{S(T_2 - T_1)} \quad (1.8)$$

Тут q – тепловий потік; P – потужність електричного нагрівача; S – площа зразка; d – товщина зразка; $T_2 - T_1$ – різниця температур між протилежними поверхнями зразка. Як правило конфігурація вимірювальної системи, а також геометрія зразка найбільше впливають на величину похибки даного методу вимірювання. Вимірювання проводяться після встановлення теплової рівноваги. Але встановлення рівноваги, особливо для термоелектричних матеріалів, які мають низьку теплопровідність, займає дуже багато часу і є неприйнятним для великої кількості вимірювань.

При використуванні динамічних методів, теплові потоки вимірюються залежно від температури, без встановлення теплової рівноваги, що значно швидше і дає можливість проводити вимірювання в широкому інтервалі температур. Проте, динамічні методи вимірювання мають значно меншу точність, що і є їх основним недоліком. При використанні порівняльних методів, потік тепла визначається за градієнтом температури на еталонному зразку. При цьому, теплопровідності досліджуваного і еталонного матеріалів повинні бути величинами одного порядку. Форма та розміри зразка, суттєво залежать від порядку величини його теплопровідності, що накладає певні обмеження. При виборі оптимальних розмірів слід враховувати можливі джерела похибок, які виникають при вимірюванні теплопровідності. Зокрема, при визначенні електропровідності матеріалу звичайно можна вважати, що увесь електричний струм тече тільки через зразок, так як навколишнє середовище є добрим діелектриком. При вимірюванні теплопровідності витоки тепла у навколишнє середовище є дуже суттєвими. Навіть якщо зразок поміщений у високій вакуум

тепло може відводитися випромінюванням. Щоб мінімізувати ці втрати тепла краще використовувати короткі зразки з великою площею поперечного перерізу, але при цьому, виникає трудність точного визначення градієнта.

Одним із найчастіше використовуваних абсолютних методів є метод радіального теплового потоку. Даний метод є самим надійним з усіх стаціонарних методів, особливо при високих температурах вимірювання, оскільки, в ньому практично відсутні втрати тепла. При використанні цього методу ефективний тепловий потік визначається досить просто. Уздовж осі циліндричного зразка свердлиться наскрізний отвір і поміщається ніхромовий нагрівач, який створює температурний градієнт в радіальному напрямку (рис. 1.9) [126]. Градієнт вимірюється двома радіально розташованими термопарами.

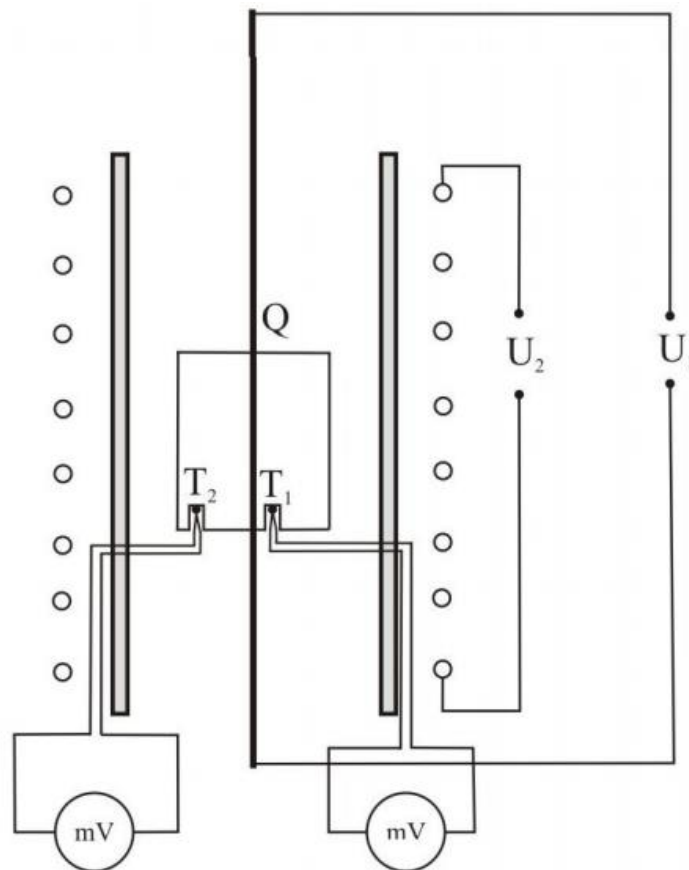


Рис. 1.9. Схема установки для вимірювання теплопровідності методом радіального потоку тепла (T_1 і T_2 – температури зразка відповідно на відстані r_1 та r_2 від осі, q - електрична потужність на одиницю довжини нагрівача)

Теплопровідність визначають за формулою:

$$c = q \times \ln(r_1/r_2) / 2\pi (T_1 - T_2) \quad (1.9)$$

де q – електрична потужність на одиницю довжини нагрівача, r_1, r_2 – відстань від центру зразка до термопар, T_1, T_2 – температури на відстані r_1, r_2 відповідно.

Неточності при вимірюванні відстані від осі зразка до термопар призводять до значних похибок в абсолютній величині теплопровідності, що можуть досягати значень в 10-20 %. Також до збільшення похибки призводить збурення температурного поля на кінцях зразка, тому необхідно щоб довжина зразка була мінімум у 4 рази більша його діаметра. Задача кріплення нагрівника та термопар в цьому методі має практичні складності.

Для монтування кожного зразка потрібно свердлити точні отвори, що для деяких матеріалів є непростю задачею через їх механічні властивості, зокрема крихкість [127]. Цей недолік методу радіального потоку тепла частково усувається, якщо виготовляти розрізний зразок з двох половинок симетричних відносно осі циліндра. У даному випадку значно спрощується установка термопар і нагрівача [128].

Описані вище порівняльні і абсолютні методи які найчастіше використовуються мають суттєві недоліки, зокрема неможливість повністю усунути сторонні передачі тепла, особливо у випадках зразків невеликого розміру з низькою теплопровідністю.

Основний інтерес, що проявляється до вимірювань термоелектричних характеристик, в основному був викликаний необхідністю знати величину термоелектричної добротності ZT [129] для напівпровідникових матеріалів які застосовуються в термоелектричних перетворювачах енергії, зокрема холодильниках і генераторах. Дуже зручний метод для таких досліджень був запропонований Харманом [130]. Ним було показано, що не тільки теплопровідність, але і питома електропровідність та коефіцієнт Зеєбека можуть бути виміряні на одному приладі та на одній конфігурації зразка. При вимірюваннях запропонованих Харманом, температурний градієнт вздовж зразка при протіканні електричного струму створюється завдяки ефекту Пельтьє.

Протікання струму через зразок призводить до охолодження одного його кінця та нагрівання іншого. При достатньо малій величині струму Джоулевым теплом можна знехтувати, так як тепло яке переноситься завдяки ефекту Пельтьє залежить від струму лінійно, а теплова дія струму залежить від квадрату сили струму. Даний метод ефективний тільки для термоелектричних матеріалів де ефект Пельтьє є суттєвим і дозволяє створити достатній градієнт температури.

Спочатку через зразок пропускався змінний струм, при цьому вимірювалася різниця потенціалів між алюмелевими зондами. Використання змінного струму дозволяє виключити виникнення гранту температури викликаного ефектом Пельтьє і дає можливість достатньо точно визначити електропровідність зразка. Для вимірювання термоелектричних характеристик через зразок пропускався уже постійний струм і вичікується певний час для встановлення рівноваги після чого вимірювалася різниця температур і напруга між його кінцями. Тепло переноситься внаслідок ефекту Пельтьє зі швидкістю $\kappa\Delta T/S$, а рівняння теплового балансу тепла на холодному контакті зразка має вигляд:

$$\alpha IT = \frac{\kappa\Delta TS}{l} TS, \quad (1.10)$$

де α – коефіцієнт Зеєбека, κ – коефіцієнт теплопровідності, ΔT – різниця температур між кінцями зразка, S – площа поперечного перерізу, l – довжина зразка.

При пропусканні через досліджуваний зразок змінного струму достатньо високої частоти перенесення тепла викликаного ефектом Пельтьє не відбувається і відповідно різниця температур не виникає. Питому електропровідність вимірюють на змінному струмі, як

$$\sigma = \frac{I_{\sim} \cdot l}{U_{\sim} \cdot S} \quad (1.11)$$

де U_{-}, I_{-} - напруга сила і струму при вимірюваннях на змінному струмі.

Якщо сили постійного і змінного струму рівні між собою, і є досить малими щоб можна було знехтувати виділенням джоулевого тепла, і обмін теплом з навколишнім середовищем також досить малий то коефіцієнт Зеебека визначається формулою

$$\alpha = \frac{U_{-} - U_{\sim}}{\Delta T}, \quad (1.12)$$

Коефіцієнт теплопровідності визначається з рівняння 1, як

$$\kappa = \frac{\alpha I T l}{\Delta T S} \quad (1.13)$$

Даний метод дає можливість визначати безпосередньо добротність матеріалу $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} = \frac{U_{-} - U_{\sim}}{T U_{\sim}}$, хоча частіше використовують безрозмірну термоелектричну добротність ZT.

$$ZT = \frac{U_{-} - U_{\sim}}{U_{\sim}} \quad (1.14)$$

Основними моментами на які потрібно звернути увагу це достатньо складність вимірювання досить малих градієнтів температури ΔT , так як складно забезпечити хороший тепловий контакт зі зразком і термодавачем, не викликавши суттєвих втрат тепла через зонди давача. Один із варіантів оптимального підключення зразка є використання чотиризондової схеми, по два електроди з різних металів (наприклад мідь-константан або хромель-алюмель) з кожної сторони зразка, пропускання і зняття різниці потенціалів відбувається попарно. Отримаємо:

$$\Delta T = \frac{U_{alu} - U_{chr}}{\alpha_{chr-alu}} \quad (1.15)$$

Зразок поміщають у вакуум для запобігання теплових втрат через повітря. Також всі зонди виготовляють якомога тоншими щоб мінімізувати теплові втрати через них. Харманом також було розроблено детальну теорію методу з урахуванням теплових втрат [130].

Блок схему одного із можливих варіантів реалізації автоматизованої установки дослідження термоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів методом Хармана реалізовано в роботі [131]. Але детальну реалізацію автори не приводять, як і не описують їх роботу, необхідну конфігурацію зразка та отриману точність реалізації даного методу. Автори [131] наводять часові залежності напруги $V(t)$ для імпульсів струму $0,2 \div 20$ мкА через тонкоплівковий зразок $PbTe<TI>$ товщиною 500 нм (рис.1.10). Величина струму задавалася напругою генератора прямокутних імпульсів.

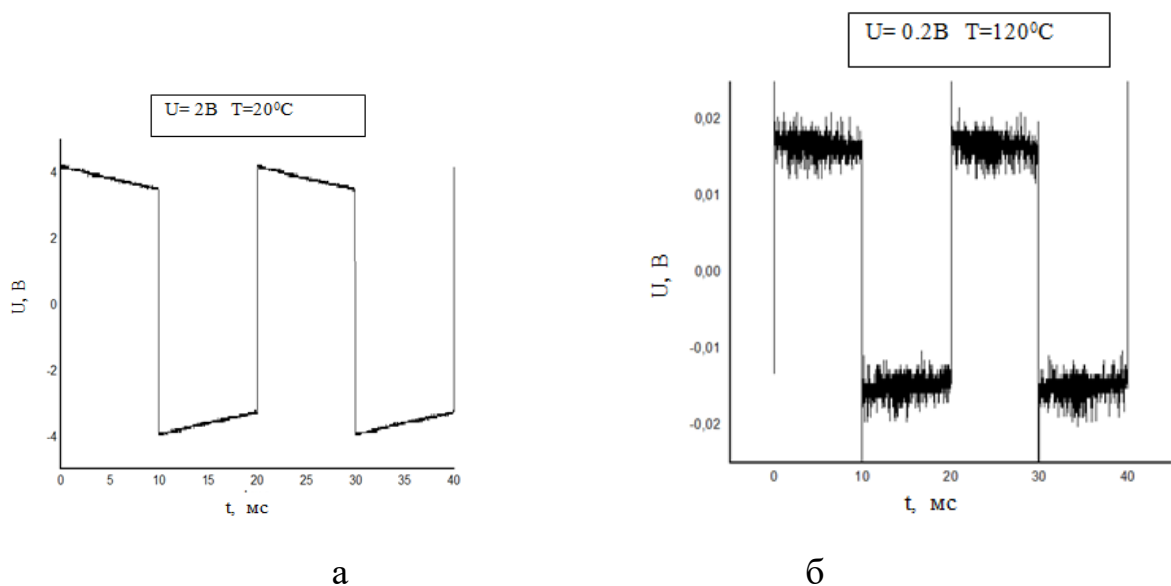


Рис. 1.10. Часова залежність напруги для різних величин імпульсів струму через тонко плівковий зразок $PbTe<TI>$: а) $U=2V$; $T=20$ °C; б) $U=0.2V$; $T=120$ °C. [131]

Тут варто відзначити велику зашумленість сигналу при малих величинах імпульсу струму, що значно утруднює подальше опрацювання результатів. Вимірювання на фронті імпульсу використовується для визначення питомої електропровідності тонкоплівкового зразка. Для того щоб ефект Пельтьє не вносив похибку в вимірювання електропровідності дані потрібно записувати з великою роздільною здатністю, і знімати як тільки закінчиться перехідний процес наростання фронту імпульсу. Відповідно спостерігаючи за релаксацією напруги на спаді імпульсу можна визначити напругу викликану ефектом Пельтьє, а отже і обчислити термоелектричну добротність матеріалу.

У тонких плівках при теплових вимірюваннях дуже гостро стоїть проблема втрат тепла в навколишнє середовище через їх малу масу та наявність підкладки. Один із абсолютних методів вимірювання теплопровідності тонких плівок запропонований авторами [132]. Для його реалізації на вимірюваний зразок, який являє собою діелектричну плівку або вільну поверхню підкладки, наноситься допоміжний шар металу S подібної форми (рис. 1.11).

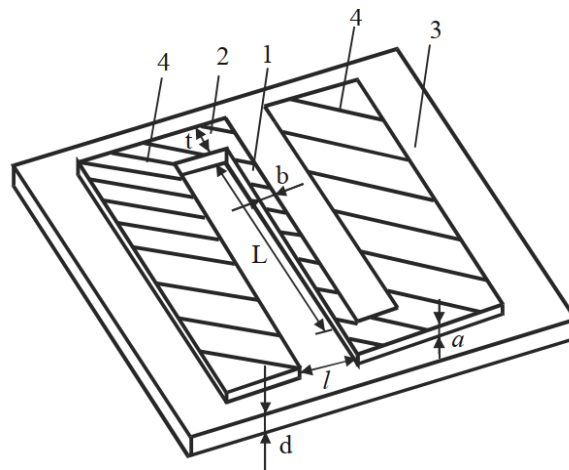


Рис. 1.11. Геометрія провідного нагрівного шару для вимірювання теплопровідності тонких плівок: 1 — вузька смужка; 2 — перемичка, 3 — підкладка; 4 — електроди, l — ширина зазору, L — довжина провідної смужки, b — ширина провідної смужки, d — товщина підкладки, a — товщина провідного шару, t — ширина перемички [133].

При пропусканні струму I через смужку l довжиною L вона нагрівається. Температура залежить від підведеної електричної потужності та теплового потоку, який рухається від смужки до ізотермічних електродів 4. Геометрію S-подібної структури проєктують такою, щоб виконувалися наступні співвідношення $L \gg l$, $t \gg b$, $l \gg d$. Як матеріал провідного шару використовують плівку платини або нікелю товщиною 0,1-0,2 мкм, яку напиляють у вакуумі катодним розпиленням. Вимірювання проводять в високому вакуумі, можливе використання для вимірювання камери в якій проводили напилювання.

Коефіцієнт теплопровідності у визначають за формулою [133]:

$$\chi = \left(\frac{I^2 R_0^2 \beta l}{2Ld\Delta R} - k \right) \left(1 - \frac{2}{nL} \right) \quad (1.16)$$

де β – температурний коефіцієнт опору, R_0 – електричний опір смужки в холодному стані; провідного шару; ΔR – зміна опору смужки при нагріванні струмом I ; k – поправка на випромінювання $k = 2(l_2 + lb)\alpha / d; (1 - 2 / (nL))$ – поправка на крайові ефекти, $n^2 = (2\chi d + 2l^2\alpha) / bl(\chi_n\alpha + \chi d)$; α – коефіцієнт тепловіддачі випромінюванням; χ_n – теплопровідність провідного шару.

При вимірюванні коефіцієнта теплопровідності тонких плівок що розташовані на підкладці необхідно знати теплопровідність підкладки, вимірюють теплопровідність системи «плівка–підкладка» і визначають теплопровідність плівки, враховуючи відому теплопровідність підкладки [134-136].

Також широко застосовуваним методом вимірювання теплопровідності плівок є лазерні методи [137]. Метод ґрунтується на створенні імпульсом лазера теплової хвилі та вимірюванні часу їх поширення в плівці. При цьому реєструється кінетика зміни температури на протилежній поверхні плівки, за допомогою реєстрації зміни інтенсивності інфрачервоного випромінювання. Імпульс лазера має бути достатньо коротким, зокрема набагато меншим від часу

виходу в стаціонарний тепловий режим. Спрощена теорія методу базується на одномірній моделі поширення тепла, так як розміри плями значно більші від товщини зразка. При цьому можна знехтувати поширенням тепла в напрямку, паралельному до поверхні плівки. А також модель не враховує втрати тепла через теплове випромінювання.

Для вимірювання теплопровідності плівок в широкому діапазоні температур (370 – 520) К в роботі [138] запропонована установка (рис. 1.12), яка складається з лазера з блоком живлення, кріостата, що охолоджується рідким азотом, оптичної частини, інфрачервоного детектора і комп'ютера з платою АЦП та програмним забезпеченням. Перевагою даного методу є те що він безконтактний, і забезпечує широкій діапазон вимірювання теплопровідності.



Рис. 1.12. Загальний вигляд установки для реалізації лазерного флеш-методу вимірювання теплопровідності тонких плівок [138].

Суттєвим недоліком методу є необхідність отримання плівки окремо від непрозорої і інфрачервоному діапазоні підкладки що часто унеможлиблює, або суттєво ускладнює використання даного методу.

Дуже зручний метод дослідження термоелектричних властивостей тонких плівок реалізовано авторами роботи [139], який базується на методі Хармана, але для вимірювання температурних градієнтів використовується не термопари, а оптичні засоби візуалізації розподілу температур. Через термопари відбуваються

суттєві втрати тепла, що приводить до спотворення температурних градієнтів. Особливо це актуально для середньо температурних вимірювань від 600 К до 900 К, матеріали з такими робочими температурами характерні для застосувань в автомобілебудуванні [140,141], а також для високотемпературних матеріалів від 500 К до 1300 К для космічних місій [142,143]. Використання імпульсного методу Хармана [144] у поєднанні з термографією для визначення параметрів термоелектричного матеріалу для пристроїв перетворення електротермічної енергії дозволило підвищити точність вимірювання при високих температурах [145-147]. За допомогою цієї методики можна отримати всі основні термоелектричні параметри, якщо відома величина нагрівання/охолодження Пельтьє в пристрої. Імпульсний метод Хармана – використовує повільну реакцію термічно індукованих електричних напруг для розрізнення ефекту Зеєбека (V_S) і резистивної напруги (V_R) з значно меншим часом релаксації. Але для того щоб визначити коефіцієнт Зеєбека потрібно знати різницю температур для візуалізації температурного поля зручно використовувати терморелефторну термічну мікроскопію. Цей неруйнівний метод, особливо добре підходить для двовимірної температурної візуалізації поверхонь тонких плівок субмікронними розмірами та забезпечує роздільну здатність в 0,01 К [148]. Ця оптична методика заснована на виявленні зміни відносної відбивної здатності зразка через різницю температури його поверхні, незначна зміна температури відносно навколишнього середовища може бути зафіксована CCD-камерою як зміна відбитого світла [149,150].

Автори [139] наводять дані для плівки InGaAs товщиною 25 мкм n-типу вирощеної за допомогою молекулярно-променевої епітаксії. Вимірювання швидких термоелектричних перехідних процесів та візуалізацію температурного поля проводили у високотемпературному термостаті з вбудованим оптичним оглядом під високим вакуумом. Кришка камери заглиблена для досягнення робочої фокусної відстані, необхідної для візуалізації з високим збільшенням. Для виявлення напруги були використані високошвидкісні схеми, описані в [151], з часовою роздільною здатністю до 100 нс, для освітлення зразка

використовували вузькосмуговий зелений світлодіод (530 нм) і допомогою мікроскопа з 10-кратним або 20-кратним збільшенням і відстежували відбивальну здатність за допомогою системи візуалізації Microsan NT210B.

Дані вимірювання дали можливість обчислюємо термоелектричну добротність яка склала 0,114 і 0,345 при кімнатній температурі і при 450 К відповідно, що на 14% і 8% відрізняється від виміряного іншими методами

Автори [152] адаптували методику Ван дер Пау для повної характеристики термоелектричних матеріалів. Представлений підхід дає можливість проводити комплексні дослідження термоелектричних матеріалів, зокрема безпосередньо визначати в одному експерименті електропровідність, теплопровідність, коефіцієнт Зеебека та показник термоелектричної добротності. Метод малочутливий до електричних та теплових контактних опорів. У роботі [152] показано, що підхід Ван дер Пау до електричної характеристики може бути узагальнений для характеристики теплових властивостей матеріалів. Проводити електричні та теплові вимірювання можна в одному експерименті [153-154]. Крім того, вимірювання за методом Ван дер Пау можуть бути поєднані в одному експерименті з безпосереднім вимірюванням ZT методом Хармана. Що дає можливість порівнювати результати обох методів на одному і тому ж зразку, в одних умовах експерименту. Всі вимірювання є чотиризондзвими, так що їх результат малочутливий до електричного та теплового опору контактів .

Використовуючи змінний і постійний струми та вимірюючи спад напруги в різних точках можна визначити термоелектричну добротність методом Хармана [155-158]

$$ZT = \frac{U_{DC} - U_{AC}}{U_{AC}} \quad (1.17)$$

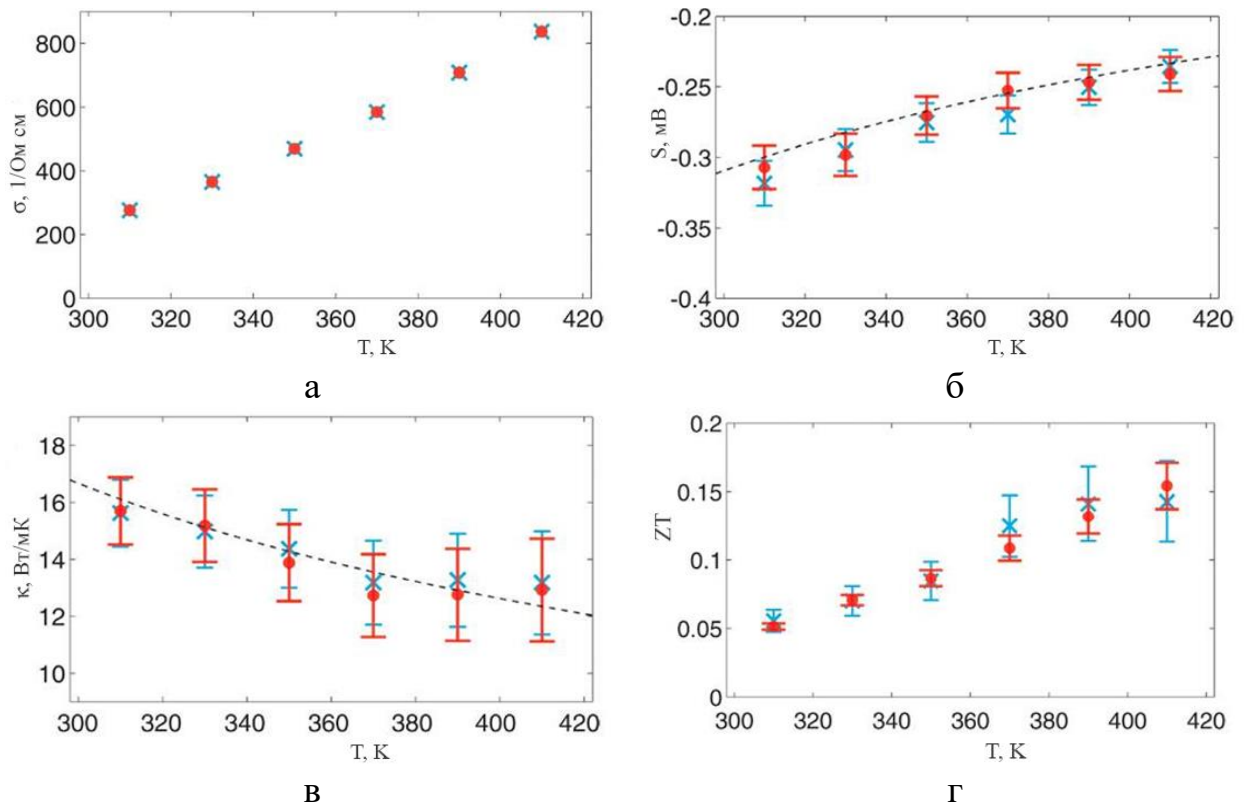


Рис. 1.13. Порівняння результатів отриманих різними методами для зразка InSb [157]: ● - позначають результати вимірювань модифікованим методом Ван дер Пав, × - результат контрольного вимірювання, виконаного методикою описаним в [158].

Зокрема в роботі [157] наведені результати порівняння вимірювання за даною методикою з іншими методами для плівки InSb (рис. 1.13), які досить добре узгоджуються між собою. Похибка не перевищувала 10%.

1.3. Методи імпедансної спектроскопії в дослідженні термоелектричних перетворювачів енергії

Представлені вище прямі та не прямі методи вимірювання дають багато інформації про термоелектричні властивості матеріалу, але не позбавлені недоліків та обмежень, і постійно ведеться пошук нових методів дослідження. Цьому також сприяє бурхливий розвиток електроніки і комп'ютерних наук. Поява нових мікросхем, мікроконтролерів, дає можливість розробляти компактні і ефективні вимірювальні засоби.

Авторами [159] описано нову методику вимірювання, яка використовує імпедансну спектроскопію для характеристики термоелектричних матеріалів та

пристроїв термоелектричного перетворення енергії. Описано дві конфігурації, одна на основі джерела синусоїдального сигналу, інша з використанням імпульсів струму. Вивчаючи частотну залежність імпедансу можна отримати додаткову інформацію, таку як теплопровідність і теплоємність. Термоелектричний модуль - це активний пристрій, який генерує температурний градієнт через модуль, коли через нього пропускати постійний струм, а коли наявний градієнт температури, виникає електрорушійна сила завдяки ефекту Зеебека. У стаціонарному стані ця напруга протистоїть прикладеному джерелу і дорівнює коефіцієнту Зеебека, помноженому на градієнт температури ΔT . Електричну поведінку модуля можна наближено представити схемою на рис. 1.14, яка показує електричний опір матеріалу R і джерело напруги, що відводиться ефекту Зеебека.

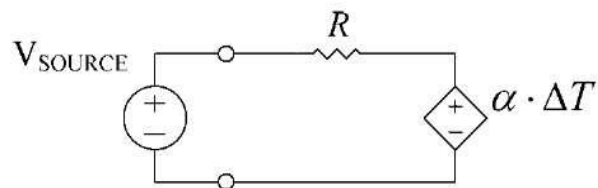


Рис. 1.14. Електрична схема, що описує стаціонарні електричні властивості термоелектричного модуля.

На даний час виділяють дві основні моделі опису частотної залежності імпедансу, одно портова модель і модель лінії електропередач RC.

Для вимірювання імпедансного спектру в роботі [159] використовували два синхронні блоки DSP. Один блок використовувався для подачі сигналу змінного струму та для вимірювання фази та величини струму через відомий еталонний резистор R_{sense} . Другий блок DSP вимірював фазу і величину напруги на термоелектричному матеріалі. Використовують невелику напругу змінного струму, щоб струм через термоелектричний матеріал не спричиняв його суттєвого нагрівання завдяки ефекту Джоуля.

Проведені дослідження електричних вимірювань постійного струму термоелектричних елементів з моделюванням у часовій області [160-162] та електричних вимірювань змінного струму з моделюванням в частотній області [163,164] з застосуванням аналізу за допомогою однопортової RC моделі яка описує дію змінного струму на термоелектричний модуль. Ця модель передбачає, що елементи теплового та електричного контуру модуля можуть бути усередненими величинами. Цей підхід забезпечує визначення загальної теплопровідності і теплоємності модуля, якщо відомий середній коефіцієнт Зеебека. Дана модель пропонує просту еквівалентну схему, яку можна проаналізувати за допомогою симулятора, наприклад PSPICE. Ця модель використовує величину та фазу електричного опору, що вимірюється блокуючими підсилювачами на входних клеммах модуля, та включає в себе встановлення параметрів загального електричного опору, теплопровідності, теплоємності та коефіцієнта Зеебека. Дані імпедансу модуля мають характеристику, подібну до схеми RC, показаної на рис. 1.15, де $Z(s)$ є однопортовим імпедансом схеми в s області (частотна область).

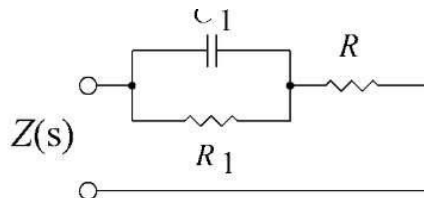


Рис. 1.15. RC схема для однопортового аналізу.

Рівняння опору електричного кола, показаного на рис. 1.15, наведено в (1.12) - (1.13) де $s = j\omega$ і $\omega = 2\pi f$, а z і p представляють собою нулі і полюси функції частоти відповідно:

$$Z(s) = \frac{R(s + \omega_z)}{s + \omega_p}, \quad (1.18)$$

$$|Z(\omega)| = \frac{\omega_z}{\omega_p} R \left[1 + (\omega / \omega_z)^2 \right]^{1/2} \left[1 + (\omega / \omega_p)^2 \right]^{-1/2}, \quad (1.19)$$

$$Z_{\text{phase}}(\omega) = \tan^{-1}(\omega / \omega_z) + \tan^{-1}(-\omega / \omega_p). \quad (1.20)$$

Звідки можна отримати R_1 і C_1 , як описано в [159]

$$C_1 = 1 / (R(\omega_z - \omega_p)) \quad (1.21)$$

$$R_1 = R(\omega_z - \omega_p) / \omega_p \quad (1.22)$$

Тут R представляє внутрішній електричний опір термоелектричного модуля, R_1 і C_1 відображають теплові характеристики термоелектричного модуля (рис. 1.22). Також можна показати, що, використовуючи лише полюси і нулі імпедансу, можна визначити термоелектричну добротність модуля як $ZT = \omega_z / \omega_p - 1$.

Тепловий опір (Z_{thermal}) може бути представлений рівнянням (1.23), де Q - тепловий потік, а T_{amb} - температура навколишнього середовища,

$$Z_{\text{thermal}} = \frac{\Delta T}{Q} = \frac{T_H - T_C}{\alpha i_{\text{in}} T_K} = \left(sC_{\text{thermal}} + \frac{1}{R_{\text{thermal}}} \right)^{-1} \quad (1.23)$$

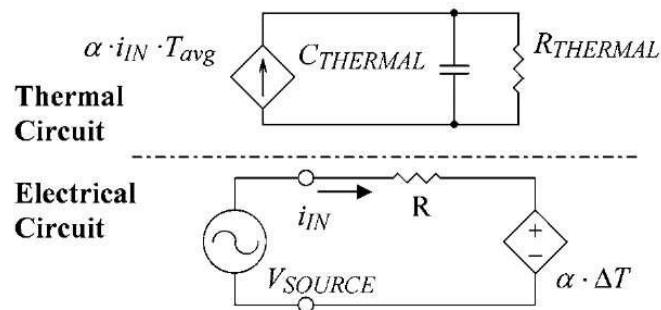


Рис. 1.16. Теплова та електрична модель термоелектричного модуля. [159].

Спрощення рівняння (1.23) описується тепловий контур із C_{thermal} паралельно R_{thermal} . Ці теплові компоненти пов'язані з електричними R_1 та C_1 рівняннями [159]:

$$C_{\text{thermal}} = \alpha^2 T_K C_1, \quad (1.24)$$

$$R_{\text{thermal}} = R_1 / (\alpha^2 T_K). \quad (1.25)$$

C_{thermal} і R_{thermal} пов'язані з коефіцієнтом Зеебека, а отже коефіцієнт Зеебека повинен бути відомий. Звідси можна розрахувати теплоємність та теплопровідність модуля.

Другий підхід до моделювання термоелемента використовує теорію для врахування змін по довжині зразка, що поширюються у вигляді теплової хвилі. Цей підхід схожий на використання теорії ліній електропередач з електричними проводами, достатньо довгими для поширення електричної хвилі. Аналогічний метод був описаний в [165].

Ця модель, є більш складною, ніж попередня, але може дати більш реалістичний і детальний опис теплової та електричної поведінки модуля. Тут окремі компоненти модуля можуть бути відокремлені як послідовно пов'язані імпеданси. Модель також може дати уявлення про ефекти термічного заземлення однієї сторони модуля.

Модель лінії електропередачі застосовується для теплових динамічних досліджень [165], де електричне коло використовується для опису поширення тепла, причому тепловий потік моделюється як електричний струм, а температура моделюється як напруга. Завдяки ефекту Пельтьє змінне джерело теплового потоку моделюється як джерело електричного струму.

Знаючи розміри та теплові властивості кераміки та нікелевих контактів використовувані в термоелектричному модулі TE, було зроблено підгонку за допомогою програмного забезпечення LABVIEW, результатами розрахунків показано на рис. 1.17. Для готового термоелектричного модуля обидві моделі добре узгоджується з експериментальними даними (рис. 1.17, а). Але, для зразка якій містить тільки одну вітку n- та p-типу модель теплової лінії забезпечує набагато краще співпадаіння з експериментом (рис. 1.17, а).

Зміна частоти корисна для швидких вимірювань ZT. Якщо вимірювання проводити на частоті максимального фазового кута, час, необхідний для вимірювання ZT, може бути значно скорочений.

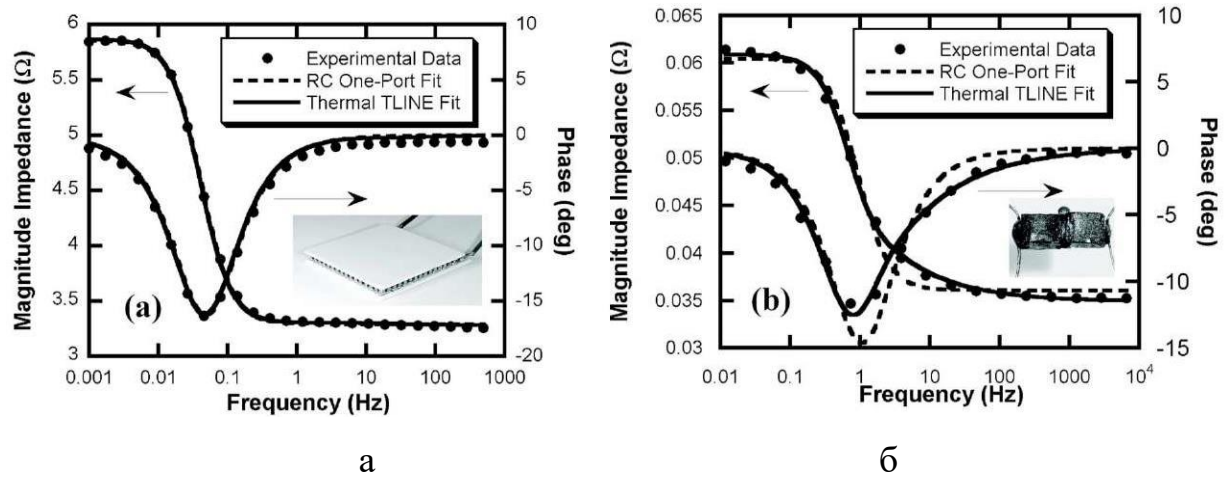


Рис. 1.17. Частотна залежність величини та фази імпедансу комерційного термоелектричного модуля, на основі Bi_2Te_3 (а), модуля що складається лише з однієї n- p- вітки на основі Bi_2Te_3 (б) [159].

Температурна залежність безрозмірного показника добротності ZT П-подібного термоелектричного модуля методом імпедансної спектроскопії оцінювали також автори роботи [166, 167] використовуючи лише електрометричні вимірювання імпедансу від частоти без будь-яких теплових вимірювань. Вимірювання проводили на частотах від 5 мГц до 10 кГц з точним регулюванням температури. З аналізу визначали омичний опір, імпеданс внаслідок ефекту Пельтьє та характерну частоту при 300 К. Термоелектрична добротність ZT виражається як [166]:

$$zT = \frac{R_{TE}}{R_{ohm}} = \frac{R_{TE} + R_{ohm}}{R_{ohm}} - 1 = \frac{\text{Re}[Z_m(0)]}{\text{Re}[Z_m(\infty)]} - 1 \quad (1.20)$$

Що дає можливість оцінити ZT модуля безпосередньо використовуючи $Z_m(0)$ і $Z_m(\infty)$ лише з електричних вимірювань. На рис. 1.18 показані отримані дані для модуля на основі Bi_2Te_3

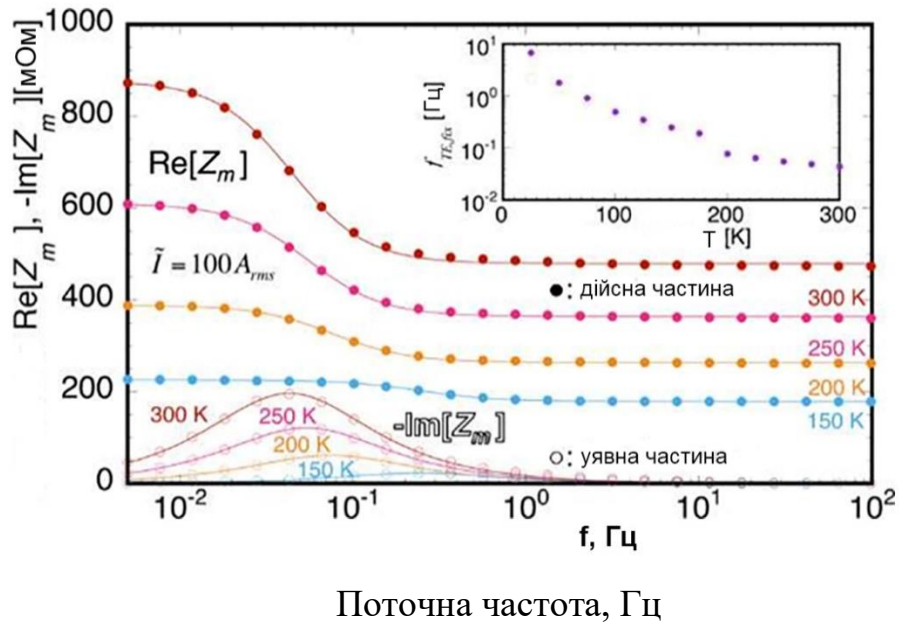


Рис. 1.18. Температурна залежність реальної ($\text{Re}[Z_m]$) та уявної ($-\text{Im}[Z_m]$) частин імпедансу від 150 до 300 К для фіксованого стану. На вкладі показано температурну залежність характерної частоти нагрівання f_{TE} , урахуванням реальної та уявної частин імпедансу [166].

В результаті вдалося правильно оцінити ZT ($\sim 0,839$), без проведення теплових вимірювань.

Різні моделі розшифрування імпедансних спектрів та ефективність даного методу на прикладі класичних термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 показана в роботах [168]. Приведений аналіз забезпечує необхідні еквівалентні схеми для інтерпретації вимірювань імпедансу. Використовуючи цей підхід можуть бути визначені основні термоелектричні параметри та теплові властивості зокрема коефіцієнт Зеебека, електричний опір, теплопровідність, термоелектрична добротність (ZT), питома теплоємність та теплопровідність без необхідності вимірювання перепадів температури.

У роботі [169] автори досліджували тепловий транспорт об'ємних термоелектричних елементів та модулів на повітрі за допомогою термографічного безконтактного методу з використанням інфрачервоної камери. Отримана безрозмірна термоелектрична добротність становила 0,82 у вакуумі та

0,70 у повітрі. Деяка відмінність в результатах виникла за рахунок втрати тепла через конвекцію повітря, зате такий підхід значно спростив проведення експерименту.

Автори [170] зробили спробу значно підвищити точність вимірювання термоелектричних параметрів враховуючи паразитні ефекти. За основу було взято модифікований метод Хармана [171–174], перевага якого в підтриманні сталої температури нагріву за рахунок ефекту Джоуля на протязі всього часу вимірювання. Автори провели велику роботу по вивченню поправок щоб значно підвищити точність вимірювання термоелектричної добротності. Були розглянуті похибки викликані тепловими втратами [175-176], а також вплив паразитних електричних і теплових опорів. Навіть було реалізовано Z-метр на основі даного методу [177]. Співвідношення між температурною характеристикою і тепловим потоком Пельтьє можна інтерпретувати як тепловий імпеданс [178].

Імпедансні методи потребують вимірювання фази сигналу з високою точністю, особливо це важливо для малих частот значно менше 1 Гц. Використання прецизійного кварцового генератора в низькочастотному синтезаторі синусоїдального сигналу та вимірюванні часових затримок як на фронті так і на спаді сигналу. А фактичну різницю фаз визначають усередненням. Спотворення у вихідний сигнал також вносить Джоулевий нагрів. Велику увагу потрібно приділяти щоб вклад шумів був досить малий, тому що усереднення за багатьма вимірами для зменшення шуму малоефективне через надзвичайно великі затрати часу на таких низьких частотах. Оскільки внесок шуму, є зворотною величиною амплітудного відношення сигнал/шум, то потрібно забезпечити його на рівні не менше 60 дБ, щоб могли визначати фазу з точністю 1 мрад [169]. Це вимагає мінімум 10 біт на цифровий синтезатор синусоїдального сигналу і відповідно застосування малOSHумлячої аналогової електроніки і схемотехніки.

Також важливою є оцінка експлуатаційних характеристик готових термоелектричних модулів висуваються досить велику вимоги щодо їх

надійності та довговічності експлуатації. При серійному виробництві, а також, на етапі виготовлення лабораторних зразків термоелектричних модулів необхідно мати швидкі та ефективні засоби контролю якості. Серед найчастіше використовуваних це вимірювання величини і змін внутрішнього електричного опору термоелектричного модуля під час випробувань і в процесі експлуатації. Але не всі негативні зміни фіксуються по зміні внутрішнього опору. В якості другого параметру якій використовується для діагностики контролюють термоелектричну добротність модуля, яку найчастіше вимірюють методом Харман. Проте добротність термоелектричного модуля не завжди дозволяє виявляти усі відхилення якості термоелектричного модуля, а також діагностувати їх причини. Оскільки, що принцип дії термоелектричних модулів заснований на трьох складових, а саме: термоелектричному ефекті Пельтьє, електричних і теплових явищах переносу. Для контролю якості термоелектричних модулів використовувати комплекс, як мінімум, трьох параметрів, що характеризують механізм кожного з цих явищ [179]. Внутрішній опір модуля дозволяє характеризувати електричні властивості матеріалів, на основі яких він зібраний, а також якість електричних контактів. Термоелектрична добротність дозволяє характеризувати ефективність роботи модуля, теплові і електричні явища переносу в їх взаємодію. Стала часу τ термоелектричного модуля дозволяє характеризувати теплофізичні параметри, зокрема, якість теплопровідного каналу і теплопереходов, що забезпечують проходження теплового потоку в термоелектричному модулі. Тому виникає необхідність розробки приладу який би вимірював всі три параметри і програмного забезпечення, яке б проводило їх автоматизований аналіз та дозволяло автоматично відбракувати неякісні модулі.

1.4. Аналіз існуючих засобів щодо їх застосування для термоелектричних досліджень

Процес вимірювання провідності, коефіцієнта Холла, магніторезистивного ефекту та комплексу термоелектричних параметрів у напівпровідниках

пов'язаний з великою кількістю одноманітних операцій та необхідністю опрацювання великої кількості даних тому з розвитком техніки та електроніки постійно відбувається автоматизація цих трудомістких процесів [114]. Спочатку для простих операцій, як то регулювання і стабілізація температури, і до сучасних вимірювальних комплексів. Серед перших робіт які описують схемотехніку і алгоритми інформаційно-вимірювальної системи слід відзначити [180]. Більш досконалі інформаційно-вимірювальні системи на основі промислової апаратури описані в [181,182].

Якщо проводити аналіз готових комерційних рішень то на даний час готові вимірювальні комплекси випускають ряд компаній що займаються лабораторним обладнанням. Зокрема слід відзначити промислову систему вимірювання ефекту Холла MeasureReady™ M91 FastHall™ та повнорозмірні прецизійні установки Холла 8400 серії компанії Lake Shore. Система призначена для вимірювання ефекту Холла і характеристики фізичних властивостей напівпровідникових матеріалів, багатошарових магнітних плівок, магнітних напівпровідників, надпровідників.

Як бачимо для вимірювання ефекту Холла існує ряд хоч і достатньо дорогих, але точних і ефективних сучасних засобів. Щодо термоелектричних ефектів то апарат для вимірювання коефіцієнта Зеєбека дроту, тонкої плівки та сипучих матеріалів у широкому температурному діапазоні (80 - 650 К) представлений у роботі [183], де зроблена спроба зменшення складності технічного проектування зразків, яка завжди виникає тому що зразки мають різну геометричну форму. Конструкція зразкотримача з датчиками охоплює вимірювання різних форм зразків (дроти, тонкі плівки та гранули), а також різних діапазонів опору (метали, напівпровідники та ізолятори). Він підходить для характеристики різних розмірів зразків (3-12 мм).

В останні роки різні проблеми проектування приладів розглядають автори [184] та аналізу даних автори [185]. Які показали що характеристика коефіцієнта Зеєбека в широкому діапазоні температур, включаючи низькотемпературний і

високотемпературний діапазон в одній вимірювальній системі, все ще залишається великою проблемою.

Вимірювання коефіцієнта Зеєбека в основному проводиться за умови коли температура холодного спаю підтримується постійною, а температура гарячого змінюється. Вимірювання таким чином напруга Зеєбека може бути побудована як функція температури гарячого спаю. Перевагою цього способу є те, що велика термо-ЕРС генерується завдяки великому градієнту температури по зразку, що мінімізує помилки через будь-які помилкові коливання [186]. Обмеження цієї методики полягають у складності конструкції у підтримці фіксованої температури холодного спаю.

Другим варіантом є диференціальний метод, якій широко використовується, при чому коефіцієнт Зеєбека обчислюється за простою формулою:

$$S_s = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + S_w$$

Тут S_s , S_w - абсолютні коефіцієнти Зеєбека зразка та дроту, ΔV , ΔT – вимірювана напруга і різниця температур відповідно. Цей метод не вимагає конкретних заходів щодо охолодження і може використовуватися для всіх матеріалів [187-191].

Структурна схема приладу складається з цифрового мультиметра з 10-канальною картою для одночасного вимірювання різних сигналів. Двоканальне джерело використовується для живлення основних та допоміжних нагрівачів. Обидва інструменти через інтерфейс GPIB зв'язані з комп'ютером за допомогою програмного забезпечення LabVIEW. Електрометр використовується тоді також коли досліджуваний зразок дуже високого опору. Високий вхідний опір електрометра запобігає шунтуванню зразка та дозволяє точно вимірювати термо-ЕРС. Датчик температури (PT-1000) встановлений близько до місця з'єднання вільного кінця термопар для компенсації холодного спаю.

Цікаву установку TEGPAS для тестування термоелектричних генераторів розробили в Туреччині (Університет Газі) [192]. Авторами було запропоновану

нову систему випробування та контролю якості термоелектричних генераторів з застосуванням програмованого логічного контролера. Під час виробництва електричної енергії з термоелектричного генератора система миттєво вимірює температури поверхонь термоелектричного генератора, значення напруги отриманої на виході термоелектричного генератора. Усі ці дані постійно контролюються з комп'ютера та реєструються за допомогою програми збору даних [192-194].

Експериментальна установка наведена на рис. 1.19 складається з системи кріплення досліджуваного зразка, системи забезпечення циркуляції гарячої та холодної води, системи керування електричними нагрівниками, блоку навантажувальних резисторів, система SCADA з PLC, датчиків та ліній зв'язку.

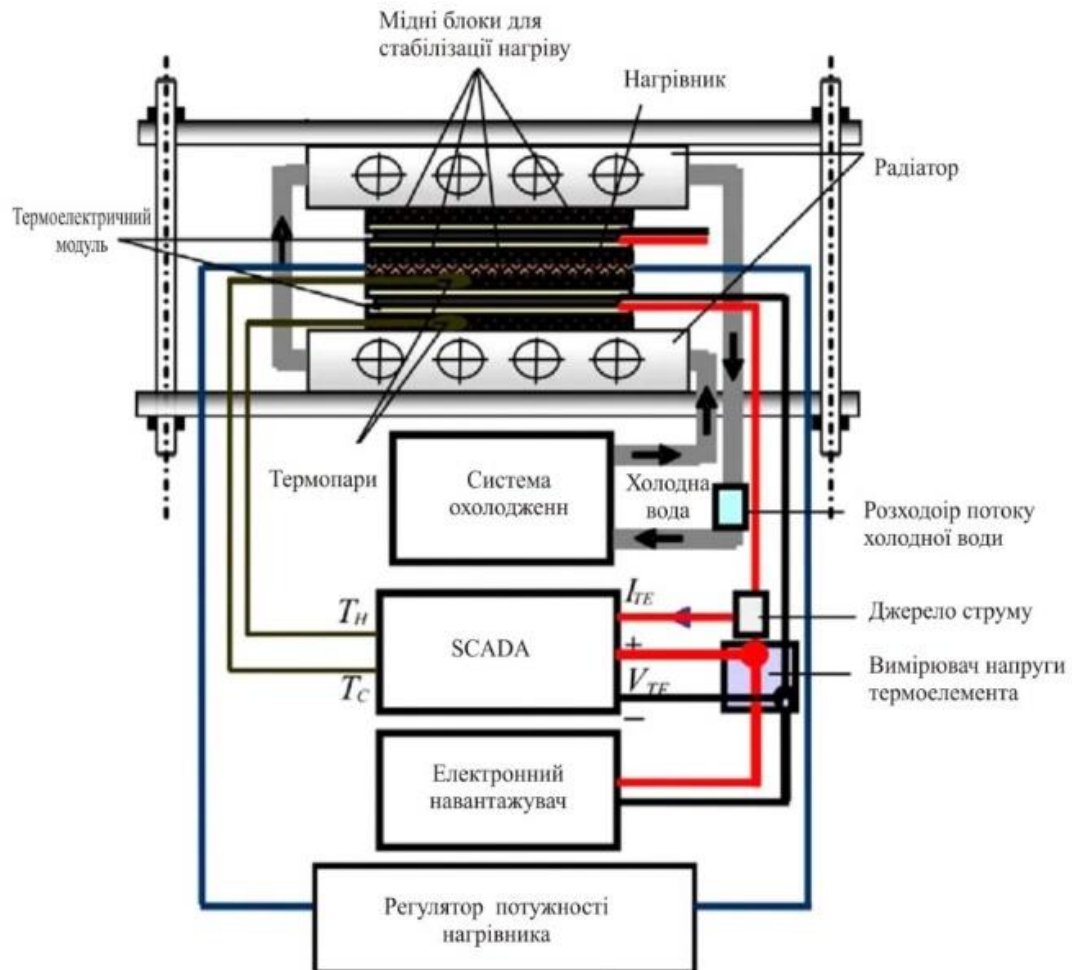


Рис. 1.19. Структурна схема системи ТЕГ експериментальної установки.

[192]

Термопарі Т-типу використовувались для вимірювання температур гарячих та холодних поверхонь. Максимальні значення температурного зондування датчиків температури Т-типу можуть бути до 350 °С. В якості навантажувального резистора використовується реостат потужністю 300 Вт.

Для моніторингу та реєстрації даних, отриманих з термоелектрогенератора, створено систему збору та випробування даних TEG-DA-TS, яка складається складалася з ПЛК, модуль розширення для термопар, вимірювачів напруги, струму, інтерфейсу зв'язку PLC-PC та комп'ютера.

Аналогові температурні сигнали були перетворені та оброблені в цифрові сигнали за допомогою EM231. Для вимірювання струму та напруги використовувались WAS2 CMA 5/10A та MCR-VDC-UI-B-DC Phoenix Contact, що забезпечило діапазон до 10 А та 550 В постійного струму. Програма PLC написана програмою MicroWin. Вхідними даними PLC є гарячі холодні теплові потоки, температура гарячої та холодної поверхні, температура навколишнього середовища, температура води, що надходить, вихідний струм і вихідна напруга термоелектрогенератора. Дані з ПЛК передаються програмі SCADA на комп'ютері. Струм, напруга, потужність, температури, різниці температур, швидкості холодно-холодного потоку та величини різниці потоків реєструються кожну секунди та відображаються на графіках для зручного аналізу. Авторами за допомогою даної системи були досліджені генератори марки Altec-GM-1 визначено значення максимальної потужності P_{max} та ефективності. При порівнянні з табличними даними відносна похибка для максимальної потужності становила близько 4%, а значення ефективності було нижче на 3%.

Якщо для дослідження термоелектричних властивостей масивних матеріалів і термоелектричних модулів деякі засоби наявні, то для дослідження тонкоплівкових матеріалів актуальною є підвищення точності та універсальності вимірювальних засобів.

1.5. Фотоелектричні властивості тонкоплівкових перетворювачів енергії другого покоління

Фотоелектричні перетворювачі на основі кремнію все ще займають лідируючі позиції на ринку сонячних панелей, але їх виробництво є достатньо дорогим та енергоємним. Тонкоплівкові сонячні елементи другого покоління, зокрема на основі CdTe та селеніду міді-індію-галію характеризуються значно нижчою вартістю виробництва та набагато меншою витратою матеріалів при їх виготовленні. Тонкі плівки є достатньо легкими та можуть виготовлятися як на гнучких так і на жорстких підкладках [195]. Сучасні дослідження показують хорошу ефективність лабораторних зразків близько 22% для фотоелектричних перетворювачів CdTe [196], а частка CdTe на ринку готових фотоелементів становить близько 5% [197].

Телурид кадмію забезпечує достатньо високий рівень поглинання видимого світла, його ширина забороненої зони складає $\sim 1,45\text{eV}$, а сполуки на основі телуриду кадмію є хімічно стабільними. Фотоелектричні перетворювачі на основі CdTe зазвичай складаються з гетеропереходів в якому CdTe є шаром поглинача р-типу, а CdS віконним шаром n-типу [198]. В залежності від послідовності шарів в напівпровідниковій структурі розрізняються декілька конфігурацій, одну з яких зображено на рис. 1.20.

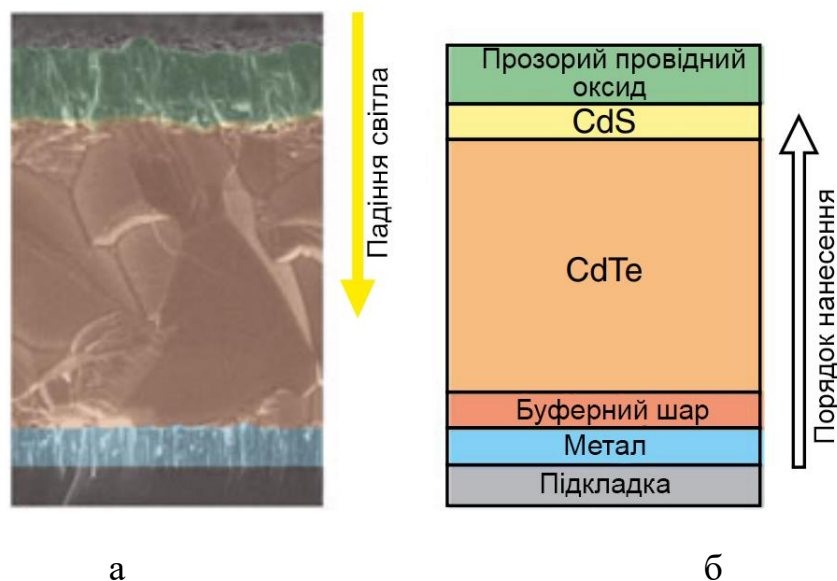


Рис. 1.20. Структура сонячного елемента CdTe в підкладці. [199].

У якості матеріалу підкладки часто вибирають скло, але скло має свої недоліки, зокрема крихкість, висока маса, які можна усунути застосовуючи гнучкі підкладки, наприклад тонку металеву фольгу або полімерні матеріали [200-201]. Шар прозорого провідного оксид відноситься до основних компонентів напівпровідникової структури фотоелектричного перетворювача та використовується в якості контакту, який забезпечує потрапляння світла до активного фотопоглинаючого шару і повинен володіти низьким електричним опором і високою прозорістю [202]. Для елементів на основі CdTe може використовуватися $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, Cd_2SnO_4 . Матеріалами які використовуються для зворотного контакту найчастіше є Cu/Au , Ni-P , Sb_2Te_3 , ZnTe [203].

Високий коефіцієнт оптичного поглинання CdTe, що складає близько 99% падаючого сонячного світла при товщині плівки близько 2 мкм, робить тонкі плівки CdTe хорошим оптичним матеріалом і відкриває широкі перспективи використовуються в різних галузях електроніки, зокрема сонячні елементи, детектори гама-випромінювання, інфрачервоні сенсори, фотодетектори. [204, 205]. Теоретична ефективність перетворення енергії полікристалічних тонкопліткових структур на основі CdTe висока (29%), а максимальна досягнута ефективність перетворення становить 20,4% [206, 207].

У роботі [208] досліджували фотоелектричні властивості полікристалічних плівок CdTe отриманих при різних температурах осадження (423-573 K). Показано, що середній розмір кристалітів у плівках збільшується зі збільшенням температури підкладки. Температурні залежності питомої електропровідності при різній освітленості наведено на рис. 1.21.

Показано що експериментальні дані електропровідності при низьких температурах (< 155 K) добре описуються квантово-механічною моделлю тунелювання носіїв заряду через зерномежові бар'єри. Відносно велика провідність в області вищих температур (> 155 K) пояснюється моделлю термоелектронної емісії носіїв заряду через потенціальний бар'єр межі зерен. У полікристалічних напівпровідникових плівках межі зерен часто стають

домінуючими факторами в керуванні електрооптичними властивостями тонких плівок. Таким чином, плівки CdTe з великим розміром зерен і, як наслідок, меншим впливом меж зерен є найбільш придатними для застосування фотоелектричних перетворювачах енергії.

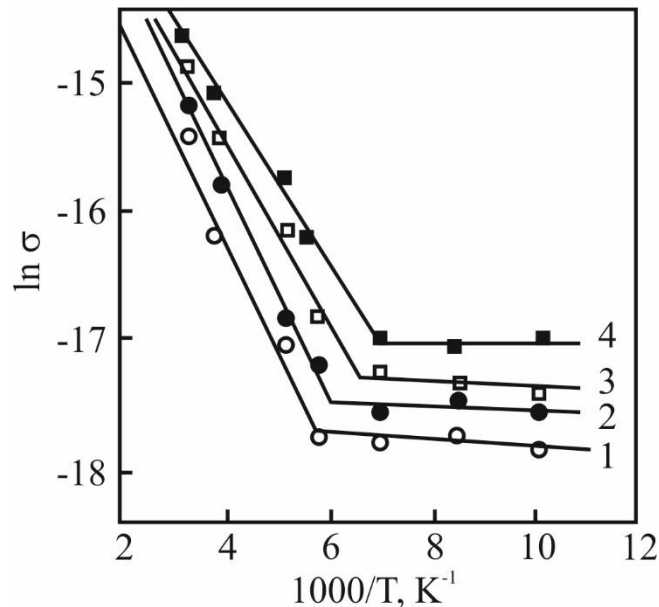


Рис. 1.21. Зміна питомої електропровідності від оберненої температури при різних рівнях освітлення (крива 1 без освітлення, крива 2 $\phi=42$, крива 3 $\phi = 75$, крива 4 $\phi = 100 \text{ mW cm}^{-2}$) для плівки CdTe товщиною 2 мкм.

В останні роки прогрес в області досліджень фотоелектричних перетворювачів на основі CdTe є суттєвим [209]. Умови та методи отримання є дуже важливими для виготовлення тонких плівок CdTe високої ефективності перетворення енергії [210].

При розробці та виготовленні сонячних елементів та фотоприймачів потрібно проводити комплексне дослідження їх параметрів, основними з яких є спектральна характеристика чутливості, матеріалу, фотопровідність.

Для вимірювання фотопровідності розроблено велика кількість методик та засобів їх реалізації [211-213]. Основними на даний момент є методи коли джерело випромінювання створює оптичний потік з безперервним спектром на вході монохроматора, монохроматор виділяє необхідний вузький спектральний

діапазон випромінювання, який направляється на фотоприймач. Оскільки в більшості випадків спектральна потужність випромінювання на виході монохроматора не відома то як опорний використовується приймач з відомою відносною спектральною характеристикою.

Як джерело випромінювання в переважній більшості випадків використовувався лампи розжарювання або глобар. Для вимірювання сигналу використовують малощумні підсилювачі напруги та фільтри завад. В подальшому сигнал оцифровується аналого-цифровим перетворювачем (АЦП).

При дослідження готових фотоелектричних модулів необхідно знати ряд параметрів: струм короткого замикання, напруга холостого ходу, коефіцієнт корисної дії та ін [214-215]. Доступні на ринку засоби в основному розраховані на класичні сонячні елементи на основі кремнію, проте зараз все більшого поширення набувають тонко плівкові сонячні елементи, зокрема, на основі телуриду кадмію. Ведуться постійні пошуки шляхів підвищення коефіцієнта корисної дії перетворювачів сонячної енергії в електричну [195]. Типові значення питомого опору даних матеріалі складає 10^6 - 10^7 Ом м, і дослідження електричних параметрів таких зразків потребує прецензійної та дороговартісної електрометричної техніки та є достатньо трудомістким. Проблема дослідження електричних та фотоелектричних параметрів напівпровідників на основі телуриду кадмію досі залишається актуальною.

1.6. Формулювання науково-прикладної проблеми та завдань дисертаційного дослідження

З проведеного огляду літературних джерел та аналізу сучасного стану розвитку термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів на основі напівпровідникових структур, а також існуючих методів та засобів їх дослідження можна зробити такі узагальнення.

Перспективними для практичного використання є мікроперетворювачі енергії на основі тонкоплівкового і наноструктурованого напівпровідникового матеріалу. Для побудови високоефективних термоелектричних та

фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних систем на їх основі потрібні додаткові дослідження залежності властивостей матеріалів від їх хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання.

Вимірювання та подальша обробка експериментальних результатів при дослідженні термоелектричних та фотоелектричних властивостей напівпровідникових структур є досить трудомісткі, а існуючі засоби автоматизації таких досліджень розроблені під конкретний вид та конфігурацію зразка. Також при дослідженні термоелектричних матеріалів існує низка факторів та фізичних явищ, які суттєво впливають на похибку отриманих результатів, а також ускладнюють процес подальшого опрацювання сигналів. Зокрема низькій рівень холлівської напруги на фоні значного впливу паразитних ефектів, необхідність вимірювання теплових потоків. Тому актуальним є адаптація існуючих методик для можливості розробки модульної вимірювальної системи для комплексного дослідження термоелектричних властивостей на одному зразку, з максимальною універсальністю та гнучкістю щодо типу та конфігурації зразка.

Враховуючи актуальність і потребу проведення досліджень властивостей матеріалів для побудови високоефективних термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів енергії сформульовано мету роботи: розроблення термоелектричних та фотоелектричних твердотільних перетворювачів та сенсорних елементів, що володіють підвищеними параметрами ефективності на основі модифікованих структур телуридів та встановлення закономірностей зміни їх характеристик для різних робочих температур експлуатації виготовлених пристроїв.

Досягнення поставленої в роботі мети пов'язане із вирішенням низки завдань, основними із яких є: проаналізувати переваги та недоліки існуючих методів вимірювання, адаптувати існуючі методи та розробити ефективні засоби з можливістю дослідження всіх термоелектричних параметрів на одному зразку типової конфігурації; встановити залежності термоелектричних параметрів напівпровідникових структур від їх хімічного складу та технологічних факторів

отримання, отримати високоефективні термоелектричні матеріали, експериментально дослідити їх електрофізичні властивості; на основі отриманих матеріалів створити високочутливі температурні і фотодіодні сенсорні елементи, та розробити мікросистеми для їх практичного застосування.

1.7. Висновки до розділу 1

Проведено огляд та аналіз літературних джерел за тематикою дисертації, зокрема, з питань властивостей термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів на основі напівпровідникових структур, а також існуючих методів та засобів їх дослідження.

Показано, що сполуки на основі плумбум та станум телуриду є середньотемпературним термоелектричним матеріалом, з робочою температурою 500-850 К. Коефіцієнт Зеєбека S зменшується зі збільшенням концентрації носіїв заряду, водночас електропровідність при цьому зростає. Тому залежність добутку $S^2\sigma$ має максимум, який досягається при концентраціях близьких до $\sim 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Надійним методом контролю концентрації електронів у напівпровіднику є легування. Зокрема легування індієм створює резонансний рівень у зоні провідності в широкому діапазоні температур, та призводить до покращення термоелектричних характеристики.

Варто відзначити GeTe як високоефективний екологічний термоелектричний матеріал який характеризується високою механічною міцністю. Проте вдосконалення термоелектричної ефективності ZT є серйозною проблемою для напівпровідників на основі GeTe . Тим не менш, коефіцієнт термоелектричної потужності можна значно підвищити легуванням створюючи вироджені стани, або резонансні рівні енергії, близькі до рівня Фермі, та зниженням теплопровідності, яке досягають шляхом введення точкових дефектів, нановключень чи міжзеренних меж.

Ще одною науковою проблемою термоелектрики є розробка ефективних плівкових термоелектричних модулів для мініатюрних автономних генераторів. У цьому аспекті низькорозмірні тонкоплівкові термоелектричні матеріали мають

значно вищі показники коефіцієнта Зеєбека, ніж їхні об'ємні аналоги. Однак електропровідність тонкоплівкових генераторів знижується через розсіювання на границях зерен. Таким чином, одним із завдань є виготовлення плівок з вищою електропровідністю та нижчою теплопровідністю, що забезпечує високий ZT для ефективного виробництва електроенергії, достатнього для розробки плівкового ТЕГ для мобільних медичних пристроїв, безпровідних сенсорних системах та ін.

Телурид свинцю є перспективним для детекторів інфрачервоного випромінювання з високою чутливістю, швидкодією, малими розмірами. Тверді розчини на основі телурид свинцю при відповідному охолодженні мають високу спектральну чутливість в діапазоні 8-14 мкм для виготовлення фотоприймачів.

Тонкі плівки кадмій телуриду є базовими шарами у фотоелектричних перетворювачах енергії другого покоління. Товщина шару CdTe всього у декілька мікрометрів є достатньою для практично повного поглинання фотонів з енергією $h\nu > E_g$. Показано, що електричні параметри полікристалічних плівок суттєво залежать від структури, наявності дефектів, зокрема міжзеренних меж. Визначені шляхи підвищення їх ефективності, зокрема шляхом оптимізації хімічного складу, та модифікації структури поверхні.

Проведений аналіз показав, що необхідно адаптувати неруйнівні методи вимірювання для отримання всіх термоелектричних властивостей на одному зразку типової конфігурації та розробити автоматизовані засоби швидкої діагностики термоелектричних перетворювачів без виконання прямих вимірювань теплових потоків, які є основною причиною зниження точності та високої трудомісткості процесу.

Сформульовано проблему та визначено основні завдання дисертаційного дослідження, щодо розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів енергії.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКОПЛІВКОВИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР

Деталізовано технологічні аспекти отримання та методи дослідження напівпровідникових структур. Розглянуто особливості і методологію дослідження гальваномагнітних та термоелектричних параметрів напівпровідникових структур, розроблено концепцію, структурну схему, модулі та підсистеми вимірювальної системи яка реалізує як процес вимірювання, так і попередню обробку експериментальних даних. Показано що область застосування розробленої системи не обмежується тільки дослідженням термоелектричних матеріалів, а завдяки розробленому тестовому елементу – холлотрону, дає можливість вимірювати концентрацію та рухливість носіїв заряду в технологічному циклі формування напівпровідникових структур на основі GaAs та проводити електрофізичне діагностування їх надійності.

Окремо розглянуто проблеми дослідження електричних властивостей високоімпедансних тонкоплівкових структур, зокрема на основі телуриду кадмію які мають широке застосування у тонкоплівкових перетворювачах сонячної енергії в електричну.

Проведено аналіз та мінімізацію похибок вимірювання.

2.1. Спосіб отримання тонких плівок на основі сполук телуридів та методи дослідження їх властивостей

Тонкі плівки отримували з наперед синтезованого матеріалу. Синтез напівпровідникових матеріалів проводили методом сплавлення компонентів у вакуумі, в ампулах з кварцового скла. Перед завантаженням матеріалу ампули піддавали травленню в суміші азотної та соляної кислот (3:1) з подальшим промиванням дистильованою водою та висушуванням. Як вихідні матеріали використовували речовини виробництва Alfa Aesar чистотою 99,999 %. Зважування вихідних компонентів проводили на аналітичних цифрових вагах

ANG100 (Axis, Польща). Завантаження матеріалів здійснювали, починаючи з більш легких компонентів. Ампули відкачували до тиску 10^{-4} Па з застосуванням вакуумного поста Ні Cube Eco (Pfeiffer Vacuum, Австрія). Синтез проводили у муфельній печі Naberzerm (Німеччина), яка дає можливість проводити всі процедури нагріву-охолодження в автоматизованому режимі. Основні параметри синтезу: нагрів до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ з подальшою витримкою 1 год, нагрів до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ з витримкою 3 год, наступний нагрів до $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ з витримкою 1 год, охолодження в печі до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витягування на повітря.

Низькі температури плавлення та незначний розклад при випаровуванні напівпровідникових сполук телуридів сприяє успішному розвитку термічних вакуумних методів отримання тонких плівок [216-218].

В основному тонкоплівкові структури отримували методом відкритого випаровування у вакуумі на універсальних вакуумних постах ВУП-4 та ВУП-5.

Для отримання серії парофазних конденсатів у єдиному технологічному циклі за різних технологічних факторів, зокрема, різних товщин $h=(0,1-5)$ мкм при однаковій температурі осадження $T_0 = (300-570)$ К, а також однакової товщини при різних температурах осадження застосовано карусельну систему вакуумних нагрівників з п'яти мідних мініпічок [219]. Система мініпічок встановлена на поворотному кронштейні (рис. 2.1). Температура контролювалася термопарами та підтримувалася за допомогою терморегулятора.

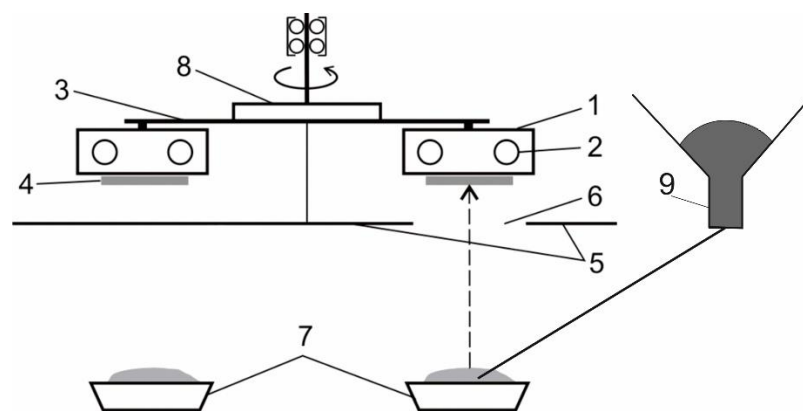


Рис.2.1. Схематичне зображення пристрою для отримання парофазних тонкоплівкових структур.

У класичному методі випарник 7 завантажують наважкою із досліджуваної речовини, але для рівномірного випаровування реалізована можливість неперервної подачі речовини за допомогою вібробункера 9 (метод флеш випаровування). Наперед заготовлені підкладки 4 (наприклад поліамід, свіжі сколи слюди, ситал) закладають у пічки 1. При закритій заслінці 5 нагрівають підкладки до заданих температур нагрівниками 1, також нагрівають випарник із наважкою. Карусельним механізмом підводять одну із пічок з підкладкою під отвір 6 у заслінці над випарником та проводять осадження пари на підкладку протягом заданого часу для отримання конденсату необхідної товщини. В подальшому в систему було добавлено можливість контролю товщини плівки в процесі напилення кварцовим методом. Потім перекривають заслінку. Процес повторюють для кожної пічки з підкладкою.

Для отримання двошарових тонкоплівкових структур при перекритій заслінці нагрівають другий випарник, повернувши заслінку отвором навпроти другого випарника повторюють процес напилення.

2.2. Дослідження структури та морфології поверхні тонких напівпровідникових плівок

Фазовий склад отриманих плівок досліджували методами X-променевої дифрактометрії на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-2 та STOE STADI P (компанії „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гіньє, методом на проходження ($\text{CuK}\alpha 1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування з кроком $0,015 \cdot 2\theta$; крок детектора $0,480 \cdot 2\theta$, при кімнатній температурі, $U = 40 \text{ кВ}$, $J = 35 \text{ мА}$). Обробку експериментальних даних, ідентифікацію фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою програм STOE WinXPOW [220] та PowderCell [221].

Структуру та морфологію поверхонь отриманих тонких плівок досліджували на атомно-силовому мікроскопі (АСМ), Nanoscope III Dimension

3000 (Digital Instruments, США) у режимі періодичного контакту. Дослідження проводили у центральній зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм. Принцип роботи АСМ ґрунтується на вимірюванні сил взаємодії між атомами поверхні та вістрям зонду. Величина міжатомних сил, які виникають між атомами досліджуваної ділянки “шорсткої” поверхні та вістрям зонду, призводить до вигину платформи кронштейна величина якого пропорційна силі взаємодії. Відповідно величину вигину, з високою точністю, можна визначити реєструючи за допомогою оптичного фотодіодного детектора відбитий лазерний промінь.

Дослідження поверхні тонких плівок також проводили на металографічному мікроскопі ММР-4Р, який дозволяє вивчати об'єкти як у світлому полі при прямому та косому освітленні, так і у темному полі, а також у поляризованому світлі.

Товщину плівок вимірювали інтерференційним методом, за допомогою інтерферометра МП-4 та оптичним профілометром Bruker Dektak XT.

2.3 Система для вимірювання гальваномагнітних та термоелектричних параметрів напівпровідникових структур

При дослідженні електричних властивостей напівпровідників, як правило, вимірюють такі основні параметрами, зокрема питому електропровідність, холлівський коефіцієнт, термоелектрорушійну силу з яких потім визначають концентрацію і рухливість носіїв заряду, термоелектричну потужність. Дані параметри в свою чергу визначають основні експлуатаційні характеристики напівпровідникового матеріалу при їх використанні для створення термоелектричних перетворювачів енергії [222].

Проблема вимірювань холлівської концентрації носіїв, коефіцієнта Зеєбека, питомої електропровідності і їх залежностей від температури та величини магнітного поля для термоелектричних напівпровідникових матеріалів, зокрема сполук телуридів актуальна, так як такі вимірювання потребують точної стабілізації температур, струму через зразок, величини

магнітного поля, прецензійної та дорогої електрометричної техніки, а самі дослідження термоелектричних властивостей таких зразків є достатньо трудомістким.

Швидкий розвиток мікропроцесорної та комп'ютерної техніки відкрив нові можливості автоматизації складних технологічних процесів та наукових досліджень. Стали доступні спеціалізовані мікросхеми та мікроконтролери з широко розвиненою периферією, великою кількістю пам'яті, та невеликою вартістю є оптимальними для застосування їх в автоматизованих вимірювальних комплексах.

Оскільки процес вимірювання електричних параметрів є достатньо трудомісткий, а існуючі засоби потребують підготовки зразків різної конфігурації, було розроблено методику і автоматизований вимірювальний комплекс для отримання як електричних, так і термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів на одному зразку та в одному технологічному циклі [223-225].

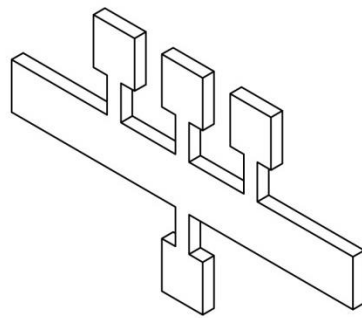
Вимірювання коефіцієнта Зеєбека, питомої електропровідності, та холлівської концентрації проводили у постійному магнітному полі величиною до 2 Тл. При вимірюванні тонкоплівкові зразки розташовувалися в тримачі типової конструкції [115], якій мав шість вимірювальних зондів (два струмових і чотири холлівських). Для виготовлення надійних контактів, які не руйнують плівку, є омичними і задовольняють необхідним вимогам [115], застосовують методи осадження срібла в поєднанні з позолоченими підпружиненими притискними контактами, або пайку при $T < 400$ К. Вибір контактного матеріалу передусім визначався його роботою виходу, механічними і температурними властивостями. Для припаювання найчастіше використовують індій та його сплави з оловом, свинцем, сурмою і сріблом, а як з'єднувальні елементи – мідний або срібний провід діаметром (0,01-0,05) мм. Щоб забезпечити омичність контактів і покращити адгезію в місцях пайки хімічним способом осаджують золото (для плівок діркового типу провідності) або мідь (для плівок

електронного типу провідності). Контроль властивостей виготовлених контактів проводять шляхом аналізу ВАХ зразків.

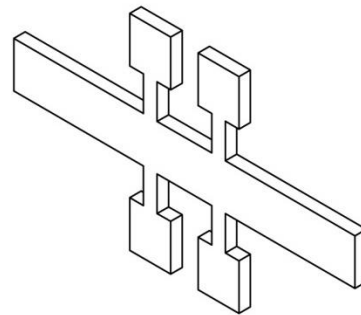
Струмові контакти були виконані у вигляді двох масивних мідних пластин (рис. 2.2), конструкція забезпечувала створення в зразку стабільного градієнта температури 0,3-1,2 К/мм. Діапазон температур у робочій зоні складав 77-500 К. Похибка вимірювання температур складала 0,1-0,2 К, а магнітних полів $\pm 3\%$. Для створення низьких температур використовують кріостати на рідкому азоті. Проміжні температури досягались підігрівом за допомогою ніхромової спіралі, біфілярно намотаної на трубчастий циліндр, що герметично встановлювався на тримача зразка, це дало змогу проводити вимірювання у вакуумі 10^{-4} Па.



а



б



в

Рис. 2.2. Загальний вигляд вимірювальної комірки (а) та конфігурація зразка (б, в) для вимірювання електричних параметрів тонких плівок.

Результати вимірювання усереднюють у двох напрямках струму та магнітного поля по обидвох парах контактів зразка (рис. 2.3).

Для реалізації даної методики розроблена загальна архітектура спеціалізованої вимірювальної системи, яка забезпечила, як процес вимірювання, так і подальшу обробку отриманих даних (рис. 2.3).

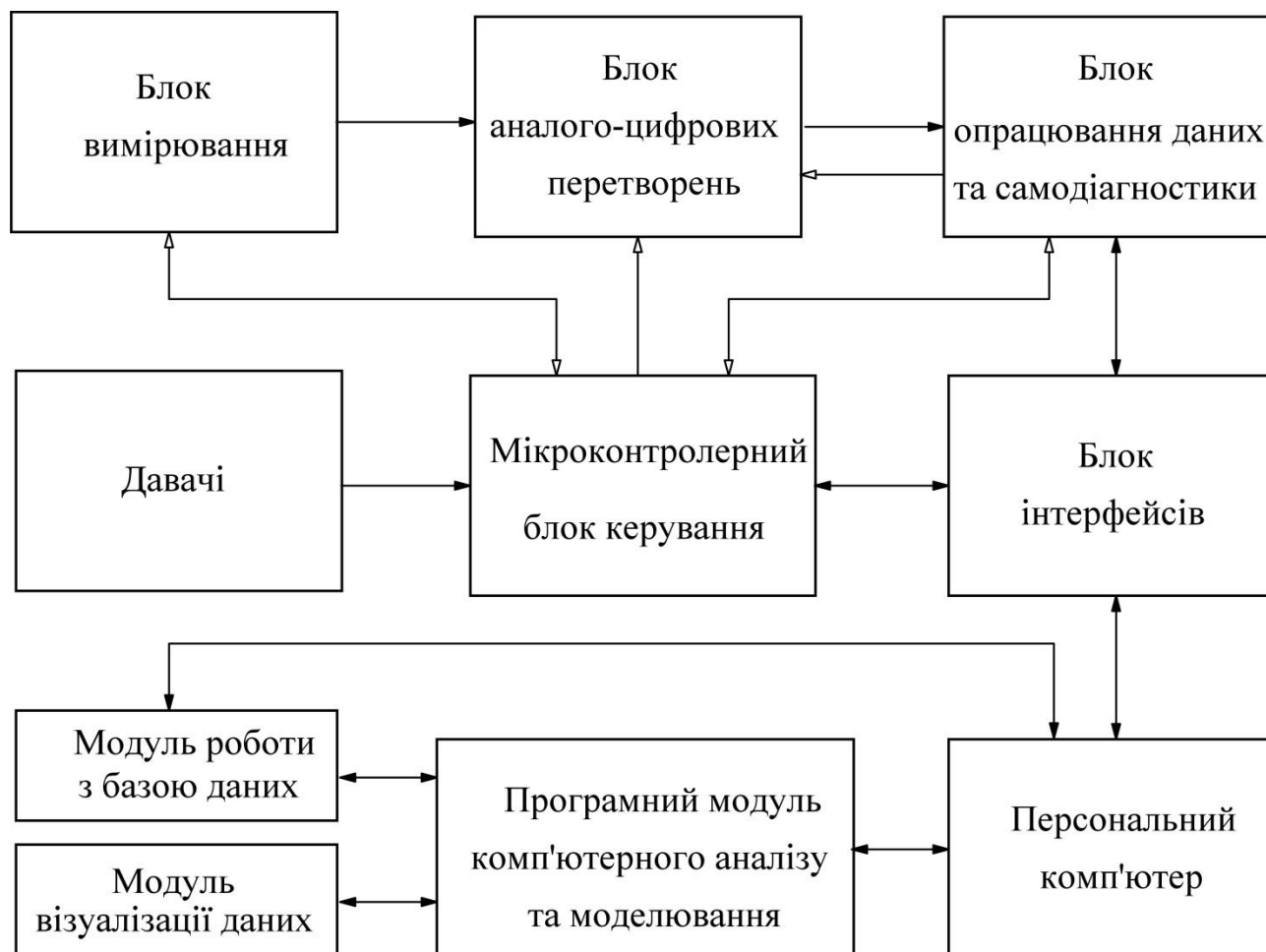


Рис. 2.3. Архітектура вимірювальної системи для дослідження електричних властивостей тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів. На схемі стрілки залиті чорним – інформаційні, а прозорі – керуючі.

Функціональна схема установки наведена на рис. 2.4. Даний вимірювальний комплекс є суттєво переробленою і вдосконаленою версією раніше розробленої автором установки описаної в [224,225]. На етапі прототипування у якості аналого-цифрового перетворювача використано 18 біт сігма-дельта АЦП MCP3424 та цифровий мультиметр UNI-T UTM1805A, що підтримує вивід даних на персональний комп'ютер. Даний прилад в режимі

вольтметра постійної напруги забезпечує роздільну здатність 1 мкВ та точність вимірювання 0,015% і має режим автоматичного вибору діапазону вимірювання.

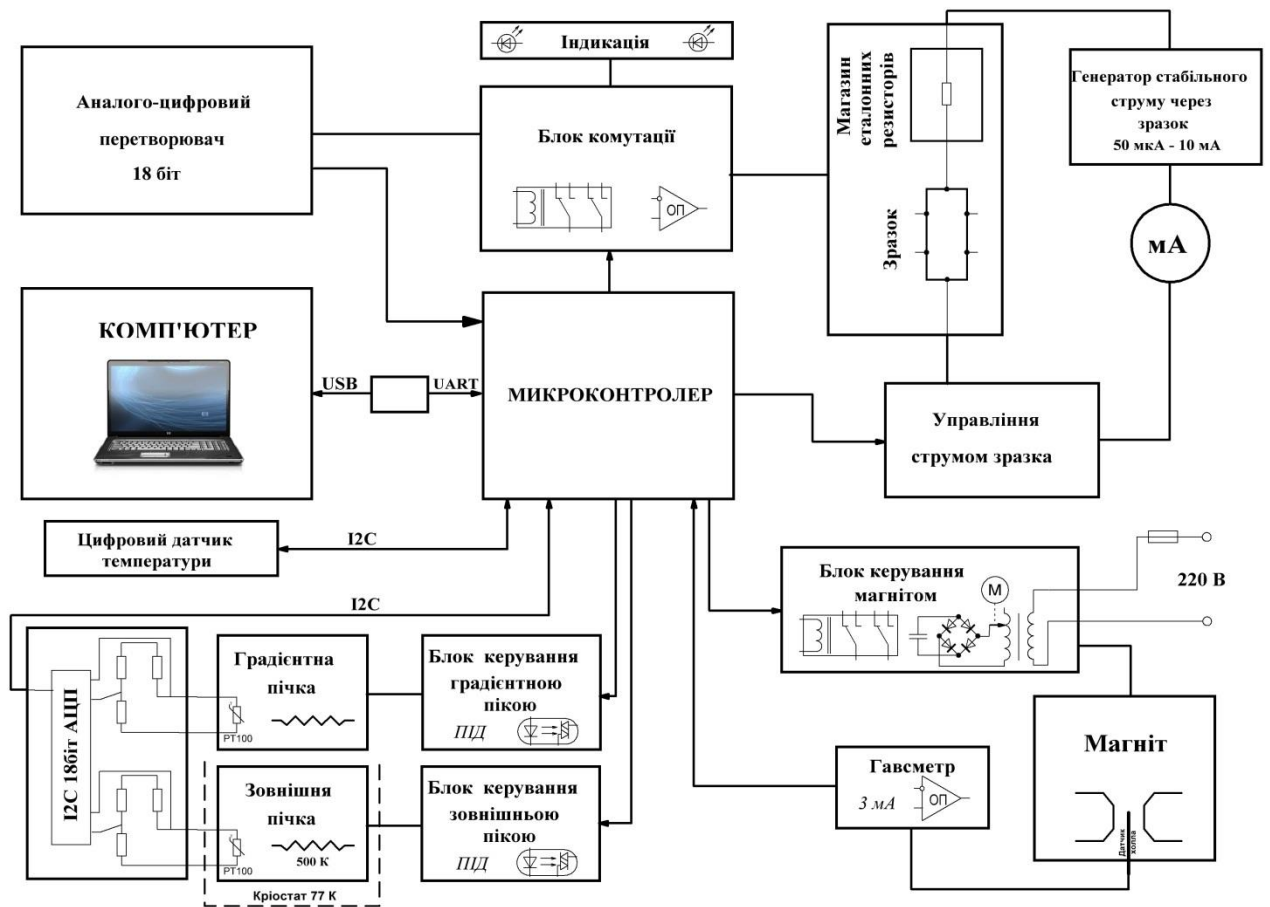


Рис. 2.4. Функціональна схема установки автоматизованих вимірювань термоелектричних параметрів напівпровідників.

Так як в даному випадку високих вимог до швидкодії не ставиться то в якості керуючого пристрою можна використовувати 8 або 32 розрядний мікроконтролер. Програма для мікроконтролера написана на С, що дає можливість легко перевести систему на мікроконтролер будь якого виробника. Зв'язок з персональним комп'ютером на апаратному рівні забезпечується вбудованим USB інтерфейсом мікроконтролера, а на програмному за допомогою розробленого інтерпретатора текстових команд, який забезпечує двосторонній обмін даними між керуючою програмою на комп'ютері та мікроконтролером установки.

Зняття спаду напруги на еталонному резисторі, зразку, холлівських та струмових парах контактів здійснюється послідовно за допомогою герконових мікрореле блоку комутації. Такі мікрореле забезпечують досить низький опір контактів у включеному і надзвичайно високий (більше 1 ГОм) у вимкненому стані, а також стабільність контактів у часі. Стабілізатор струму через зразок, оптимально реалізувати на інтегральній мікросхемі (наприклад LM234) з потрібною кількістю дискретних значень струму які контролюються амперметром. Зміна полярності та увімкнення струму реалізовано на електромеханічних реле які керуються мікроконтролером.

Увімкнення магніту та зміна полярності магнітного поля реалізована на електромагнітних контакторах, які гальванічно розв'язані від керуючих ліній за допомогою оптосимісторів. З ціллю мінімізації електромагнітних завад на всі силові контакти встановлено іскрогасящі RC кола. Керування величиною магнітного поля здійснюється плавно з застосуванням моторизованого лабораторного автотрансформатора. Керування електродвигуном реалізовано через оптосимістори та електромеханічні реле з ціллю гальванічної розв'язки. Зворотній зв'язок здійснюється по напрузі через розв'язуючий понижуючий трансформатор.

У попередній версії зроблена спроба реалізувати плавне керування величиною магнітного поля за допомогою широтно-імпульсної модуляції на високовольтних силових MOS-FET транзисторах, але у зв'язку з великою кількістю електромагнітних завад та недостатньою стабільністю роботи на індуктивне навантаження від такої реалізації силовій частини довелося відмовитися.

Для вимірювання величини індукції магнітного поля застосовано давач Холла (ПХЭ602117Б, ДХК-0,5А) який розміщується на виносному щупі в робочій зоні магніту і живиться стабільним струмом 3 мА(рис. 2.5). Сигнал з давача нормується операційним підсилювачем та зчитується аналогово-цифровим перетворювачем (АЦП) мікроконтролера. Калібрування і повірка давача величини магнітного поля проводилась за допомогою високоточного

гавсметра ШІ-8 в діапазоні магнітних полів (0,05-2,0) Тл з занесенням калібрувальної таблиці в пам'ять мікроконтролера.

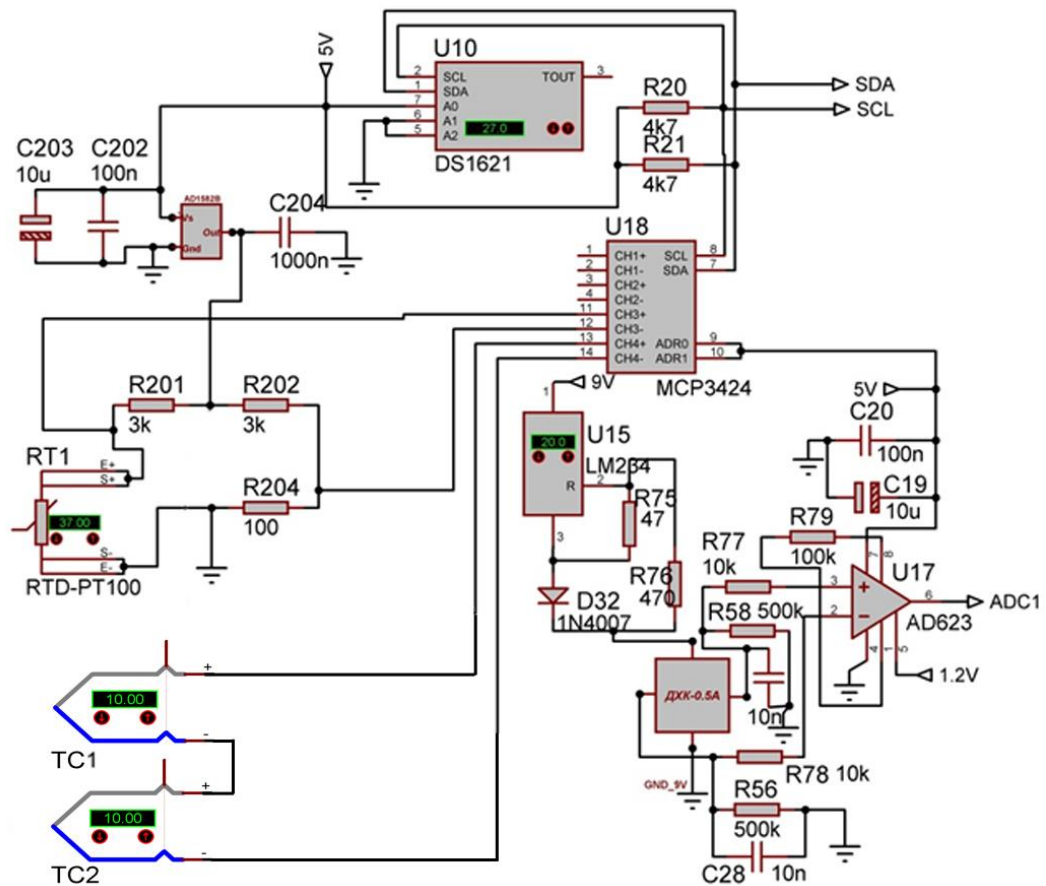


Рис. 2.5. Електрична принципова схема блоку вимірювання температури та магнітної індукції.

Температура вимірюється платиновим терморезистором RT100 ввімкненим в мостову схему (рис. 2.5). Живлення вимірювального моста здійснюється від прецизійного джерела опорної напруги AD1583. Резистори у плечах моста застосовано з допуском 0,1% та малим ТКО. Величина напруги розбалансу моста вимірюється сігма-дельта АЦП MCP3424, якій розміщено разом з мостовими схемами і джерелом опорної напруги на окремій платі в роз'ємні вимірювальної комірці. Така реалізація схеми вимірювання температури у поєднанні з вимірювальною коміркою виготовленою із міді дала можливість підвищити точність вимірювання температури (похибка не перевищувала 0,1 °С, роздільна здатність складала 0,01 °С). Також даний АЦП

вимірює напругу з термопари яка включена в диференціальному режимі для підвищення точності вимірювання градієнту температури. Управління нагрівниками забезпечується симісторним регулятором з опторозв'язкою та комутацією при переході напруги через нуль. Стабілізація температур реалізується за допомогою пропорційно інтегрально диференціального (ПІД) регулятора з рівномірним розподілом періодів відповідно алгоритму Брезенхема.

Загальний вигляд установки показано на рис. 2.6. З метою мінімізації електромагнітних завад функціональні блоки зібрані на окремих друкованих платах, і розміщуються в заземленому екранованому корпусі, в закритих алюмінієвих комірках та з'єднуються між собою екранованим проводом. Для мінімізації електромагнітних наведень, силову частину (блок управління нагрівниками і магнітом) винесено в окремий корпус (рис. 2.6, рис. 2.7).



Рис. 2.6. Загальний вигляд установки автоматизованих вимірювань термоелектричних параметрів напівпровідників.

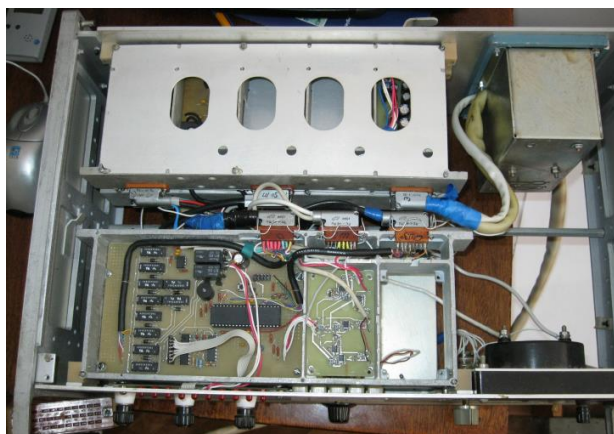


Рис. 2.7. Варіант компонування функціональних блоків установки для вимірювання електричних параметрів напівпровідникових плівок.

Комп'ютерна програма, яка забезпечує автоматизоване керування процесом вимірювання, реєстрацію отриманих даних з цифрового вольтметра, попередню обробку та візуалізацію результатів написана в середовищі Delphi. Дані з АЦП приймаються по I2C інтерфейсі, а з вольтметра приймаються комп'ютером і декодуються програмою та відображаються на екрані. Також розраховується і середнє значення за десять останніх отриманих вимірів. Підтримуються вольтметри компанії UNI-T, як з новим протоколом обміну даними (UTM1805A), так і попередні версії (UT804).

Між контролером і персональним комп'ютером реалізовано двосторонній обмін інформацією з швидкістю 9600 біт/с, керування вимірюванням та запит даних здійснюється шляхом відправки текстових команд та отримання відповіді про їх виконання. Реалізована контрольна перевірка правильності команди та можливість повторної відправки в разі помилки.

У ручному режимі програма дає можливість управляти окремими функціональними блоками незалежно, що дозволяє проводити налагоджування та виконувати нестандартний експеримент з можливістю автоматизованого запису результатів.

В автоматизованому режимі програма дає можливість проводити як одиночні вимірювання електричних параметрів з автоматичним розрахунком питомої провідності, коефіцієнта Зеєбека, холлівської концентрації та рухливості носіїв заряду, та ін., так і серії вимірювань від температури, часу відпалу, чи величини магнітного поля з відображенням температурно-часової діаграми запланованих експериментальних вимірювань (рис. 2.8). У процесі експерименту можлива візуалізація вибраних параметрів на графічних залежностях.

Для серії зразків різних товщин реалізовано можливість автоматичного фільтрування даних, а також побудови профілів термоелектричних параметрів. Для можливості подальшого продовження експерименту отримані результати вимірювання для кожного зразка зберігаються в окремому файлі сумісному з MS Excel.

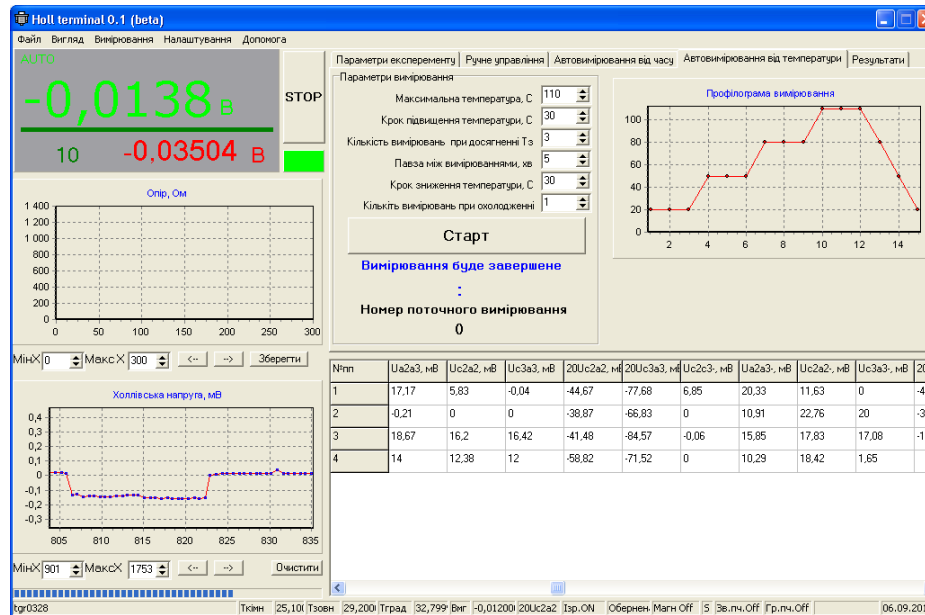


Рис. 2.8. Загальний вигляд вікна керуючої програми в процесі вимірювань електричних параметрів плівок.

Для оцінки похибок проводили серію вимірювання зразків різного типу провідності з відомими параметрами. Визначена максимальна похибка для σ не перевищувала 3 %, R_H – 5 %, а для величини α – 3 %. Результати досліджень термоелектричних напівпровідникових плівок отриманих на даному вимірювальному комплексі представлено у багатьох роботах автора, наприклад [226-233]. При тривалій та регулярній експлуатації розроблений вимірювальний комплекс показав високу надійність і стабільність результатів.

Розроблені засоби можуть також застосовуватися у дослідженнях електричних властивостей епітаксійних арсенід-галієвих структур інтегральних схем (ІС). Прогрес в розвитку технологій ІС/ВІС на GaAs на даний час характеризувався значно меншими успіхами, ніж раніше передбачалося [234–236]. Зокрема це в основному пов'язане з проблемами отримання відтворюваних та малодфектних вихідних матеріалів і приладних структур на польових транзисторах Шоттки (ПТШ) субмікронних розмірів які б мали малу дисперсією вихідних параметрів по площині підкладки.

Кремній уже давно відіграє вирішальну роль в технології інтегральних схем, та є основним напівпровідниковим матеріалом. В останні роки в якості альтернативи почали застосовувати напівпровідникові сполуки на основі АЗВ5, зокрема, арсенід галію. Так, з 2010 року об'єм комерційних продуктів на основі арсеніду галію збільшився в декілька разів [237]. Для створення GaAs-структур перспективними є діелектричні шари Al_2O_3 . На даний момент основним методом отримання таких шарів є метод атомного шарового осадження [238, 239]. Досягнуто деяких успіхів зі створення польових GaAs-транзисторів на основі МДН-структур з Al_2O_3 [239]. Але технологія отримання кристалів GaAs достатньо високої чистоти є дорога, тому важливою є розробка сучасних автоматизованих неруйнівних способів електрофізичного тестового контролю величини провідності та рухливості електронів в GaAs-епі-структурах. Це в свою чергу дозволяють прискорити розвиток технології отримання малодфектних відтворюваних, епітаксійних арсенід-галієвих структур.

В цілому система керування вимірювальним комплексом розроблялася для дослідження термоелектричних та фотоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів у вигляді тонких плівок та пластин. Але використання холлотрона, як тестового елемента для вимірювання концентрації та рухливості носіїв заряду, дає можливість досліджувати напівпровідникові структури на основі GaAs.

Експериментально досліджувалися холлотрони двох видів (I і II) на основі епітаксійної структури n-GaAs – і GaAs, які відрізняються матеріалом напівізолюючих підкладок із монокристалічного GaAs [240]. Для варіанту холлотрону I підкладки виготовляли із напівізолюючого GaAs, легованого хромом (Cr), а для варіанту II підкладки виготовляли із напівізолюючого GaAs, легованого індієм (In).

Активні шари тестових структур були отримані методом газозфазної епітаксії в установці горизонтального типу на підкладках, діаметром 35 ± 5 мм р та n- типу провідності. В нелегованих епітаксійних плівках електронного типу провідності з товщиною 3,5 мкм, концентрація вільних електронів складала

$1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а рухливість носіїв заряду $4500\text{--}6000 \text{ см}^2/\text{В с}$. Приладні тестові структури – холлотрони формувались у вигляді симетричного хреста з розмірами активної області на ширину скрайберної доріжки (рис. 2.9). Повна технологія її формування подана в [241, 242]. Вакуумне напилення контактних площадок здійснюється через маску. З метою отримання високоякісних омичних контактів застосовувалася система Au-In-Ge. Впалення контактів проводилось в середовищі формер-газу ($\text{N}_2\text{-H}_2$) при $T \leq 575^\circ\text{C}$ протягом 5 хв. Потім проводилось травлення структури. Вплив напівізолюючих підкладок GaAs на електрофізичні параметри тестової структури досліджували на прикладі формування холлотронів виду I і II чутливістю 100 В/А Тл . Чутливість визначалась при управляючому струму величиною 5 мА в магнітному полі з індукцією величиною $0,5 \text{ Тл}$. Холлотрони є тестовими елементами для визначення рухливості носіїв заряду, як основного параметра швидкодіючих арсенід-галієвих великих інтегральних схем.

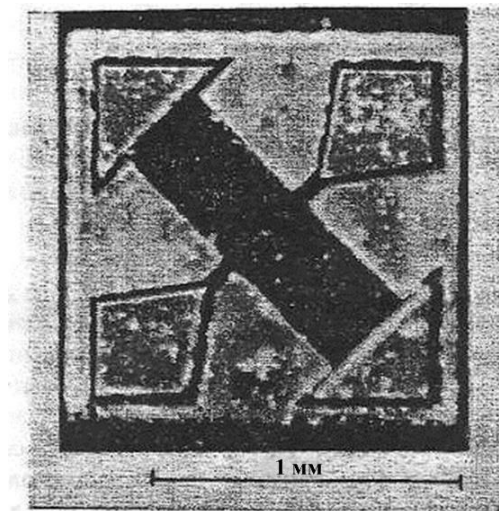


Рис. 2.9. Холлотрон як тестова структура

Залежності напруги Холла V_x для різних значень струму від величини магнітної індукції в діапазоні від 0 до 1 Тл є лінійними [240].

Однією із найбільш важливих характеристик холлотронів є їх температурна стабільність. Напруга Холла V_x та електричний опір приладів R обох типів холлотронів досліджувались в температурному діапазоні від -200 до $+200 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2.10).

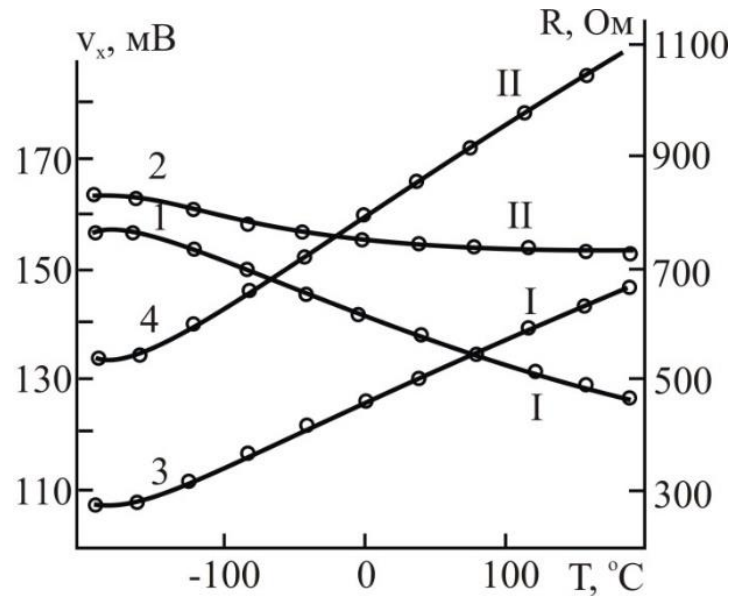


Рис. 2.10. Температурні залежності напруги Холла (1,2) і опору (3,4) для холлотронів типів I і II.

Температурні залежності V_x вимірювали за допомогою кріостата-столика, якій розміщували в магнітному полі з індукцією величиною 0,5 Тл при струмі 2 мА для запобігання нагріву. Холлівська напруга V_x плавно зменшується з температурою у всьому досліджуваному діапазоні температур. При цьому термостабільність холлотрону типу II при високих температурах є значно кращою – температурний коефіцієнт при температурі плюс 150 °С менший майже на порядок.

Температурні залежності електричного опору практично лінійні в інтервалі температур від -160 до $+190$ °С для холлотрону типу I і від -140 до $+190$ °С для типу II. Температурні коефіцієнти опору (ТКО) отримані для приладів типу I і II приблизно складають $2,4 \cdot 10^{-3}$ і $2,2 \cdot 10^{-3}$ К⁻³ відповідно. Для приладів з підкладкою GaAs<In> V_x є меншими в порівнянні з аналогічним значенням для холлотронів на традиційних підкладках GaAs<Cr>.

Показано що розроблений спеціалізований вимірювальний комплекс в поєднанні з тестовим елементом – холлотроном дає можливість вимірювати рухливість носіїв заряду в технологічному циклі формування інтегральних

приладових структур, а також та проводити електрофізичне діагностування їх придатності та надійності ще на стадії виготовлення кристалу [240, 242-244].

2.4. Вдосконалення стандартних методик дослідження термоелектричних параметрів напівпровідникових структур

При реалізації стандартних методик холлівських вимірювань виникає ряд труднощів та ефектів які призводять до значного зменшення точності вимірювання. Зокрема при дослідженні ефекту Холла у матеріалах з великою термоелектричною ефективністю навіть незначний градієнт температури і особливо його зміни в процесі вимірювання призводять до значного зростання похибки вимірювання, часто до недопустимих значень. Зокрема при зміні градієнта температури хоча б на 0,01 К при типовому коефіцієнті Зеебека термоелектричного матеріалу 400-700 мкВ/К до величини холлівської різниці потенціалів яка може складати порядку 10-50 мкВ добавиться 4-7 мкВ паразитної термоелектричної різниці потенціалів. Також суттєвою проблемою є тривалий вихід на необхідний тепловий режим, що в рази збільшує тривалість експериментальних вимірювань.

Вдосконалено методику та розроблено автоматизовану систему вимірювання термоелектричних параметрів та обробки отриманих експериментальних даних. Також, реалізована можливість автоматизованої визначення експлуатаційних параметрів термоелектричних модулів перетворення енергії.

Основними параметрами, що визначають якість термоелектричного матеріалу є електропровідність, коефіцієнт Зеебека та теплопровідність, а для готового термоелектричного перетворювача енергіє необхідно також визначати електричні та експлуатаційні характеристики, такі як внутрішній опір, термоелектрична потужність, теплоємність, генеровані струми та напруга.

Для вимірювання всіх цих параметрів найточнішими є прямі методи. При цьому через термоелектричний перетворювач пропускають тепловий потік створюючи між нагрівником і охолоджувачем градієнту температури.

Особливістю розробленої методики є розміщення двох однакових зразків по обидві сторони від нагрівника, які охолоджуються однаковими водяними радіаторами, через які паралельно пропускається холодна вода з одного резервуара (рис. 2.11) [233].

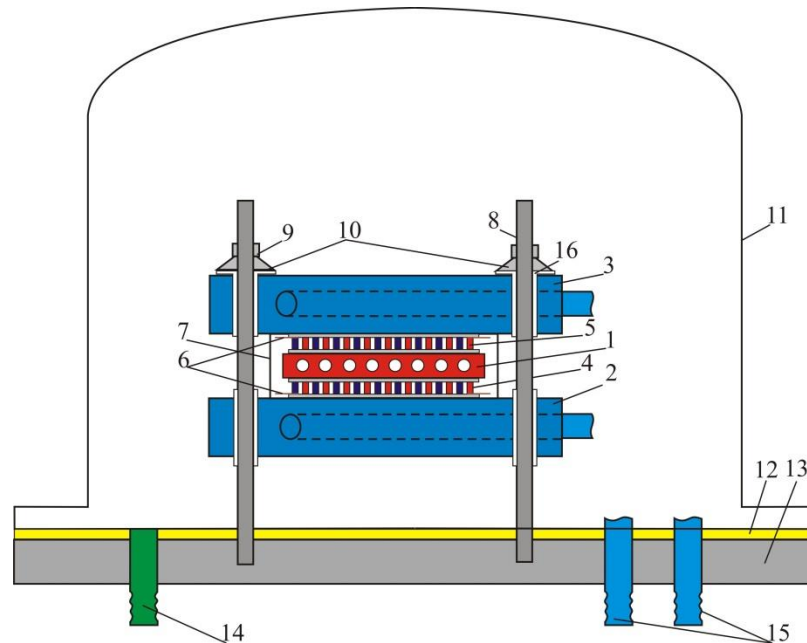


Рис. 2.11. Схематичне зображення розробленої вимірювальної комірки. 1 - електричний нагрівник виготовлений з міді з зачekanеною термопарою, 2, 3 - водяні радіатори виготовлені з міді з зачekanеними термопарами, 4, 5 - зразки термоелектричного матеріалу або готові термоелектричні модулі, 6 - електричні контакти, 7 - тепловий екран, 8 - стягуючі шпильки, 9- фіксуючі гайки, 10 - пружинну тарічасті шайби, 11 - вакуумний ковпак, 12 - прокладка вакуумна, 13 - основа, 14 - штуцер для відкачування, 15 - штуцери для водного охолодження, 16 - фторопластова ізоляція.

Охолодження протічною водою дає можливість підтримувати достатньо стабільною температуру холодних спаїв. Нагрівник зроблено легкозмінним, щоб для нагрівання циліндричних, або прямокутних зразків використовувати мініатюрний мідний нагрівник малої потужності. Це дало можливість розмістити зразки з нагрівником у трубчастому танталовому тепловому екрані і значно

знизити паразитні тепловтрати які важко враховувати.

При дослідженні та діагностиці готових термоелектричних модулів перетворення енергії розміром до 40x40 мм, застосовують мідний нагрівник прямокутної форми розміром 40x40x8 мм, який контактує з гарячими поверхнями термоелемента через термоінтерфейси. Загальний вигляд вимірювальної комірки наведено на рис. 2.12.

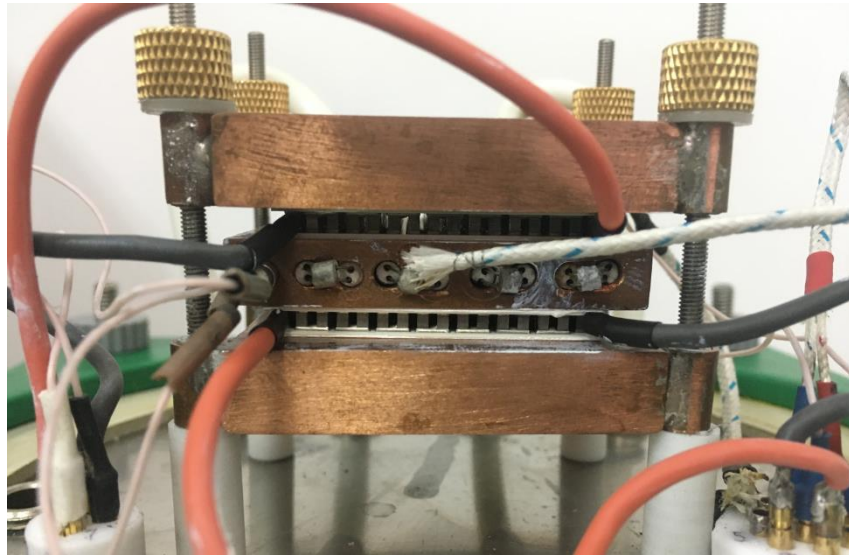


Рис. 2.12. Загальний вигляд вимірювальної комірки з установленим нагрівником і досліджуваними термоелектричними модулями.

Також у конструкції передбачено можливість установки додаткового нагрівника на двох додаткових різьбових стійках, які розміщуються на рівні поверхні розділу двох радіаторів. Це дає можливість проводити дослідження плівкових термоелементів. Холодна сторона плівкового термоелемента затискається між двома радіаторами, а гаряча затискається між мідною пластиною і додатковим нагрівником.

Всі електричні контакти виводяться на зовні через два герметичні роз'єми розміщені в основі приладу. Установка підтримує до п'яти термопар, одна для контролю і стабілізації температури нагрівника, ще по одні в радіаторах, і ще дві тонкі термопари можуть всвердловатися в досліджуваний зразок для додаткового контролю теплових потоків.

При дослідженні електричних властивостей напівпровідникових термоелектричних матеріалів вимірюють такі основні параметрами як електропровідність, коефіцієнт Зеєбека, коефіцієнт теплопровідності, термоелектричну потужність

Визначення коефіцієнту теплопровідності за допомогою стаціонарних методів ґрунтується на вимірюванні теплових потоків і різниці температур згідно [126]

$$k = \frac{qd}{T_2 - T_1} = \frac{Pd}{S(T_2 - T_1)}$$

Тут P – вимірювання потужності електричного нагрівача; q – тепловий потік; S – площа зразка; d – товщина зразка; $T_2 - T_1$ – різниця температур між гарячою та холодною поверхнями зразка. Найчастіше геометрія зразка та конфігурація вимірювальної системи досить сильно впливає на величину коефіцієнта теплопровідності. Перевагою даної методики та установки є можливість реалізації порівняльних методів. При цьому кількість теплоти, що пройшла через досліджуваний зразок, визначається за допомогою еталонного зразка з відомих параметрів, і якій знаходиться в аналогічних умовах. Метод добре працює для різних матеріалів у широкому інтервалі температур: від кількох градусів до 900 К.

Структурна схема автоматизованої вимірювальної системи наведена на рис. 5.14. Через два мідні радіатори пропускають холодну воду, можна використовувати протічну водопровідну воду, або воду охолоджену за допомогою холодильного термостата. Температура гарячої сторони за допомогою PID алгоритму підтримується мікроконтролером, потужність нагрівника точно вимірюється. Доступний також режим коли потужність нагрівника підтримується сталою, незалежно від опору нагрівника чи зміни зовнішніх умов. Зворотній зв'язок забезпечується за допомогою хромель-

алюмелевих термопар, з можливістю підтримки заданої температури з точність 0,1 °С.

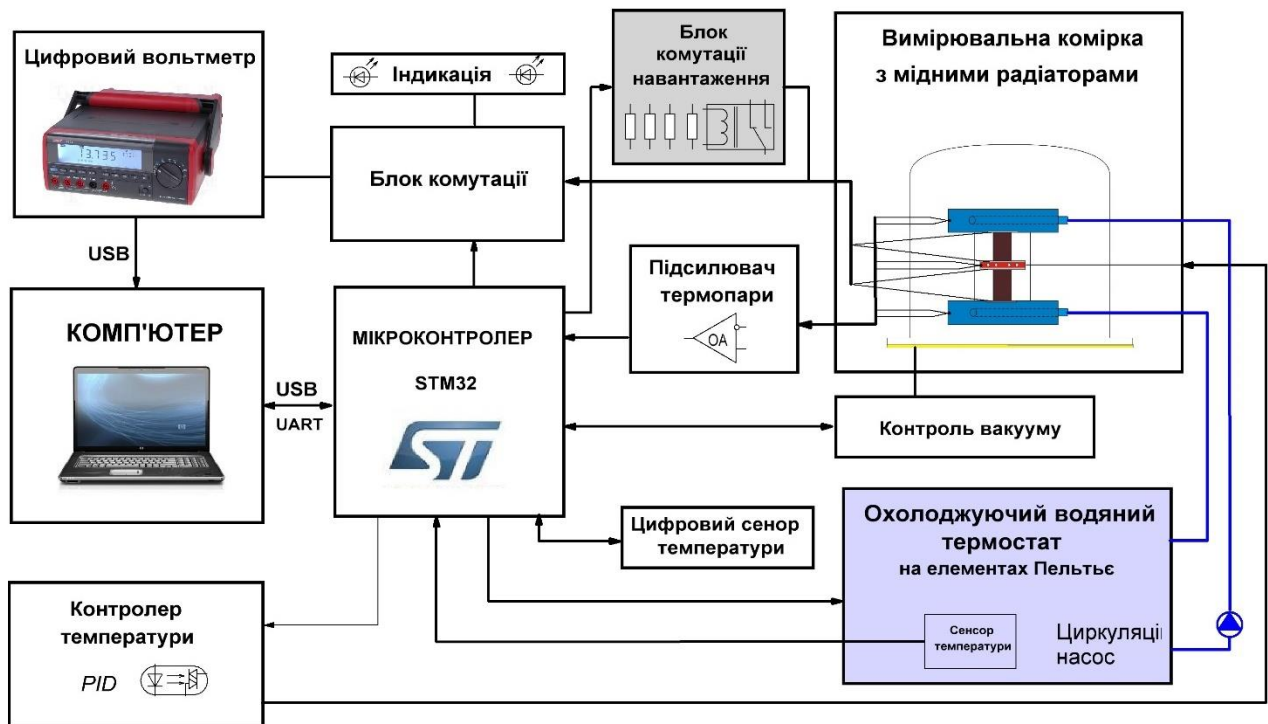


Рис. 2.13. Структурна схема вимірювальної системи для автоматизованої діагностики термоелектричних елементів

Модуль є частиною загального вимірювального комплексу, основою є цифровий мультиметр UNI-T UTM1805A з виводом даних на комп'ютер і забезпечує точності 0,015% та роздільну здатність 1 мкВ з автоматичним вибором діапазону вимірювання. Керуючим пристроєм є мікроконтролер STM32F303, програма для мікроконтролера написана на С. Вимірювання на зразках здійснюється послідовно через блок комутації на герконових мікрореле.

Для визначення термоелектричної потужності та інших експлуатаційних параметрів термоелементів реалізовано блок навантаження. Дослідження впливу ефекту Пельтьє під навантаженням дає додаткову інформацію для вивчення параметрів переносу тепла, зокрема визначення теплопровідності.

Комп'ютерна програма забезпечує реєстрацію даних з цифрового вольтметра та автоматизоване керування процесом вимірювання, а також

попередню обробку та візуалізацію даних. При тривалій регулярній експлуатації установка показала високу стабільність і точність результатів.

Була вдосконалена методика та розроблено додатковий модуль спеціалізованої вимірювальної системи [226] для експрес аналізу термоелектричного матеріалу при кімнатних температурах та удосконалено конструкцію кріостата для високоточних вимірювань гальваномагнітних ефектів у тонких плівках в розширеному температурному діапазоні 4-400 К.

Основна ідея забезпечення стабільного градієнта температури, для чого тонко плівковий зразок при вимірюванні затискалися через тонку індієву фольгу між мідними масивними радіаторами, як зображено на рис. 2.14.

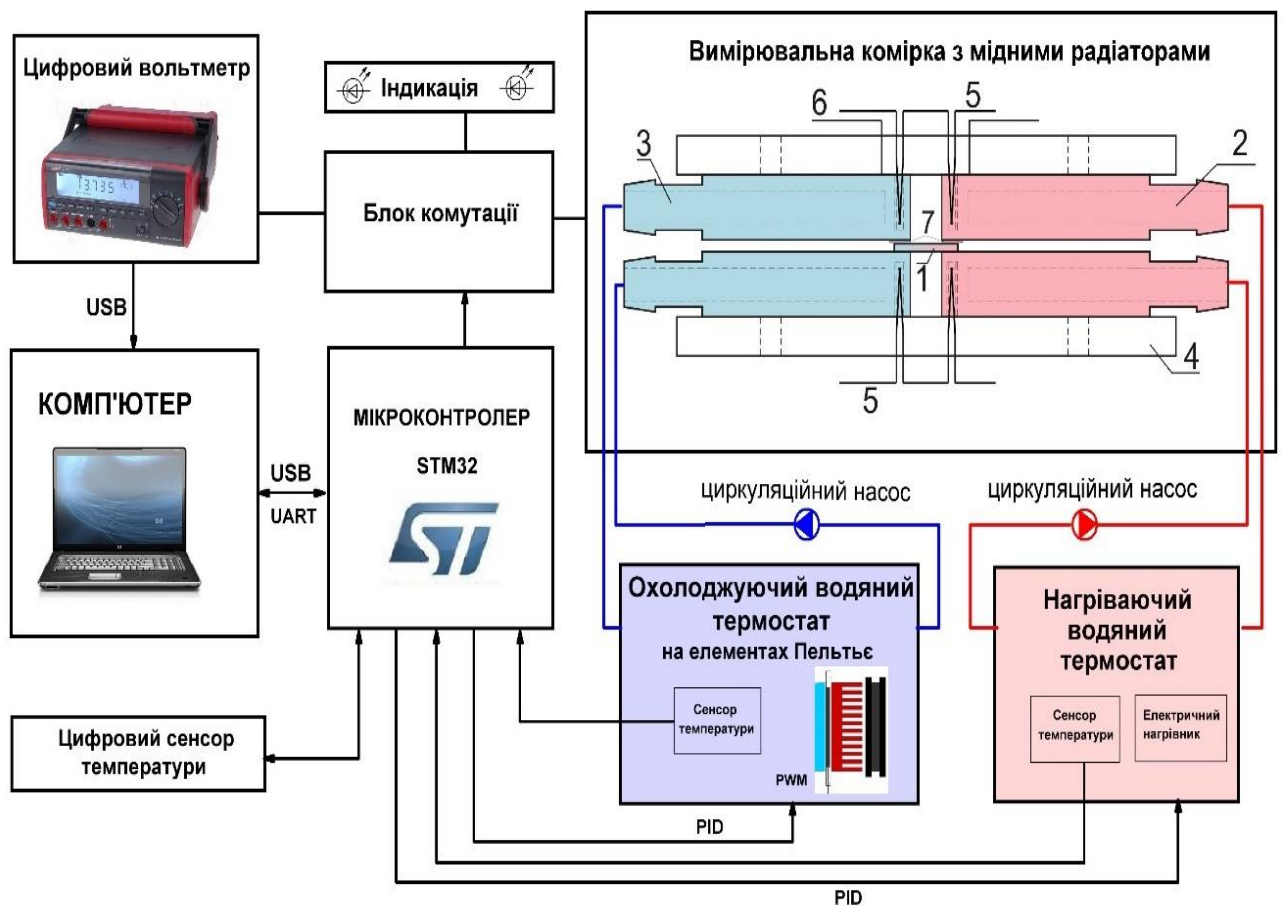


Рис. 2.14. Структурна схема спеціалізованої системи для автоматизованих експрес вимірювань коефіцієнта Зеєбека. 1 – зразок; 2 – мідні радіатори через які пропускається гаряча вода; 3 – мідні радіатори через які пропускається холодна вода; 4 – основа із оргскла; 5 – диференціальні термопари; 6 – провідники для зняття термо-ЕРС

Через два радіатори з однієї сторони пропускається гаряча вода, а іншої сторони пропускається холодна вода. Задані температури як гарячої води так і холодної підтримується мікроконтролером за допомогою розроблених термостатів. Нагрівання води здійснюється за допомогою електричного нагрівача, охолоджуючий термостат сконструйований на базі 12 В елементів Пельтьє. Потужність як нагріву так і охолодження задається незалежно PWM модуляцією з застосуванням пропорційно-інтегрально-деференціального алгоритму стабілізації температури. Зворотній зв'язок здійснюється за допомогою цифрових датчиків температури. Відведення тепла від гарячої сторони елементів Пельтьє здійснюється повітряним вентилятором, температура радіатора і оберти вентилятора також контролюється мікроконтролером. Температура гарячого термостата може задаватися в діапазоні 20-90 °С, а холодного 10-20 °С. Обидва термостати забезпечують підтримку заданої температури з точність 0,1 °С.

Структурна схема спеціалізованої системи для автоматизованих експрес вимірювань коефіцієнта Зеєбека представлена на рис. 2.14. Важливою перевагою системи водяних радіаторів є відсутність електромагнітних завад від ШИМ керування нагрівом-охолодженням в безпосередній близькості до досліджуваного зразка та висока стабільність градієнту температури впродовж усього експерименту завдяки великій теплоємності води та мідних радіаторів.

Дана підсистема розроблена як модуль загальної системи термоелектричних вимірювань описаний вище. Вона використовує уже наявний цифровий мультиметр компанії UNI-T UTM1805A який забезпечує роздільну здатність 1 мкВ при точності 0,015% в режимі вольтметра постійної напруги та має режим автоматичного вибору діапазону вимірювання. Функції керуючого пристрою та обчислювача поставлено на вже наявний контролер, керуюча програма для мікроконтролера написана на С.

Зняття термо-ЕРС на зразку та диференціальних термопарах здійснюється послідовно за допомогою блоку комутації на герконових мікрореле. Реалізована можливість знімати напругу як з кожної диференціальної термопари окремо і

усереднювати, так і включити термопари послідовно для отримання суми термо-ЕРС обох термопар, що в двічі зменшує похибку. Коефіцієнт Зеебека вираховується автоматично.

При тривалій регулярній експлуатації удосконалений метод показав високу надійність, стабільність і дав можливість більш ніж удвічі зменшити похибку отриманих результатів вимірювання.

Для підвищення точності вимірювання коефіцієнта Зеебека, питомої електропровідності, холлівської концентрації та поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена в розширеному температурному діапазоні було розроблено універсальний азотно-гелієвий кріостат, якій зображено на рис. 2.15 [226]. При вимірюванні плівкові зразки розташовувалися в тримачі з шістьма вимірювальними зондами 12-17. Надійні омичні контакти, які не руйнують плівку і задовольняють необхідним вимогам, досягалися використанням позолочених притискними підпружиненими контактами (рис. 2.15), або використанням срібно-місних клеїв.

Зразок 3 затискався між двох масивних мідних пластин 1,2 через слюдяну електроізолюючу прокладку, невелика товщина зразка дозволяє вважати що розподіл температур вздовж зразка такий як і вздовж мідних пластин. Середня температура вимірюється за допомогою термопар 8 зачеканеної в мідну пластину 1. Для вимірювання градієнта температури використовують дві термопари включені диференціально. Кріостат для створення низьких температур виготовлений з нержавіючої сталі, і показаний на рис 2.15, б. Він представляє собою об'єм з якого можна викачати повітря. Нижня пластина 1 за допомогою масивного мідного відводу 10 з'єднана з дном 18. Інтервал температур у робочій зоні був (77-500) К. Похибка вимірювання температур не перевищувала 0,1-0,2 К, а величини магнітних полів ± 3 %. Проміжні температури досягались підігрівом за допомогою нагрівача 23, якій біфілярно намотаний на циліндр мідної пластини 1.

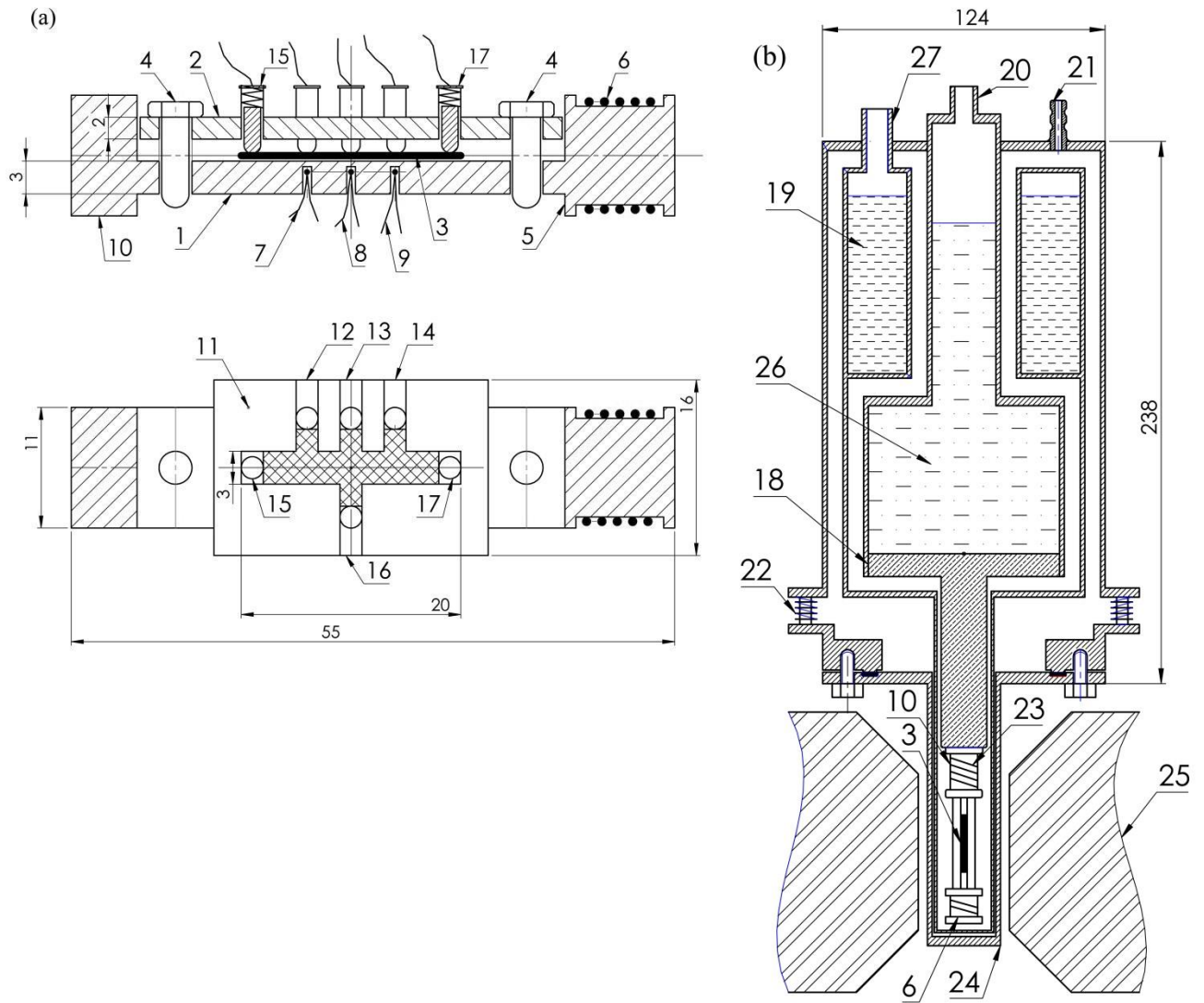


Рис. 2.15. Вимірювальна комірка а) і криостат б) для дослідження температурних залежностей кінетичних ефектів в напівпровідникових плівках. 1, 2 – мідні пластини; 3 – зразок; 4 – притискні болти; 5, 10 – тепловідводи; 6 – градієнтний нагрівник; 7, 8, 9 – термопари; 11 – слюдяна пластинка; 12-17 – вимірювальні зонди; 18 – мідне дно; 19 – ємність для рідкого азоту; 20 – патрубок для заливання рідкого азоту; 21 – штуцер для відкачування; 22 – вакуумний роз'єм; 23 – нагрівник загального нагріву; 24 – знімний кожух, 25 – осердя електромагніту; 26 – ємність для рідкого гелію; 27 – патрубок для заливання рідкого гелію.

Результати усереднювали вимірювання у двох напрямках проходження струму та магнітного поля. Для реалізації і автоматизації вимірювання з використанням криостата та конфігурації зразка представлених на рис. 2.15. було

адаптовано раніше розроблену спеціалізовану вимірювальну систему, що значно розширило її функціональні можливості та універсальність.

За допомогою розроблених засобів у лабораторіях Фізико-хімічного інституту Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника проведено дослідження серії напівпровідникових зразків на основі плумбум і станум телуриду, паралельно порівнюючи отримані результати з дослідженнями іншими засобами та результатами теоретичних розрахунків.

Для оцінки холлівської концентрації та рухливості носіїв електричну провідність та коефіцієнт Холла масивних зразків на основі термоелектричних матеріалів PbTe, GeTe вимірювали у всьому температурному діапазоні 77 - 350 К. Ефект Холла досліджували методом чотирьох зондів у постійних магнітних полях з магнітною індукцією 1,5 Т і струмом через зразок 500 мА. Коефіцієнт Зеєбека, електричну провідність, холлівську концентрацію та рухливості носіїв вимірювали як на розробленому автоматизованому вимірювальному комплексі так і вручну за допомогою стандартних компенсаційних методик [115] з використанням потенціометричного моста Р363.

Проведені дослідження показали добре співпадіння результатів з отриманими альтернативними методами. Похибка вимірювань коефіцієнта Холла становила $\sim 5\%$. Похибка вимірювання коефіцієнта Зеєбека та електропровідності становить 3%. Причому зразок вибрано так щоб відтворити максимально складні умови вимірювання коли рівні корисних сигналів мінімальні. За абсолютними значенням в залежності від температури опір зразка GeTe складав 5-7 мОм, а холлівську напруга 3-6 мкВ.

Для перевірки роботи в інших діапазонах проводилося дослідження серії тонких плівок, та приведення прикладу практичного застосування розробленого вимірювального комплексу. Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на розробленому автоматизованому комплексі, а також на існуючій установці компенсаційним методом (з використанням потенціометричного моста Р363) у постійних магнітних полях. Експериментальні вимірювання проводили на окремих плівках різної товщини. При цьому, струм через зразки

складав (0,1-1) мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівки, індукція складала 1,5 Тл. Вимірюваний зразок мав чотири контакти для зняття напруги і два для пропускання струму. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла в поєднанні з притискними позолоченими зондами.

Результати дослідження товщинних залежностей термоелектричних параметрів парофазних конденсатів на основі SnTe із вмістом 0,3 мол.% бісмуту представлено на рис 2.16 [245].

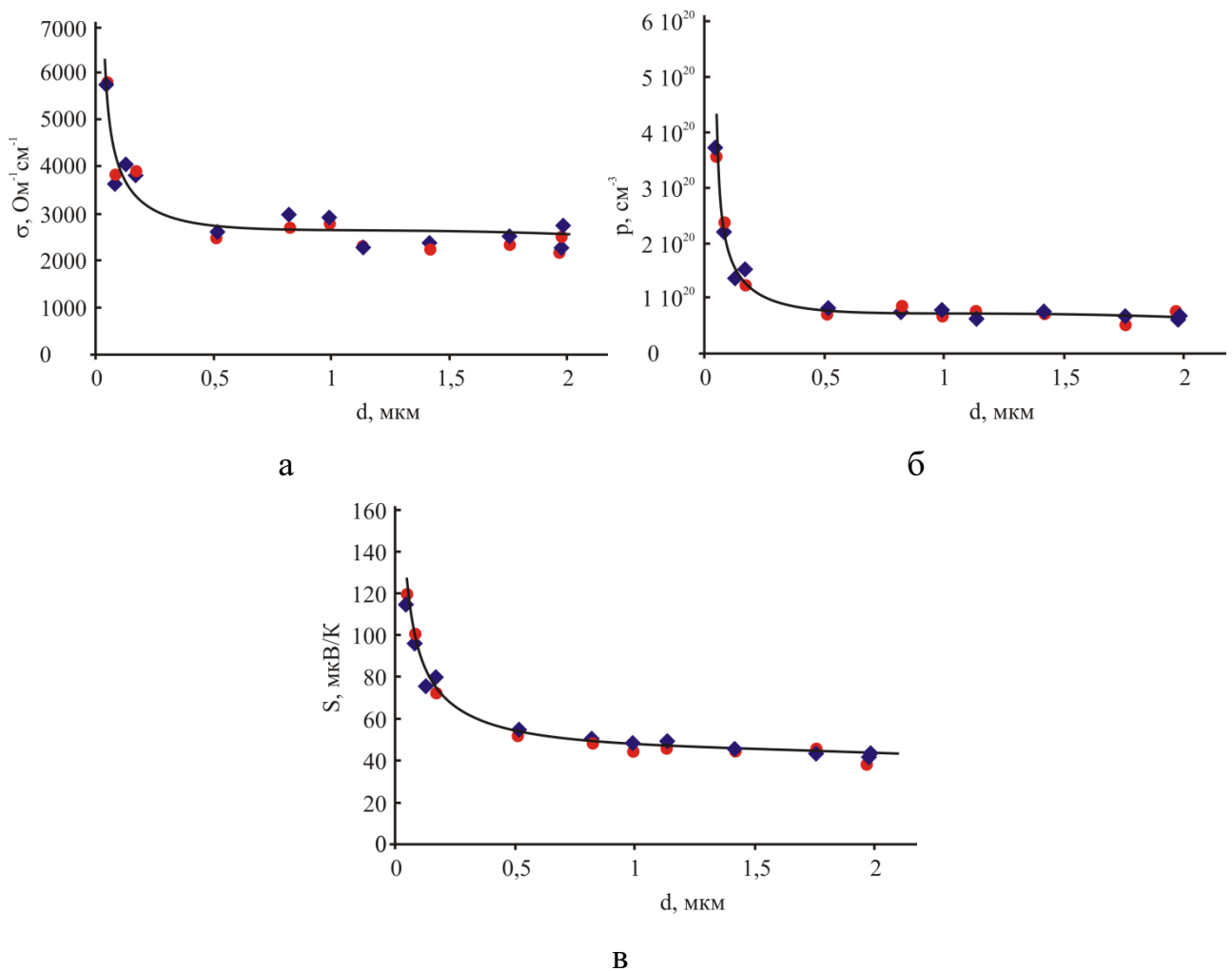


Рис. 2.16. Залежності питомої електропровідності σ (а), холлівської концентрації носіїв заряду n (б), коефіцієнта Зеєбека S (в) від товщини d плівок SnTe:Bi на свіжих сколах слюди-мусковіт. Вміст Bi складає 0,3 мол.%. \blacklozenge - експериментальні вимірювання на розробленому автоматизованому комплексі, \bullet - вимірювання вручну за допомогою стандартних методик з використанням потенціометричного моста Р363.

Бачимо, що зі зменшенням товщини плівок, незалежно від хімічного складу, питома електропровідність суттєво зростає, а для товщин більших $d \approx 0,5$ мкм практично не змінюється. Це пов'язане із зростанням концентрації носіїв заряду в області малих товщин, завдяки акцепторній дії адсорбованого поверхнею кисню. Причому, завдяки донорній дії вісмуту, концентрація носіїв заряду для чистого телуриду є більшою ніж для легованого. При зменшенні товщини плівок отриманих на слюдяних підкладках також зростає коефіцієнт Зеебека, що і призводить до значного підвищення термоелектричної потужності (рис. 2.16, г). Також, плівки отримані на свіжих слюди-мусковіт характеризуються значно більшою термоелектричною потужністю завдяки вдвічі вищому коефіцієнту Зеебека, завдяки кращій структурній впорядкованості за рахунок орієнтаційного впливу підкладки.

Проведені дослідження і порівняння результатів отриманих різними методами підтверджують точність розроблених засобів, а максимальна похибка вимірювань коефіцієнта Холла становила $\sim 5\%$. Похибка вимірювання коефіцієнта Зеебека та електропровідності становить 3% . На розроблений програмно-апаратний комплекс для досліджень термоелектричних властивостей напівпровідникових структур отримано патент на винахід [246].

2.5. Методи та засоби дослідження фотоелектричних параметрів напівпровідникових плівок

Вимірювання електричних параметрів напівпровідникових плівок здійснюється за методикою коли до зразка прикладається достатньо низька напруга і вимірюється струм який протікає через зразок. Напруга генерувалася за допомогою цифро-аналогово перетворювача і була в межах $0.3-3$ В, це забезпечило можливість проводити вимірювання як на постійному струмі так і на змінному струмі різної частоти. Під час вимірювання плівкові зразки розташовувалися в тримачі типової конструкції [247] виконаному на фторопластовій основі, або витравленому на фольгованому склотекстоліті марки

FR4 з чотирма вимірювальними зондами за схемою щупів Кельвіна (рис. 2.17). Тримач через рознімне з'єднання закріплюється в середині тонкостінного алюмінієвого циліндра який забезпечував захист від зовнішнього освітлення. В циліндрі вмонтовані прецизійний давач температури, а також цифровий вимірювач освітленості та джерело світла відповідної частоти. Для створення низьких температур застосовано кріостат, який являв собою кварцову посудину Дьюара, заповнену рідким азотом. На циліндр через ізолюючу прокладку біфілярно намотано ніхромовий нагрівач якій разом з кріостатом забезпечував інтервал температур у робочій зоні змінюється в діапазоні 77-500 К. Похибка вимірювання температур складала 0,5 К, освітленості $\pm 3\%$, провідності $\pm 1\%$.

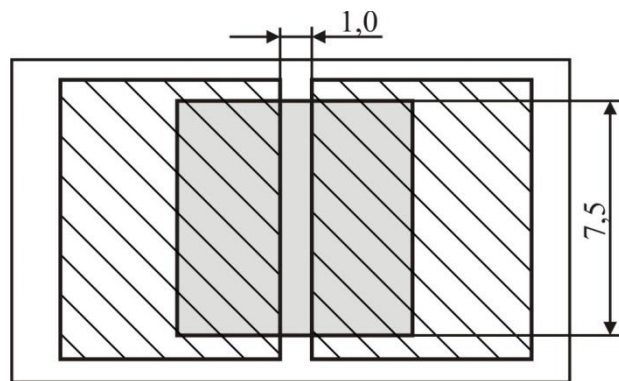


Рис. 2.17. Геометрія зразка, суцільна заливка – напівпровідниковий зразок, заштриховані ділянки – металева плівка.

Виготовлення надійних омичних контактів, які задовольняють всім необхідним вимогам і, при цьому, не руйнують плівку [247, 248], проводилися вакуумним методом осадження срібла в поєднанні з позолоченими підпружиненими притискними контактами, або за допомогою пайки. Вибір основного контактного матеріалу визначався його роботою виходу, а також температурними і механічними властивостями. Для припаювання, як омичний контакт до плівок з дірковою провідністю, використовували срібло, або срібну пасту, а до плівок з електронним типом провідності - індій. Як з'єднувальні елементи – тонкий срібний і мідний провід, діаметром (0,02-0,05) мм. Контроль

властивостей виготовлених контактів проводять, як описано вище, шляхом аналізу ВАХ зразків [249]. Товщину плівок визначали оптичним методом за допомогою мікроінтерферометра МП-4. При цьому забезпечувалась точність $\sim 0,02$ мкм.

Структурна схема спеціалізованої інформаційно-вимірювальної системи наведена на рис. 2.18. У якості керуючого контролера, застосовано STM32F303, який має швидкодіючий багатоканальний 12 бітний АЦП для оцифрування аналогових сигналів. Програма для мікроконтролера написана на С. Так як АЦП може оцифрувати сигнал з частотою 2 мільйони вибірок в секунду, це дасть можливість в подальшому легко розширити функціонал установки для вимірювання повного комплексного імпедансу схеми на частотах до 100 кГц, з виконанням швидких перетворень Фур'є засобами мікроконтролера [250].

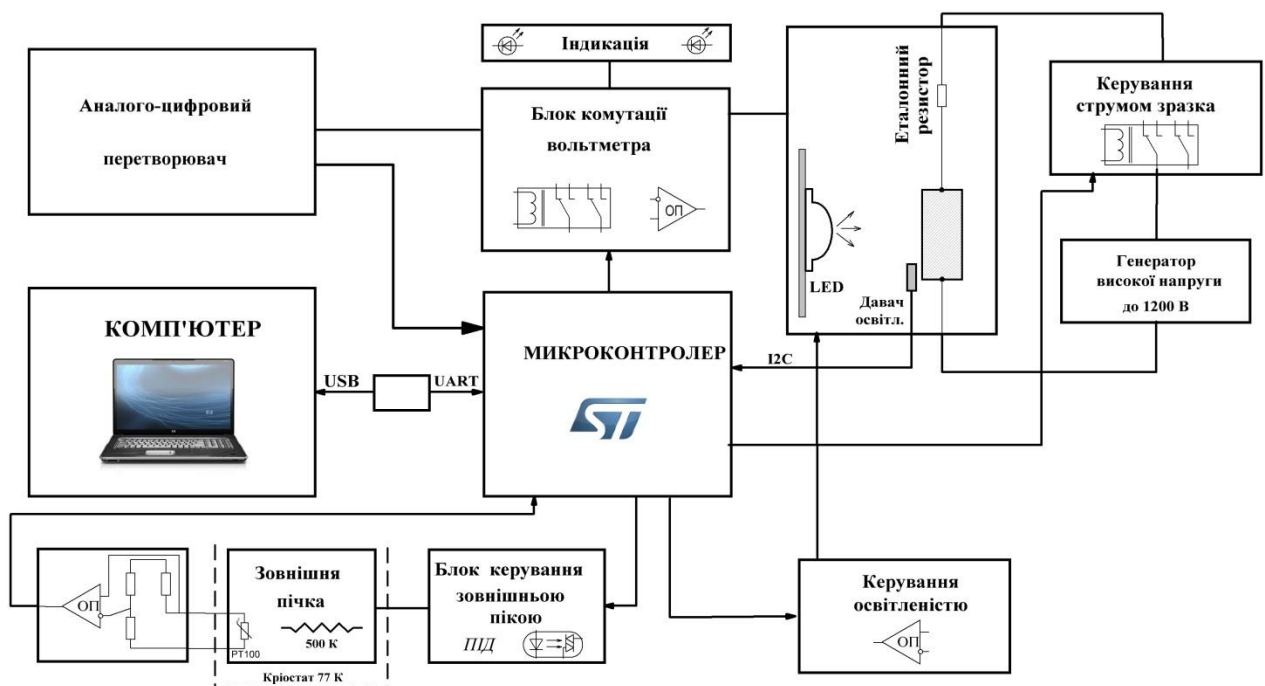


Рис. 2.18. Адаптована функціональна схема модуля вимірювань фотоелектричних параметрів високоімпедансних напівпровідникових плівок.

Зв'язок з комп'ютером здійснюється на апаратному рівні через вбудований USB інтерфейс мікроконтролера, а на програмному за допомогою розробленого інтерпретатора текстових команд, який забезпечував двосторонній обмін даними

між керуючою програмою на персональному комп'ютері та мікроконтролером установки, з підтвердженням виконання та контрольною сумою.

Генератор тестового сигналу реалізовано за допомогою цифро-аналогово перетворювача (ЦАП) мікроконтролера з розв'язкою через RC фільтр і буферний операційний підсилювач що забезпечує рівень сигналу від 0,3 до 3 В. Для реалізації незалежних режимів вимірювання за допомогою тестового сигналу та фотovoltaїчних вимірювань використовується комутація за допомогою геконових мікрореле.

У якості джерела світла можна використовувати лампу розжарювання, глобар, лазер, а у спрощеному варіанті допустиме використання і світлодіодів з потрібним спектром випромінювання, особливо зручно для досліджень в ультрафіолетовій області спектра. Увімкнення основного джерела світла та установка заданої освітленості здійснюється за допомогою другого каналу ЦАП мікроконтролера через стабілізатор струму на операційному підсилювачі. Зворотній зв'язок здійснюється як по струму отриманому з шунта так і за результатами вимірювання освітленості з цифрового I2C давача освітленості, зокрема VEMML6075, VEMML7700CT. Зручність заміни джерела світла дозволяє встановлювати випромінювач потрібної частоти спектру. Також реалізовано можливість керування освітленістю і спектром світлового випромінювання за допомогою RGB світлодіода. Два додаткових канали побудовані аналогічно до основного тільки керуючий сигнал генерується ШІМ мікроконтролера через RC фільтри.

Температура вимірюється платиновим терморезистором PT100 ввімкненим в плече моста, що живиться від прецизійного джерела опорної напруги AD1583. Постійні резистори у плечах моста застосовано SMD 0,1% з малим ТКО. Така схема вимірювання температури є достатньо лінійна, використання каліброваного терморезистора дозволило записати в пам'ять мікроконтролера поправки для різних діапазонів температур, що значно підвищило точність на краях температурного діапазону.

Управління нагрівачами забезпечується симісторними регуляторами, з комутацією при переході напруги через нуль та гальванічною розв'язкою на оптосимісторі МОС3031. Стабілізація температури здійснюється за допомогою пропорційного (ПД) алгоритму.

Програма забезпечує автоматизацію процесу вимірювання та первинну обробку, систематизацію і візуалізацію отриманих даних. Програма на комп'ютері з мікроконтролером обмінюється даними через USB інтерфейс, шляхом відправлення текстових команд та отримання відповіді після їх виконання.

Програма має графічний інтерфейс з вкладниками на яких згруповані основні етапи експерименту. На вкладниці "Ручне керування та параметри експерименту" зібрані основні органи керування та попередні налаштування. У ручному режимі програма дає можливість управляти окремими функціональними блоками незалежно, що зручно при налагодженні та виконувати нестандартного експерименту, реалізовано автоматичний запис результатів.

Наступна вкладника дозволяє вимірювати і будувати вольт-амперні характеристики як при пропусканні постійного струму через зразок, що дозволяє оцінити якість і кількісність контактів. А також вимірювати параметри фотовольтаїчних елементів при різних навантаженнях і освітленостях, оцінювати внутрішній опір і генеруючу потужність сонячного елемента.

Окремо згруповані дослідження фотоелектричних властивостей. Можна досліджувати зміну електропровідності від освітленості з задавати крок зміни освітленості. На вкладниці можна задати тривалість світлового імпульсу, час слідування імпульсів та крок запису. Мінімальний крок 1 мкс, максимальна кількість вимірів в оперативній пам'яті мікроконтролера 1000. Що дає можливість досліджувати динамічні та релаксаційні процеси в напівпровідникових структурах.

В автоматизованому режимі програма також дає можливість проводити як одиночні вимірювання електричних параметрів (після внесення даних про

геометричні розміри зразка, автоматично розраховується питома електропровідність), так і серії вимірювань від часу чи температури з можливістю побудови температурно-часової діаграми запланованих вимірювань (рис. 2.19). У процесі вимірювань передбачена візуалізація на графіках, як часових, так і температурних залежностей вибраних параметрів.

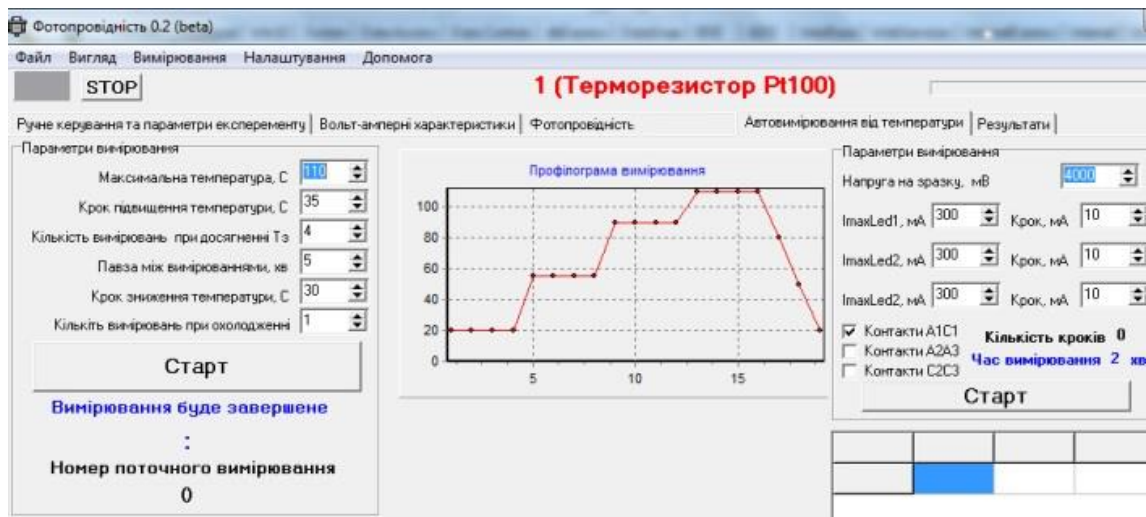


Рис. 2.19. Загальний вигляд вікна розробленої керуючої програми в режимі автоматичних вимірювань фотоелектричних параметрів від температури.

Результати вимірювання кожного зразка зберігаються в базі даних, з можливістю подальшого продовження експерименту чи експорту даних.

Для оцінки точності проведено серію вимірювань тестових резисторів з заданим опором і точністю 0,1 %, результати всіх вимірювань аж до 10 МОм вписалися в точність 3 %. Для резисторів до 100 кОм похибка склала не більше 1 %. Також проводилися вимірювання зразків з відомими характеристиками при різних освітленості і температурі розбіжність результатів склала 2-5 %.

Окремо слід відзначити проблему вимірювань електричних та фотоелектричних параметрів високоомних напівпровідникових матеріалів, зокрема сполук телуриду кадмію, які актуальна завдяки перспективі їх застосування для створення детекторів жорсткого рентгенівського та гамма випромінювання. Тонкі плівки CdTe також використовуються для виготовлення

тонкоплівкових сонячних панелей [195]. Останнім часом також зростає інтерес до наноматеріалів і квантових точок на основі телуриду кадмію.

Типові значення питомого електричного опору даних матеріалі складає 10^8 - 10^9 Ом см [251], і дослідження електричних параметрів таких зразків потребує прецензійної та дорогої електрометричної техніки та є достатньо трудомістким.

Вимірювання електричних параметрів напівпровідникових плівок з великим електричним опором здійснюється за класичною методикою при якій до зразка прикладається достатньо висока напруга і проводиться вимірювання струму який протікає через зразок. Для вимірювання плівкові зразки розташовувалися в тримачі типової конструкції, який виконано на фторопластовій основі. Він містить чотири вимірювальних зонди та вбудований еталонний резистор для вимірювання струму цифровим мікровольтметром.

Для вимірювання електричних та фотоелектричних параметрів високоомних напівпровідникових матеріалів застосовують високу напругу. Генератор високої напруги зібраний на інтегральній мікросхемі (наприклад OZ960) в стандартному увімкненні, і налаштований так, що при навантаженні на ланцюжок з чотирьох однакових резисторів загальним опором 200 кОм генерує напругу 1200 В, різні напруги знімають з відводів резисторів та випрямляють високовольтним швидким діодом, згладжують конденсатором і через вузол комутації подаються на зразок. Управління подачею напруги на зразок реалізовано на електромеханічних реле які управляються мікроконтролером, або здійснюється в ручну.

Увімкнення освітлювача та установка заданої освітленості здійснюється за допомогою ЦАП мікроконтролера через стабілізатор струму реалізований на операційному підсилювачі (рис. 2.20). Зміна довжини хвилі світлового випромінювання здійснюється в ручну, заміною джерела світла або світлофільтра.

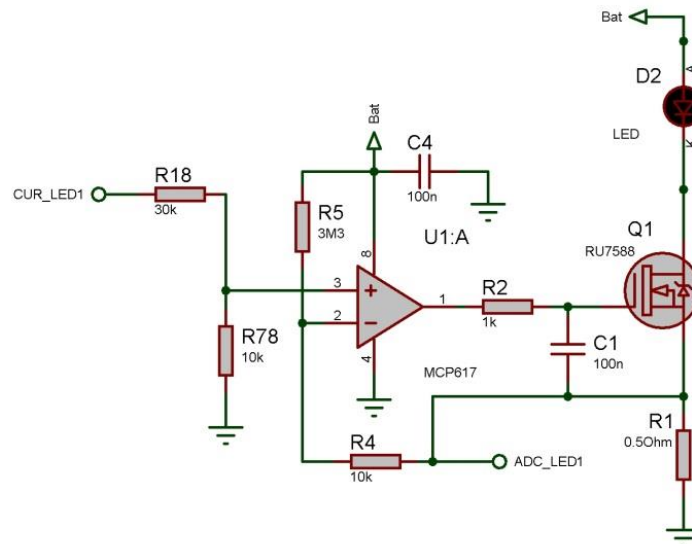


Рис. 2.20. Електрична схема стабілізатора струму світлодіода.

Конфігурація зразків показана на рис. 2.17, тут заштрихованими прямокутниками нарисовані срібні контактні площадки, а сірим прямокутником напівпровідникова високоомна тонка плівка отримана термічним випаровуванням у вакуумі. Для перевірки допустимих напруг досліджували вольт-амперні характеристики. Результати вимірювання вольт-амперної характеристики зразків CdTe приведено на рис. 2.21. Бачимо, що до напруги 600 В ВАХ повністю лінійна і проходить через початок координат, показуючи стабільно опір в 300 ГОм, при подальшому збільшенні напругими прикладеної до зразка, його опір різко зменшується до 150-120 ГОм, що може біти пов'язано з мікропробом в полікристалічному зразку [252].

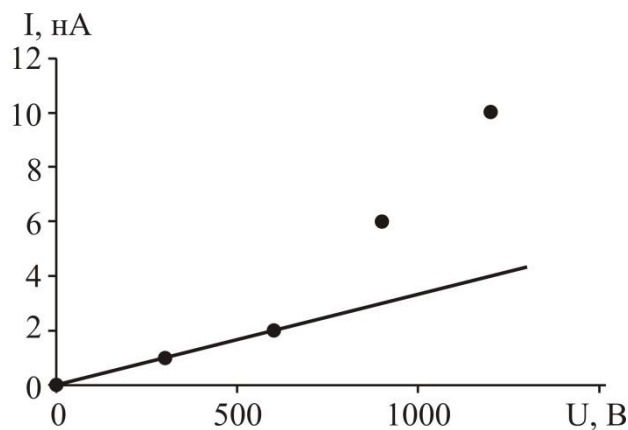


Рис. 2.21. Вольт амперна характеристика плівки CdTe товщиною 540 нм.

Тому дослідження фотопровідності проводили при напрузі не вище 600 В, освітлення здійснювали інфрачервоним трьохватним світлодіодом з довжиною хвилі 940 нм. Отриману залежність питомого електричного опору від приведеної освітленості наведено на рис. 2.22

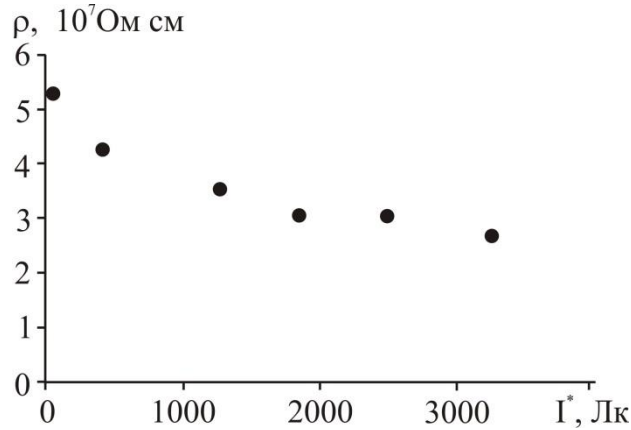


Рис. 2.22. Залежність питомого опору плівки телуриду кадмію товщиною 540 нм від освітленості.

Отримані результати вимірювань питомого опору добре узгоджуються з даними які вдалося знайти в науковій літературі для плівок такого ж хімічного складу та отриманих аналогічними методами.

2.6. Аналіз похибок та способів їх мінімізації

Будь-яка найдосконаліша і інтелектуальна спеціалізована вимірювальна система повинна бути метрологічно коректною, та забезпечувати потрібну точність вимірювань. Основні проблеми метрологічної оцінки є необхідність забезпечення одночасного вимірювання ряду фізичних величин та побудова узагальнених оцінок на основі експериментальних вимірів великого числа параметрів. Багатоканальність потребує оцінки та зменшення, або повного виключення впливу каналів один на одного. Складність опису об'єктів і їх моделювання, ускладнює облік впливу об'єктів на точність вимірювання, а можливість зміни складу вимірювальної системи під конкретний експеримент ускладнює регламентацію вимог до систем на момент їх створення.

Точна оцінка апаратних похибок можлива тільки після реалізації всіх підсистем.

Метрологічне забезпечення включає: визначення похибок вимірювань і метрологічний аналіз результатів вимірювань. Способами метрологічного забезпечення можуть бути випробування, перевірка, калібрування, а способами обробки вимірювальної інформації - аналітичний, метрологічний експеримент, моделювання, математичні залежності для розрахунку похибок і їх характеристик.

Вимірювальні канали систем можуть включати в себе декілька засобів вимірювань різних типів, зокрема, аналогові і цифрові давачі, підсилувачі, вимірювальні перетворювачі та інше. Похибка такої системи бажано визначати експериментальним шляхом. У випадках якщо не можливо використовують розрахунковий метод.

Вихідними даними для розрахунку похибки вимірювальних каналів є

- метрологічні характеристики засобів вимірювань;
- похибка методу вимірювань (методична похибка);
- характеристики впливають величин (наприклад, навколишнє температура, вологість);
- характеристики вимірюваного сигналу.

Основна похибка може бути вказана без поділу її на частини (на систематичну, випадкову і похибка від гістерезису), і цей варіант є найбільш поширеним.

Динамічна похибка вказується за допомогою однієї з наступних характеристик: імпульсна, перехідна, амплітудно-частотна та фазочастотна, амплітудно-фазова характеристика, передавальна функція.

Для розрахунку методичної похибки можуть бути вказані різні фактори впливу, зокрема паразитних ефектів, середньоквадратичне значення або спектральна щільність перешкод в них, ємність, індуктивність і опір джерела сигналу, а також інші фактори, які виникають при створенні системи, що включає засоби і об'єкт вимірювань.

Для термоелектричних вимірювань основними джерелами методичних похибок є паразитні ефекти. Точність даних отриманих при дослідженні гальваномагнітних ефектів залежить не тільки від точності вимірювальних приладів і ретельного аналізу результатів вимірювань, але і від правильного обліку впливу паразитних явищ. Так, сумарна напруга на зондах Холла можна виразити формулою:

$$U_{\Sigma} = U_H + \sum_i U_i \quad (2.1)$$

де U_H - ЕРС Холла і U_i - ЕРС побічних ефектів відповідно.

Існує багато чинників та ефектів які накладаються на вимірювану холлівську напругу, зокрема, до них відносяться наступні:

- ЕРС нееквіпотенціальності, або асиметрії холлівських зондів, обумовлена падінням напруги при протіканні струму через зразок опором R_h , що розміщений між зсунутими на відстань h зондами Холла;
- ЕРС магніторезистивного ефекту, обумовлена модуляцією опору R_n магніторезистивним ефектом;
- Термо-ЕРС, що виникає на холлівських контактах напівпровідник-метал зонда Холла при відмінності температур між зондами Холла в поперечному напрямку;
- ЕРС Еттінгсгаузена – термо-ЕРС в ланцюзі зондів Холла пов'язана з різницею температур на холлівських гранях зразка, обумовленою тим, що носії, швидкість яких в перехресних електричних і магнітних полях відрізняється від середньої, відхиляються до холлівських граней, причому швидкі носії віддають енергію решітці напівпровідника і нагрівають одну холлівських грань зразка, а повільні поповнюють свою енергію за рахунок охолодження решітки на іншій холлівської межі;
- ЕРС Нернста-Еттінгсгаузена, що відрізняється від ЕРС Еттінгсгаузена тим, що потік носіїв обумовлений не електричним полем, а

тепловим dT/dx , причому носії, які рухаються від “горячого” струмового електрода до “холодного”, мають велику енергію в порівнянні з носіями, що рухаються в зворотному напрямку;

- ЕРС Пельтьє-Нернста-Еттінгсгаузена, відрізняється від попередньої тим, що температурне поле dT/dx обумовлено ефектом Пельтьє - виділенням або поглинанням теплоти при проходженні струму через контакт токового електрода зі зразком.

Оцінка впливу ЕРС перерахованих побічних ефектів на ЕРС Холла для різних напівпровідникових матеріалів наведена [115]. Наприклад, для вимірювань які базуються на ефекті Холла вплив паразитних ефектів наведено в табл. 2.1. Як бачимо з табл. 2.1, майже для всіх напівпровідникових матеріалів,

Таблиця 2.1.

ЕРС перерахованих побічних ефектів для різних напівпровідникових матеріалів

Джерело побічного ефекту	Відношення побічного ефекту до ефекту Холла, %						
	Si аморф.	Si крист.	CdTe	GaAs	Ge	InSb	Bi ₂ Te ₃
Напруга нееквіпотенціальності	10 ⁷	10 ⁶	10 ³	100	280	17	5 10 ³
Магніторезистивний ефект	4 10 ⁻⁶	4 10 ⁻⁵	3 10 ⁻²	0,33	0,13	2,2	7 10 ⁻³
Термо ЕРС	3 10 ⁴	3 10 ³	1,9	2,7	8,5	5,6	10 ³
Ефект Еттінгсгаузена	10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁹	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻³	0,12
Ефект Нернста-Еттінгсгаузена	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻²	0,4	0,72
Ефект Пельтьє-Нернста-Еттінгсгаузена	10 ⁻¹⁴	10 ⁻⁸	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻³	0,24

найбільший внесок в вимірювану поперечну ЕРС U_x вносять ЕРС нееквіпотенціальності і термо-ЕРС. Тому навіть усереднення ЕРС Холла не завжди може забезпечити задовільну точність вимірювань, наприклад, при дослідженні напівпровідника з малою рухливістю носіїв, порядку $10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ для отримання усередненої ЕРС Холла з похибкою близько 10% похибка вимірювання напруги повинна бути не гірше 0,01%. Що ставить підвищені вимоги до прецизійності розроблюваного обладнання для таких досліджень.

Тому при виготовленні зразків зонди Холла слід розташовувати якомога точніше один проти одного, для плівкових зразків це може бути досягнуто прецизійною лазерною різкою масок для напилення. Однак, незважаючи на це, напруга нееквіпотенціальності може залишитися значною. Наприклад у високоомному зразку з малою рухливістю носіїв заряду напруга нееквіпотенціальності досягає 100 мВ, в той час як ЕРС Холла - одиниці мікрвольт, а отже, вимірювальний прилад повинен на межі 0,5 В мати хоча б сім значущих цифр. Тому доцільно застосовувати балансування еквівалентної схеми моста зразка, або схему компенсації.

Виконуючи усереднення U_x за двома напрямками струму і магнітного поля, можна виключити ЕРС всіх побічних явищ, крім термомагнітних ефектів, яке є суттєвим в низькоомних напівпровідниках, тому необхідно приймати ретельні заходи для дотримання ізотермічних умов експерименту. Особливо умова ізотермічності важлива для дослідження термоелектричних матеріалів, так як вони мають досить великий коефіцієнт термо-е.р.с. Вимірювання рекомендується проводити при мінімально достатньому струмі, при якому не відбувається помітного нагрівання зразка (потужність яка виділяється повинна не перевищувати одиниць мВт).

Одним з головних чинників, що визначають мінімальний рівень вимірюваного сигналу є напруга шумів. Мінімальний поріг шумів задається тепловим шумом опору R зразка. Спектральна щільність теплового шуму визначається формулою Найквіста

$$S_T = 4kTR \quad (2.2)$$

Спектральна щільність S_T визначається як середній квадрат шумової напруги в одиничній смузі частот Δf , k – стала Больцмана. Тоді напруга теплового шуму зразка відповідно до (5.2) має вигляд

$$\sqrt{\bar{U}_{S_T}^2} = \sqrt{4kTR\Delta f} \quad (2.3)$$

Один з реальних шляхів зменшення напруги теплового шуму - зменшення смуги частот Δf в разі, якщо вимірювання проводяться в смузі частот, в якій напруга $1/f$ -шуму є несуттєвою. Проте зменшення смуги частот еквівалентно збільшенню сталої часу вимірювання, а її збільшувати нескінченно не можна.

Генераційно-рекомбінаційний шум зумовлений захопленням носіїв на пастках і звільненням із них. Цей процес призводить до малих випадкових змін концентрації носіїв, а отже, і провідності. Спектральна щільність шуму

$$S_{GR} = I^2 A / \left(1 + (f / f_c)^2\right) \quad (2.4)$$

де I - струм, що протікає через зразок; A - коефіцієнт генераційно-рекомбінаційного шуму; f_c - характерна частота.

Найбільшу небезпеку при вимірюванні слабких сигналів в напівпровідниках представляє $1/f$ - шум зі спектральною щільністю $S_{1/f} = \alpha_s U^2 / fN$, де α_s - параметр $1/f$ - шуму (приймає значення від 10^{-7} до $2 \cdot 10^{-3}$); U - напруга, прикладена до зразка; N - число носіїв в об'ємі зразка. Джерел $1/f$ - шуму може бути кілька. Одне з потужних джерел розташовується в контактах струмових електродів. Його слід усувати в першу чергу поліпшенням якості контактів. Рекомендується робити вимірювання між потенціальними зондами на зразку так, щоб джерело контактних шумів не опинявся включеним в вимірювальне коло, а для живлення зразка використовувати стабілізоване джерело струму. Подібне джерело шуму може виникати в полікристалічних напівпровідниках. В даному

випадку шум пов'язаний з контактами між кристалітами матеріалу. Ситуація ускладнюється, якщо плівки містять тріщини між кристалітами, цьому сприяє невідповідність температурних коефіцієнтів розширення підкладки і плівки, особливо це актуально при охолодженні до криогенних температур, де надто швидке охолодження призводить до виникнення тріщин та розривів. Рівень $1/f$ шуму в полікристалічних плівках, або зразках з тріщинами може зрости на 4-7 порядків.

Відношення напруги $1/f$ - шуму до ЕРС Холла не залежить від струму що протікає через зразок. Головна небезпека $1/f$ - шуму контактного опору полягає в тому, що він викликає додаткові флуктуації напруги нееквіпотенціальності. При живленні зразка від джерела постійної напруги, при дослідженні високоомних зразків, флуктуації опору струмових контактів всього лише на 1% призводять до таких же флуктуацій напруги нееквіпотенціальності. Якщо, напруга нееквіпотенціальності значно більша ЕРС Холла, то напруга шуму може перевищити корисний сигнал. Тому слід використовувати тільки високостабільне джерело струму для живлення зразка.

Не менш складна проблема вимірювання магніторезистивного ефекту в напівпровідниках з малою рухливістю носіїв заряду. Зі співвідношення $\Delta\rho/\rho = \mu^2 B^2$ слідує, що при $\mu = 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ і $B = 1 \text{ Тл}$ відносна зміна опору рівна 10^{-8} .

Також великій вклад в похибку вносять шуми і наведення у вимірювальних колах. Істотні обмеження в граничні вимірювання можуть внести вимірювальні прилади, рівень шумів яких може перевищувати рівень теплового шуму на 1-2 порядки. Тому при розробці вимірювальних засобів компоненти слід вибирати дуже ретельно. Джерело живлення зразка також може внести шумові перешкоди. Якщо при дослідженні напівпровідників з рухливістю $0,1 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ можна використовувати джерела напруги або струму з електронним стабілізатором, рівень шумів яких нижче вихідної напруги (струму) на 3-5 порядків, то при дослідженні матеріалів з малою рухливістю потрібно застосовувати прецизійні малощумні джерела живлення. Вимоги до джерел живлення решти електроніки менш суворі. Однак такі заходи, як виготовлення якісного зразка і контактів до

нього, вибір малошумних джерел живлення і вимірювальних приладів, можуть виявитися марними при поганому монтажі вимірювальних ланцюгів, неякісного екранування чи невдалому виборі точок заземлення. Зазначені фактори є принципово важливими при дослідженні високоомних зразків і наявності сторонніх електромагнітних полів.

Заходи, що вживаються для усунення зовнішніх перешкод, різноманітні. Вони залежать від конкретної вимірювальної схеми і умов експерименту. Однак є і загальні правила, до яких відносяться наступні. Вимірювальні кола і особливо тримач зразка слід ретельно екранувати. Електричне з'єднання всіх металевих частин корпусів тримача, кріостату, термостата, блоків керування має бути якісним. Сигнальні дроти, кабелі повинні бути екранованими, а екран повинен бути покритий ізоляцією. Особливу увагу необхідно приділяти правильному заземленню приладів і окремих вузлів, а також міжприладних з'єднань. Загальне правило - не з'єднувати корпусу приладів послідовно, а заземлювати їх в одній точці шини заземлення. Потужні прилади (наприклад, електромотор вакуумного насоса, блок живлення електромагніту, освітлювальні прилади з джерелами живлення і ін.) заземлювати на силову шину заземлення. Сигнальний кабель (який з'єднує, наприклад, зразок з вимірювальним блоком повинен бути з'єднаний з корпусом тільки з однієї сторони – зі сторони джерела сигналу або зі сторони вимірювача в залежності від умов експерименту. Тому корпус роз'єму екранованого кабелю також повинен бути ізольований від корпусу блоку. У разі живлення електронних вузлів (наприклад, попередніх підсилювачів) від декількох джерел загальний провід кожного джерела живлення повинен бути проведений в кабель окремо від інших, а їх з'єднання з корпусом має бути виконано в загальній точці в блоці, де знаходяться джерела. Сигнали з зондів Холла і потенційних зондів повинні надходити на диференційний вхід вимірювального приладу, що сприяє істотному зменшенню синфазних перешкод. В окремих випадках доцільно перевірити оптимальний вибір точки заземлення або місця з'єднання екрану кабелю з корпусом, спостерігаючи за рівнем напруги шумів і наведень за допомогою осцилографа.

При послідовному з'єднанні декількох засобів вимірювань похибки, проходячи через вимірювальний канал з функцією передачі можуть посилюватися або послаблюватися. Для обліку цього ефекту використовують коефіцієнти впливу, а всі похибки перед підсумовуванням приводять до виходу вимірювального каналу шляхом множення на коефіцієнт впливу.

В цілому при оцінці похибки вимірювальних каналів автоматизованих систем слід по можливості використовувати експериментальний метод. Так як типовою проблемою, при розрахункових методах, є відсутність багатьох вихідних даних, в такій ситуації в метрологічній інструкції 2232-2000 рекомендується використовувати такі припущення:

- середньоквадратичне значення похибки приймати рівним половині межі допустимих значень похибки;
- математичне очікування основної і додаткової похибки приймається рівним нулю;
- вважати відсутньою кореляцію між окремими складовими похибки;
- функції розподілу зовнішніх впливають величин передбачаються рівномірними або нормальними;
- вважається, що інерційні властивості засобів вимірювань не впливають на похибку вимірювань.

Усереднення результатів багаторазових вимірювань, як це часто застосовують при гальваноманітних вимірюваннях, ефективно тільки при великій складовій випадкової похибки, і на практиці дає підвищення точності не більш ніж в 2 - 3 рази. Але таким способом можна істотно підвищити роздільну здатність. При виборі частоти дискретизації аналогового сигналу перед вимірами, необхідно щоб спектр перешкоди лежав нижче половини частоти дискретизації, або використовувати додатково фільтри. Коли точне обчислення похибки є складним чи неможливим, одним із шляхів може бути використання засобів вимірювальної техніки з надмірністю по точності.

Висновки до розділу 2

Представлена характеристика використовуваних парофазних методів отримання конденсатів на основі PbTe за різних технологічних факторів; конструкція вакуумних нагрівачів підкладок; способи проведення технологічних процедур. Особливо звернено увагу на метод флеш-випарювання, який дає можливість відтворювати однаковий склад випареного порошку з невеликою кількістю легуючої добавки 0,1-1 ат. %.

Описано методики рентгеноструктурних досліджень та атомно-силової мікроскопії для дослідження структурних особливостей формування тонких плівок в залежності від технологічних факторів отримання.

Розроблена структурна та електрична схема, та сконструйована діючий вимірювальний комплекс для дослідження коефіцієнта Зеєбека, холлівської концентрації носіїв, питомої електропровідності напівпровідникових плівкових термоелектричних матеріалів. Показано що область його застосування не обмежується лише дослідженням термоелектричних матеріалів, а завдяки розробленому тестовому елементу – холлотрону, дає можливість вимірювати концентрацію та рухливість носіїв заряду в технологічному циклі формування напівпровідникових структур на основі GaAs та проводити електрофізичне діагностування їх надійності. Проведено експериментальні дослідження, як зразків з відомими властивостями так і порівняння результатів досліджень з аналогічними результатами на тих же зразках отриманих іншими методами, а також з даними наявними в літературі показали добре узгодження, що підтверджує необхідні точність розроблених засобів.

Вдосконалено класичну методику дослідження термоелектричних параметрів напівпровідникових структур на основі розробленої конструкції вимірювальної комірки у поєднанні з рідинними термостатами, що дозволило підвищити точність контролю за градієнтами температур та вимірювати коефіцієнт Зеєбека з похибкою менше 1%.

Запропоновано методику вимірювання фотопровідності та електропровідності напівпровідникових плівок з високим електричним опором

до 10^{12} Ом. Розроблена вимірювальна система для дослідження електропровідності, фотопровідності напівпровідникових плівок, вольт-амперних та навантажувальних характеристик фотовольтаїчних комірок при різній освітленості та в діапазоні температур 77-500 К. Похибка вимірювання не перевищувала 2-5 %.

РОЗДІЛ 3

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТЕЛУРИДІВ

Проведено дослідження термоелектричних властивостей тонкоплівкових напівпровідникових структур, розглянуто математичні та фізичні моделі які дають змогу визначити електрофізичні параметри досліджуваних матеріалів, які важко, або взагалі не піддаються прямим експериментальним вимірюванням. Зокрема визначення концентрації та рухливості носіїв заряду у при поверхневій області та на межах міжкристалічних зерен, визначення питомої електропровідності міжкристалічних меж, розмірів зерен.

Встановлено залежності термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури, та технологічних факторів отримання, та отримано тонкоплівкові структури з покращеними термоелектричними властивостями.

Розроблено методику отримання гнучкого тонкоплівкового термоелектричного генератора енергії.

3.1 Теоретичні моделі, параметри та властивості тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів

Вибір моделей, факторів та методів обробки експериментальних даних базувався на врахуванні фізичних процесів перенесення носіїв струму в тонких плівках, що здійснюють основний внесок у експлуатаційні властивості напівпровідникового тонкоплівкового матеріалу.

Для подальшого аналізу накопичених експериментальних даних вибрано фізичні моделі, які описують основні електричні властивості напівпровідника і дають можливість наближено визначити параметри, які не підлягають прямим вимірюванням, а також оцінити механізми електропровідності і розсіювання носіїв струму.

У тонких плівках параметри приповерхневого шару значно відрізняються від об'ємного. Враховуючи це, для оцінки електричних властивостей

приповерхневого шару у плівках зручно використовувати двошарову модель Петріца [253]. У цій моделі тонку плівку представляють як таку, що складена з двох шарів: приповерхневого (з індексом s) (область поверхневого заряду) завтовшки d_s , холлівських коефіцієнтом R_s , рухливістю носіїв заряду μ_s , коефіцієнтом Зеебека S_s і об'ємного (b), що характеризується відповідно аналогічними величинами (d_b , R_b , μ_b , S_b), які з'єднані паралельно. Загальна товщина плівки $d = d_s + d_b$.

У цьому випадку згідно [253]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (3.1)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \quad (3.2)$$

$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}; \quad (3.3)$$

$$S = \frac{S_s \sigma_s d_s + S_b \sigma_b d_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3.4)$$

За умови відомих експериментальних значень σ , R , μ , S , об'ємних σ_b , R_b , μ_b , S_b та загальної товщини плівки d , із виразів (3.1)-(3.4) можна наближено визначити товщину d_s і параметри приповерхневого шару σ_s , R_s , μ_s , S_s відповідно.

Для визначення поверхневих коефіцієнтів використовувався метод найменших квадратів. При апроксимації провідності формулою (3.1) отримуємо функцію двох змінних d_s і σ_s , мінімізацію якої реалізували з застосуванням алгоритму мінімізації функцій багатьох змінних методом деформованого багатогранника (за Нелдером і Мидом). Реалізація описаної методики,

незважаючи на відносну простоту, показала хорошу ефективність – знаходження мінімуму відбувається за 80–100 ітерацій і займає одиниці мілісекунд.

Точнішою моделлю, яка описує кінетичні процеси, що відбуваються в тонких плівках, є модель Фукса-Зондгеймера [254]. Дана модель достатньо добре описує товщинні залежності електричних параметрів плівок, і дає можливість визначити домінуючі механізми розсіювання носіїв струму, враховуючи розмірні ефекти, пов'язані з розсіюванням на зовнішніх поверхнях плівки. Електропровідність плівки σ в даній моделі визначається з кінетичного рівняння Больцмана [254, 255] і для граничного випадку $k \gg 1$ (товсті плівки) рівна:

$$\sigma = \sigma_b \left(1 + \frac{3}{8k} (1-p) \right)^{-1}, \quad k \gg 1. \quad (3.5)$$

Для достатньо тонких плівок ($k \ll 1$)

$$\sigma = \sigma_b \frac{3}{4} \frac{1+p}{1-p} k \ln \frac{1}{k}, \quad k \ll 1, \quad (3.6)$$

де l – довжина середнього пробігу електронів, σ_b – електропровідність масивного зразка, безрозмірна товщина $k=d/l$, p – коефіцієнт дзеркальності (імовірність дзеркального відбивання без втрати імпульсу, $0 \leq p \leq 1$). При $p = 0$ матимемо повністю дифузне розсіювання, а при $p=1$ – дзеркальне відбивання.

Прояв розмірного ефекту в залежностях холлівського коефіцієнта R_H від товщини плівки у випадку магнітного поля напрямленого перпендикулярно до поверхні, у рамках моделі Зондгеймера може бути визначений з співвідношення [254]:

$$R_H = R_{Hb} \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} \frac{1}{k (\ln k^{-1})^2}, \quad k \ll 1. \quad (3.7)$$

У випадку дифузного розсіювання на поверхні рухливість носіїв заряду визначається як [256, 257]:

$$\mu = \mu_b \left(1 + \frac{d}{l} \right)^{-1}, \quad (3.8)$$

де μ_b – рухливість носіїв заряду в об'ємному матеріалі.

У полікристалічних плівках, крім вільної поверхні, електронний транспорт носіїв заряду визначається як самими кристалітами, так і міжзеренними межами [258].

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів τ_3 визначається як

$$\tau_3 = Dv^{-1}, \quad (3.9)$$

де v – теплова швидкість носіїв заряду, яка у випадку виродження напівпровідника, не залежить від температури.

При цьому згідно [259]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3.10)$$

де n – концентрація носіїв, D – середній розмір зерна, q – заряд носіїв, h – стала Планка.

Згідно моделі Тейлера [260, 261] розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 v$, тут λ – ефективна середня довжина вільного пробігу носіїв заряду у нескінченно товстій плівці (об'ємному матеріалі). Тоді

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (3.11)$$

Тут σ_0 – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці

(об'ємному матеріалі). Рівняння (3.11) описують пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\sigma \sim d^{-1}$, де $A = \sigma_0$; $B = -\frac{3}{8}\sigma_0\lambda(1-P)$. Із рівняння (3.11) бачимо, що пряма пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, яка і визначає σ_0 . З тангенса кута нахилу прямої визначаємо величину в яку входить λ . І у випадку повністю дифузного розсіювання ($P=0$), то можна визначити λ і σ_0 .

Існує також і бар'єрна теорія, яка розглядає границю зерна як енергетичний бар'єр. Якщо структура кристалітів упорядкована, то міжзеренні межі є досить розупорядкованими [262]. Враховуючи природу області міжзеренних меж, електронні властивості полікристалу, згідно моделі [262], визначаються процесами захоплення носіїв обірваними зв'язками атомів, які локалізовані на межах зерен. Для бар'єрної області розглядають два основних механізми переносу заряду: механізм термоелектронної надбар'єрної емісії і механізм підбар'єрного тунельного транспорту. В цьому випадку провідність полікристалу з розміром кристаліта L буде визначатися виразом [262].

$$\sigma = \frac{Lq^2 p}{\sqrt{2\pi m^* kT}} e^{-\frac{qV_b}{kT}}. \quad (3.12)$$

Враховуючи, що

$$\sigma = q\mu p, \quad (3.13)$$

ефективне значення рухливості при цьому буде становити

$$\mu = \frac{Lq}{\sqrt{2\pi m^* kT}} e^{-\frac{E_b}{kT}}, \quad (3.14)$$

де $E_b = qV_b$, V_b – потенціал бар'єру, T – температура, p – концентрація носіїв струму, k – стала Больцмана, m^* – ефективна маса носія заряду, q – заряд електрона.

При одночасній і незалежній реалізації у плівках декількох механізмів розсіювання результуюча рухливість носіїв заряду у плівок визначається правилом Маттісена [263]. Якщо концентрація носіїв і їх ефективна маса сталі, тоді для поверхневого $\mu_{\text{п}}$ і зерногораничного $\mu_{\text{з}}$ механізму розсіювання можна записати:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{п}}} + \frac{1}{\mu_{\text{з}}}, \quad (3.15)$$

де μ – експериментально визначена рухливість.

Також вплив міжзеренних меж зручно досліджувати в рамках електротехнічної моделі [264], у якій у найпростішому випадку тонка полікристалічна плівка, представляється у вигляді структури кристалітів кубічної форми з довжиною ребра L з міжзеренними межами товщиною h (рис. 3.1,а). При цьому лінійний розмір самого монокристалічного зерна будуть рівні $d=L-2h$, а його опір $R_0=\rho_0d^{-1}$, тут ρ_0 – питомий опір кристалітів. Також, така електротехнічна комірka матиме ще опори міжзеренних меж, два опори $R_{\text{г}\perp}$ послідовних до R_0 і чотири опори $R_{\text{г}\parallel}$, включених паралельно (рис. 3.1, б):

$$R_{\text{г}2} = \frac{1}{4}R_{\text{г}\parallel} = \rho_{\text{г}} \frac{1}{L^2 - d^2}, \quad (3.16)$$

$$R_{\text{г}1} = 2R_{\text{г}\perp} = \rho_{\text{г}} \frac{L-d}{d^2}. \quad (3.17)$$

Де $\rho_{\text{г}}$ – питомий опір міжзеренних меж.

З аналізу еквівалентної схеми (рис. 3.1, в), загальний опір кристаліта разом з міжзеренними межами R_e визначатиметься формулою:

$$R_e = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}. \quad (3.18)$$

А питомий електричний опір:

$$\rho_e = R_e L = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})L}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}. \quad (3.19)$$

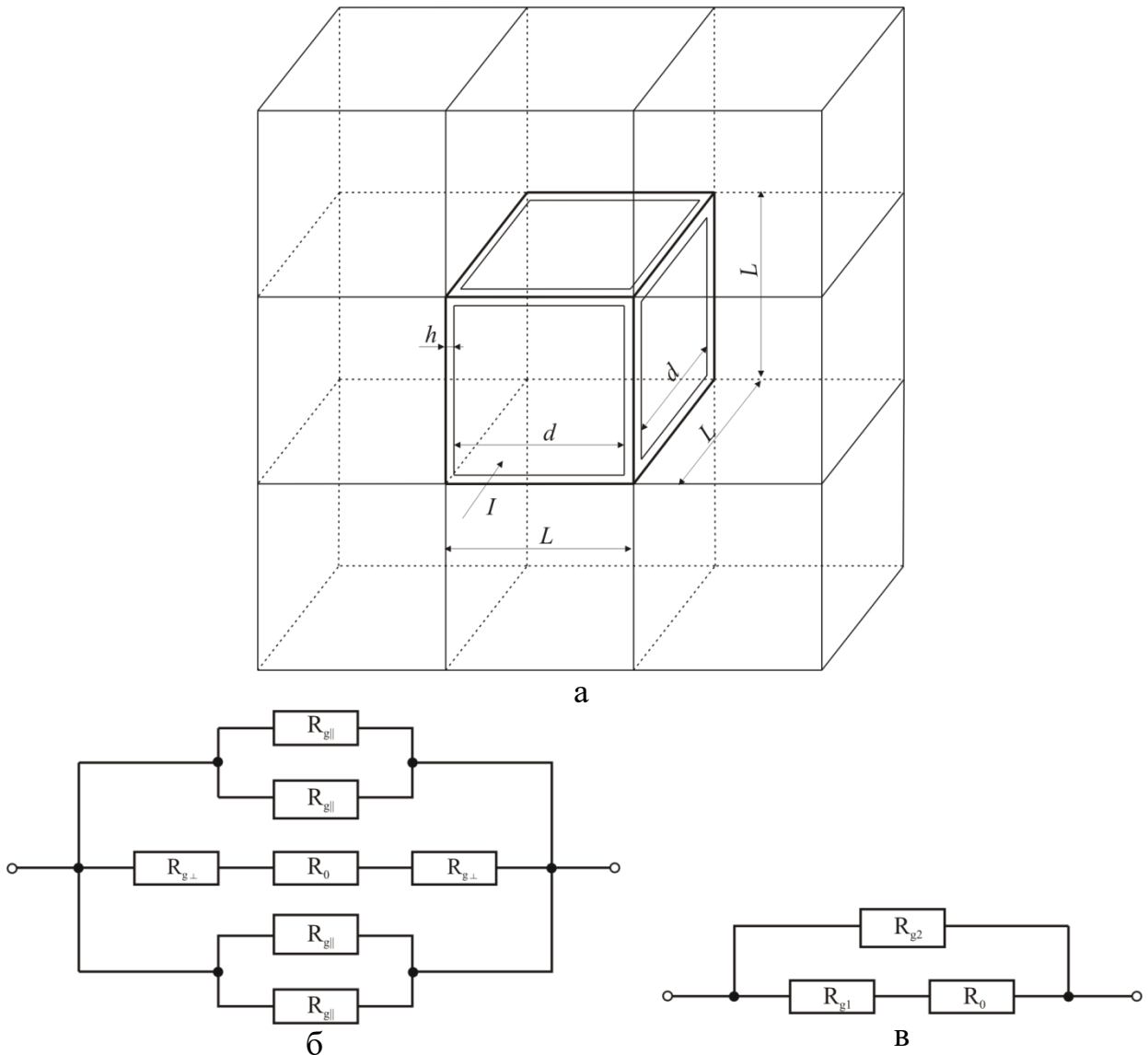


Рис. 3.1. Модель полікристалічної плівки (а), та еквівалентні електричні схеми (б, в).

Для тонких крупнокристалічних плівок форма кристаліта часто має форму близьку до паралелепіпеда, з значно меншою довжиною ребра в напрямку

перпендикулярному до поверхні плівки ніж у напрямках вздовж поверхні плівки. В цьому випадку варто застосовувати більш складну модель схематично представлену на рис. 3.2. Тут тонку плівку представляють як систему плоских кристалітів у вигляді паралелепіпедів з основою $L_1 \times L_1$, висотою L , і міжзеренними межами товщиною h (рис. 3.2,а). Аналогічно, враховуючи еквівалентну схему зображену на рис 3.2, б, в, отримаємо:

$$R_{g21} = \frac{1}{2} R_{g||1} = \rho_g \frac{L_1}{2Lh}, \quad (3.20)$$

$$R_{g22} = \frac{1}{2} R_{g||2} = \rho_g \frac{L_1}{2d_1 h},$$

$$R_{g1} = 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{2h}{dd_1}. \quad (3.21)$$

Де ρ_g – питомий електричний опір області міжзеренних меж.

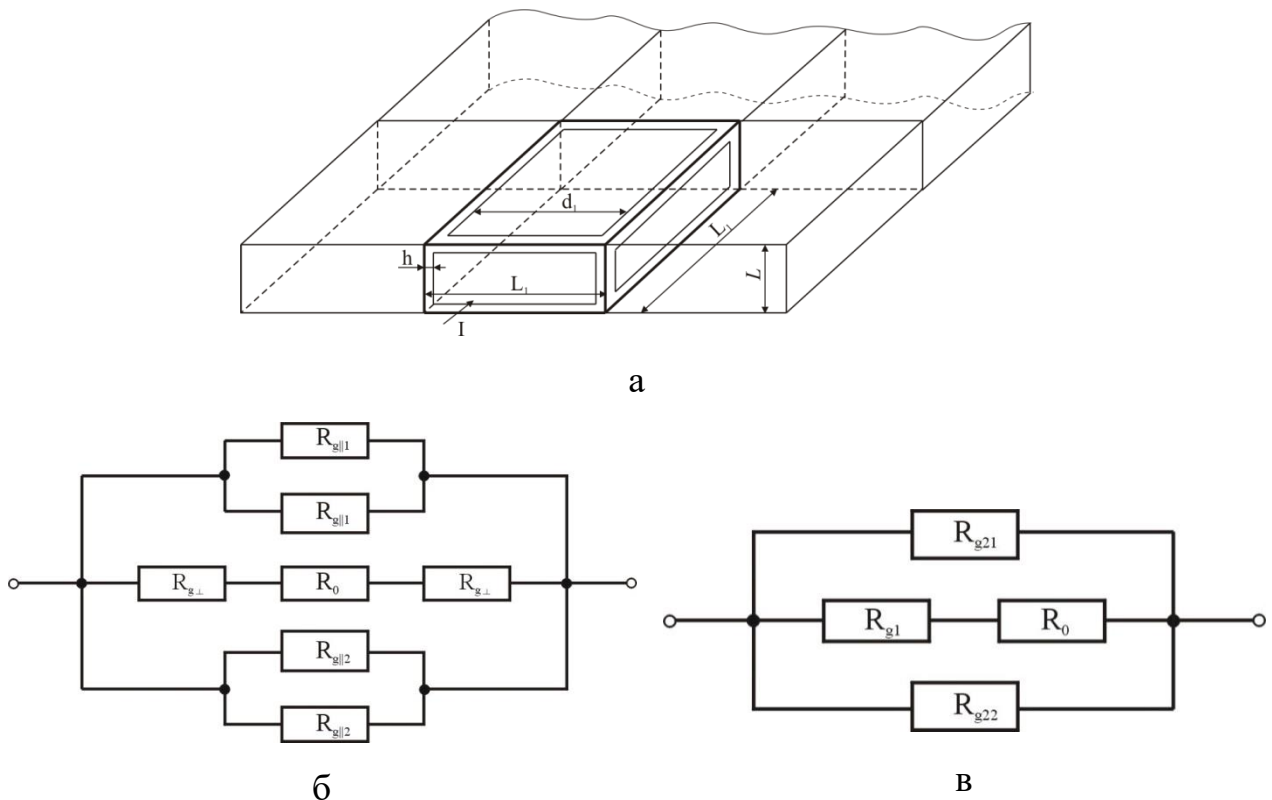


Рис. 3.2. Модель полікристалічної плівки (а), та еквівалентні електричні схеми (б, в).

А, загальний електричний опір кристаліта разом з міжзеренними межами R_e визначатиметься виразом:

$$R_e = \frac{(R_0 + R_{g1})R_{g21}R_{g22}}{R_{g21} + R_{g22} + (R_0 + R_{g1})R_{g22} + (R_0 + R_{g1})R_{g21}}. \quad (3.22)$$

Маючи опір електротехнічної комірки плівки R_e еквівалентний питомий опір визначатиметься:

$$\rho_e = R_e L. \quad (3.23)$$

Дана модель дає можливість визначити товщину міжзеренних меж, їх питомий опір, а також їх зміни у процесі структурної перебудови у плівках наприклад під час відпалу. Така модель є достатньо простою і як показали дослідження ефективно описує реальні процеси в полікристалічних напівпровідникових плівках, зокрема процеси рекристалізації.

Вибрані моделі враховують основні фізичні процеси, що здійснюють вклад у електричні властивості напівпровідникового матеріалу і дають можливість вибрати для аналізу необхідні експериментальні параметри, враховуючи товщину плівки і структуру досліджуваного матеріалу, та визначити переважаючий механізм розсіювання носіїв, оцінити параметри приповерхневих шарів, вплив міжзеренних меж, які не піддаються прямим вимірюванням.

Надійність і омичність електричних контактів, відсутність мікротріщин в зразку при вимірюваннях має важливе значення, оскільки їх порушення призводить до виникнення досить великих похибок і навіть промахів. Аналіз якості контактів вже в процесі вимірювання суттєво підвищує надійність і достовірність отриманих експериментальних результатів, виключаючи завідомо невірні дані, зокрема, при порушенні контактів чи утворенні мікротріщин в плівці, які можуть появитися внаслідок термічних чи механічних напружень. Тому був розроблений аналітичний модуль використовує базу даних попередніх експериментів, який дає можливість швидко та ефективно аналізувати отримані дані для зразків одної серії, що відрізняються певним параметром, наприклад, товщиною.

Для експрес дослідження якості та омичності контактів аналізували вольт-амперну характеристику на предмет лінійності і симетричності в обох напрямках протікання струму. Так як електричний опір, при умові протікання малих тестових струмів, які суттєво не нагрівають зразок, не змінюється, то у випадку омичності контактів залежність струму від напруги буде лінійною $I=GU$. Аналіз вольт-амперної характеристики дає можливість оцінити якість контактів і правильність вибору контактного матеріалу. Величина провідності G також використовується для аналізу результатів вимірювання на предмет цілісності контактів та відсутності пошкоджень зразка в процесі експерименту, значне відхилення свідчить про проблеми з контактами, або пошкодження зразка і подальше продовження експерименту недоцільне.

Програмний модуль для комп'ютерного аналізу та моделювання написаний в середовищі програмування Delphi. Для реалізації всіх трьох моделей необхідно здійснювати апроксимацію даних різними залежностями, з різною кількістю параметрів [265]. Враховуючи це, процедуру, для реалізації методу найменших квадратів із застосуванням алгоритму мінімізації функцій багатьох змінних методом деформованого багатогранника, зроблено параметризованою. Реалізовано, як можливість вибору виду функції, кількості змінних, так і налаштування параметрів апроксимації. Розроблена програма має зручний графічний інтерфейс, представлений на рис. 3.3.

Для кожної з розглянутих в даному розділі моделей в програмі реалізована окрема вкладинка з можливістю задавати відомі параметри та вибирати режими аналізу і параметри апроксимації. У нижній частині вікна програми, у вигляді таблиці, відображаються систематизовані експериментальні дані. Ліва частина вікна програми виділена під відображення отриманих результатів у вигляді графіків.

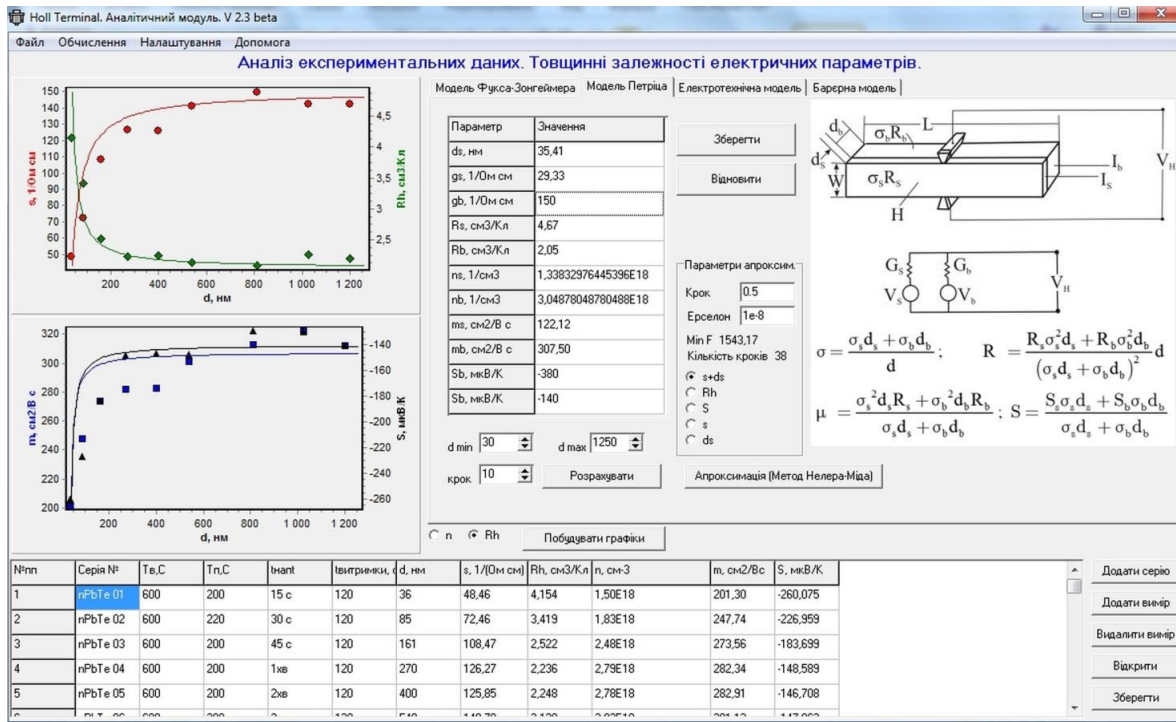


Рис. 3.3. Загальний вигляд вікна аналітичного модуля програми

3.2. Вплив технологічних факторів отримання на структуру і електрофізичні властивості тонких напівпровідникових плівок

Плівки для дослідження отримували термічним напиленням у високому вакуумним із наперед синтезованого матеріалу n-PbTe на підкладки виготовлені із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та поліамідної стрічки типу ПМ-1. Температура випарника при напиленні складала $T_v=(860-970)$ К, а температура підкладок при осадженні $T_{п}=(420-520)$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (0,25–10) хв та контролювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

На рис. 3.4 наведено експериментальні результати для питомої електропровідності і коефіцієнта Холла для тонких плівок n-PbTe даної серії отриманих на підкладки із свіжих сколів слюди, та співставленні результати розрахунків за моделлю Петріца і моделлю Фукса-Зонгеймера.

Проведено вимірювання електричних параметрів 9 зразків різної товщини. На рис. 3.3. на знімку робочого екрана наведено загальний вигляд аналітичного модуля програми з опрацьованими даними для серії з дев'яти зразків. Для

розрахунку згідно моделі Петріца використовуються дані про електричні параметри об'ємного матеріалу, а також результати експериментальних вимірювань на основі яких визначаються електричні параметри приповерхневого шару досліджуваних плівок.

З моделі Фукса-Зондгеймера, апроксимуючи отримані результати експерименту залежностями (2.5)–(2.7), знаходимо коефіцієнт розсіювання носіїв заряду поверхнею плівки. А використовуючи залежність (2.11), отримуємо рухливість носіїв заряду, яка враховує вплив міжзеренних меж. Як бачимо, обидві моделі добре описують експеримент.

На рис. 3.4, криві 1 розраховані з рівнянь (3.1), (3.2), а крива 2 розрахована для випадку тонких плівок ($k < 1$) з рівнянь (3.5)–(3.7). Тут враховано тільки експериментальні дані, які відповідають зазначеній умові. У табл. 3.1 зведено всі результати, отримані внаслідок моделювання. Також проведено розрахунок впливу меж зерен, які створюють потенціальний бар'єр, та отримано енергію активації електропровідності 0,08–0,1 еВ, це вказує на відносно невеликий вплив меж зерен на загальну електропровідність матеріалу. Варто відзначити, що отриманий коефіцієнт дзеркальності 0,4 та отримана довжина вільного пробігу 260 нм добре співпадають із даними аналогічних досліджень. Отриманий результат можна пояснити тим, що для плівок, отриманих на свіжих сколах слюди, характерною є мозаїчна структура, що забезпечує отримання тонкоплівкового матеріалу з достатньо високою структурною досконалістю.

Таблиця 3.1

Електричні параметри поверхневого шару тонких плівок РbТе

Параметри приповерхневого шару	
$\sigma_s, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	29,33
$R_{Hs}, \text{см}^3/\text{Кл}$	4,67
$n_s, \text{см}^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{18}$
$\mu_s, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	122,12
$S_s, \text{мкВ/К}$	-380
$d_s, \text{нм}$	35,41

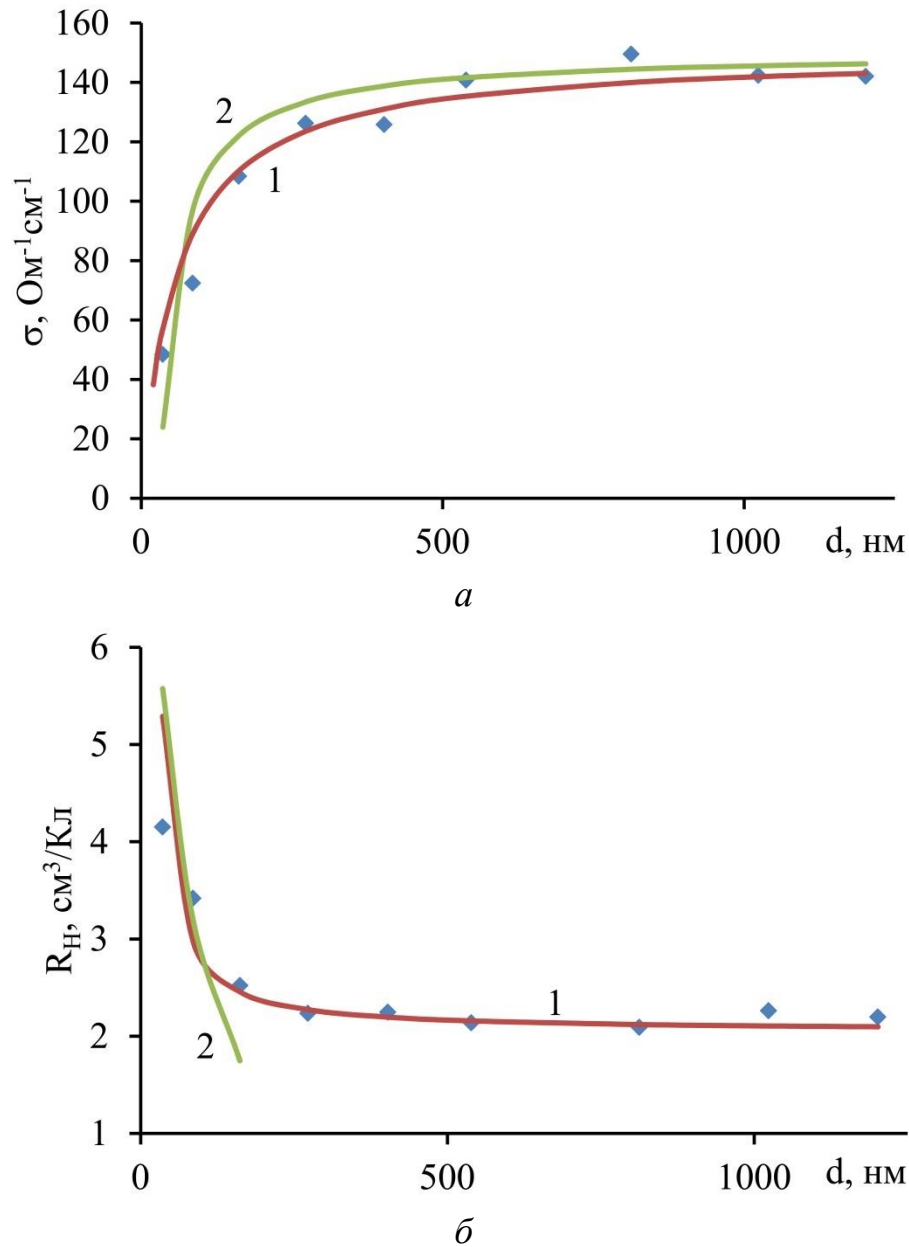


Рис. 3.4. Товщинні залежності електричних параметрів зразків PbTe: а – питомої електропровідності, б – коефіцієнта Холла (♦– експериментальні дані, крива 1 – розрахунок згідно моделі Петріца, 2 – розрахункова крива згідно моделі Фукса-Зонгеймера)

Для полікристалічних плівок з відносно невеликим розміром кристалітів вплив границь зерен на термоелектричні властивості є досить суттєвий.

Зокрема, проведені дослідження для полікристалічних плівок PbTe та SnTe на поліамідних підкладках з розмірами кристалітів 0,01-0,12 мкм. При отриманні одночасно напилювалися по два зразки, один для структурних досліджень інший

для термоелектричних. Структуру зразків досліджували методами АСМ Nanoscope 3a Dimension 3000 (USA) у режимі періодичного контакту. З результатів АСМ досліджень поверхні та отриманих профілограм у програмі Gwyddion були визначені розміри нанокристалів як у латеральному так і у нормальному до поверхні напрямку та шорсткість поверхні.

АСМ-зображення для досліджуваних плівок наведено на рис. 3.5. З отриманих зображень бачимо, що одержані зразки складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. З профілограм визначили залежності середніх розмірів кристалітів у латеральному і нормальному до поверхні напрямках від товщини плівки (рис. 3.6).

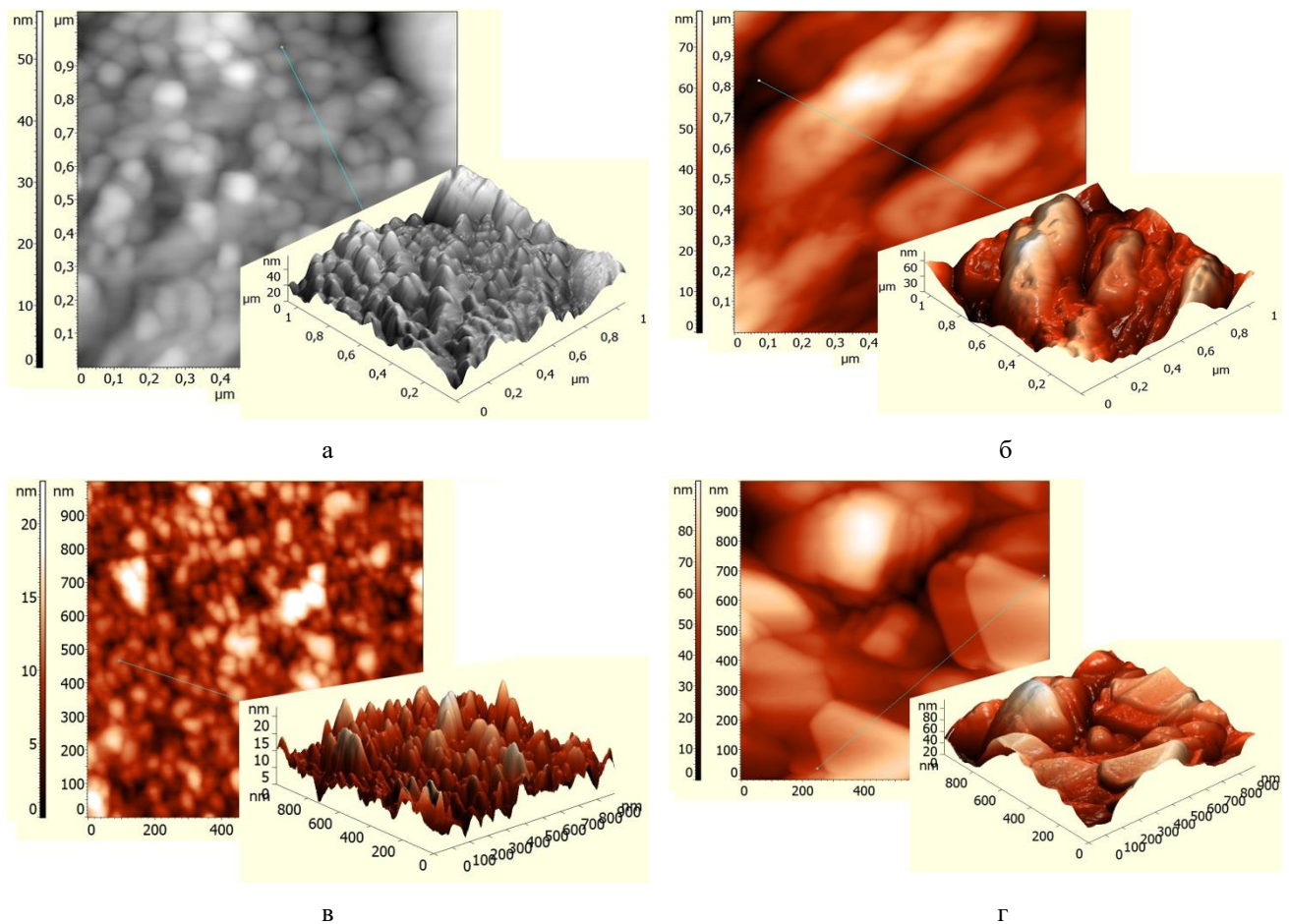


Рис. 3.5. АСМ-зображення поверхні плівок PbTe (а,б) і SnTe (в,г) на поліамідній підкладці. Товщина, мкм: 0,16 (а), 0,76 (б), 0,1 (в), 2,6 (г).

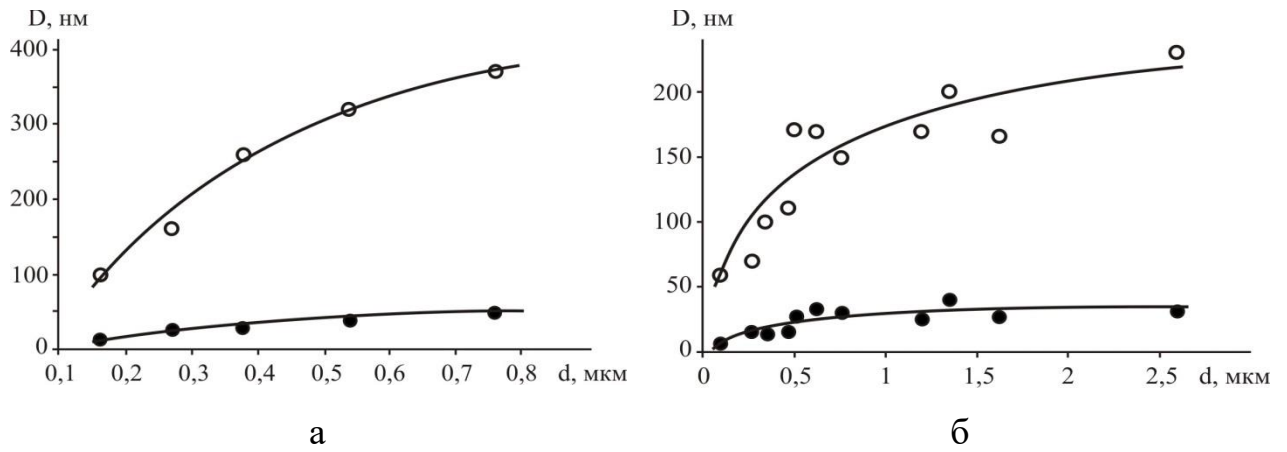


Рис. 3.6. Товщинні залежності середніх розмірів кристалітів для плівок РbTe (а) і SnTe (б) у нормальному (●) і латеральному (○) до поверхні підкладки напрямках.

Бачимо, що із зростанням товщини плівки розміри кристалітів також збільшуються, причому, в обидвох напрямках, з виходом на насичення при товщина більше 1,50 мкм [266].

На рисунках рис. 3.7-рис.3.8 представлено залежності питомого опору і рухливості носіїв струму для плівок РbTe і SnTe від товщини.

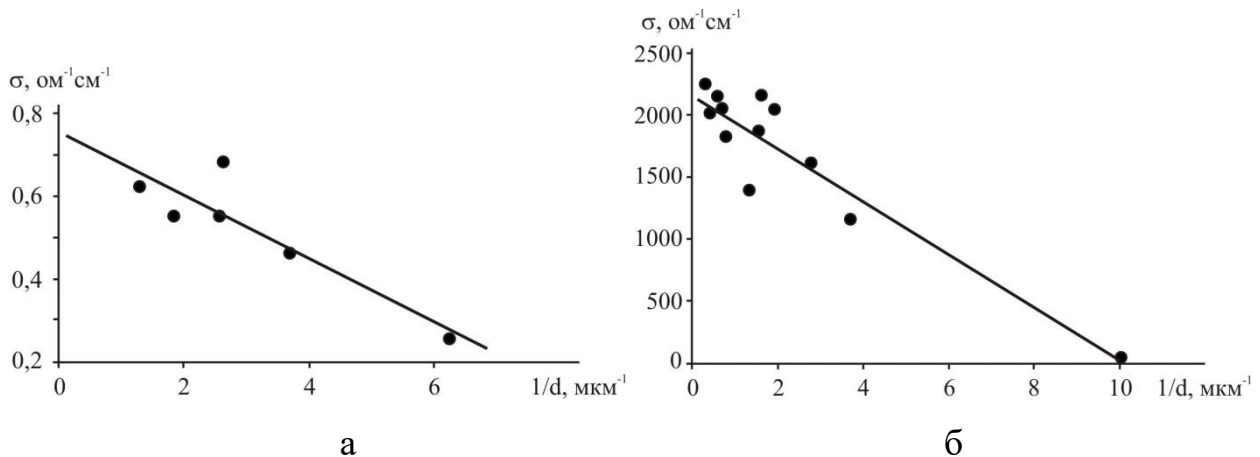


Рис. 3.7. Залежність питомої електропровідності від оберненої товщини плівок РbTe ($\sigma_0 = 0,75 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\lambda = 0,27 \text{ мкм}$) (а) і SnTe ($\sigma_0 = 2146 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\lambda = 0,26 \text{ мкм}$) (б) при температурі 300 К.

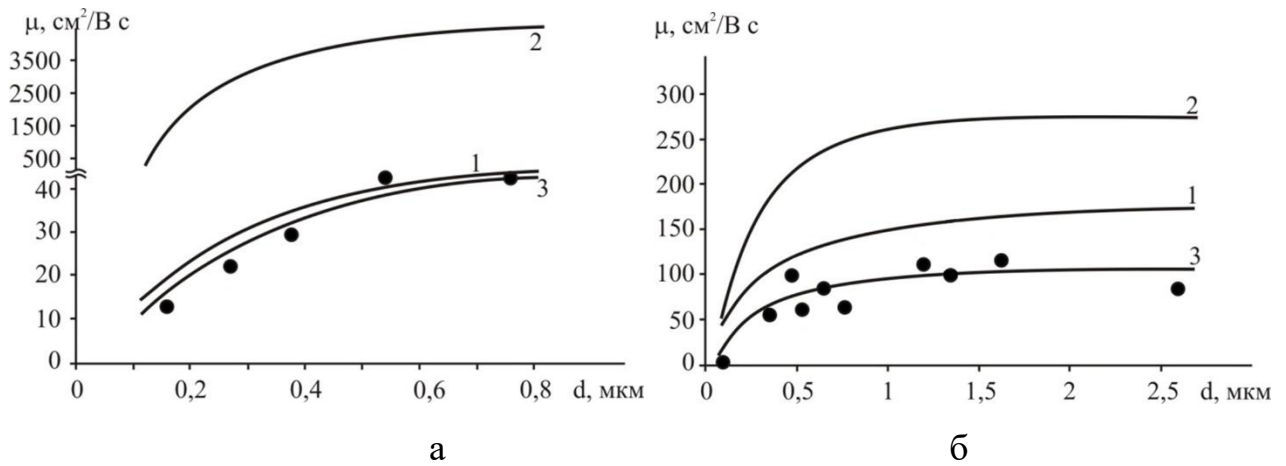


Рис. 3.8. Товщинні залежності рухливості носіїв струму (μ) для свіжовирощених тонких плівок PbTe (а) і SnTe (б) при 300 К. Крива 1 – рухливість носіїв заряду при врахуванні розсіювання на поверхні плівки ($\mu_{\text{п}}$), 2 – рухливість носіїв заряду, що враховує розсіювання на межах зерен ($\mu_{\text{з}}$) у нормальному до поверхні напрямі, 3 – сумарна рухливість (μ), • – експеримент.
 $\mu_{\text{v(PbTe)}}=65 \text{ cm}^2/\text{Vc}$ $\mu_{\text{v(SnTe)}}=190 \text{ cm}^2/\text{Vc}$

Апроксимуючи лінійну залежність (рис. 3.7) з (3.11) визначаємо довжину вільного пробігу (λ), та використавши формулу (3.8) отримуємо залежність поверхневої рухливості $\mu_{\text{п}}$ від товщини. Аналогічно знаючи середній розмір кристалітів (D) (рис. 3.6) та експериментальні значення концентрації (n_{H}) із виразу (3.10) отримуємо величину рухливості носіїв заряду яка враховує вплив розсіювання на межах зерен ($\mu_{\text{з}}$). Варто відзначити, що розрахована середня довжина вільного пробігу носіїв заряду λ виявилась практично однаковою для двох серій зразків і складає приблизно 260 нм. Але, питома електропровідність у плівок станум телуриду на три порядки більша ніж для плівок PbTe, це пов'язане з великою концентрацією носіїв струму у станум телуриді.

Бачимо, що вплив розсіювання на межах зерен ($\mu_{\text{з}}$) для плівок плюмбум телуриду (рис. 3.8,а – крива 2) є набагато менший і основний внесок у результуючу рухливість вносить дифузне розсіювання носіїв заряду на поверхні ($\mu_{\text{п}}$) (рис. 3.8,а – крива 1), а у плівках станум телуриду вплив меж зерен лише дещо менший за вплив поверхні. Незначний внесок меж зерен у розсіювання носіїв заряду зумовлений достатньо великим розміром кристалітів. При

розрахунках враховували лише середні розміри кристалітів в перпендикулярному до поверхні напрямку так як вони приблизно на порядок менші ніж у латеральному (рис. 3.6).

Таким чином, врахування розсіювання на поверхні плівки та межах зерен показало добре співпадання результатів розрахунків з отриманими експериментально, що вказує на домінування цих двох механізмів, що також показано в інших роботах [267-269].

Також проведено дослідження часових змін електричних параметрів тонких плівок п्लомбум та станум телуриду. Плівки для дослідження отримували з парової фази методом випаровування у вакуумі на підкладки зі свіжих сколів слюди. Температура випарника під час осадження складала 700 °С, а температура підкладок 150 °С. Товщину плівок задавали часом осадження в інтервалі (5-60) хв та контролювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

На рис. 3.9 наведено товщинні залежності електричних параметрів плівок РbТе при різному часі витримки на повітрі [270, 271]. Бачимо, що незалежно від часу їх витримки на повітрі зі збільшенням товщини плівки провідність плівок п्लомбум телуриду зростає. Вихід на насичення спостерігається при товщинах більше 0,8 мкм. Аналогічно поводитьсч і рухливість носіїв заряду (рис. 3.9, в).

При витримці на повітрі до декількох діб, при зменшенні товщини концентрація носіїв заряду також зростає, це пов'язано з акцепторною дією кисню, яка призводить до утворенням на поверхні збагаченого на носії р⁺ шару. При тривалій витримці на повітрі (протягом близько 1 року) концентрація носіїв зі зменшенням товщини плівки зменшується, що може бути зумовлено насиченням поверхні киснем, що в свою чергу спвільнює процеси дифузії кисню так і подальшою дифузією п्लомбуму до поверхні якій компенсує акцепторний вплив кисню.

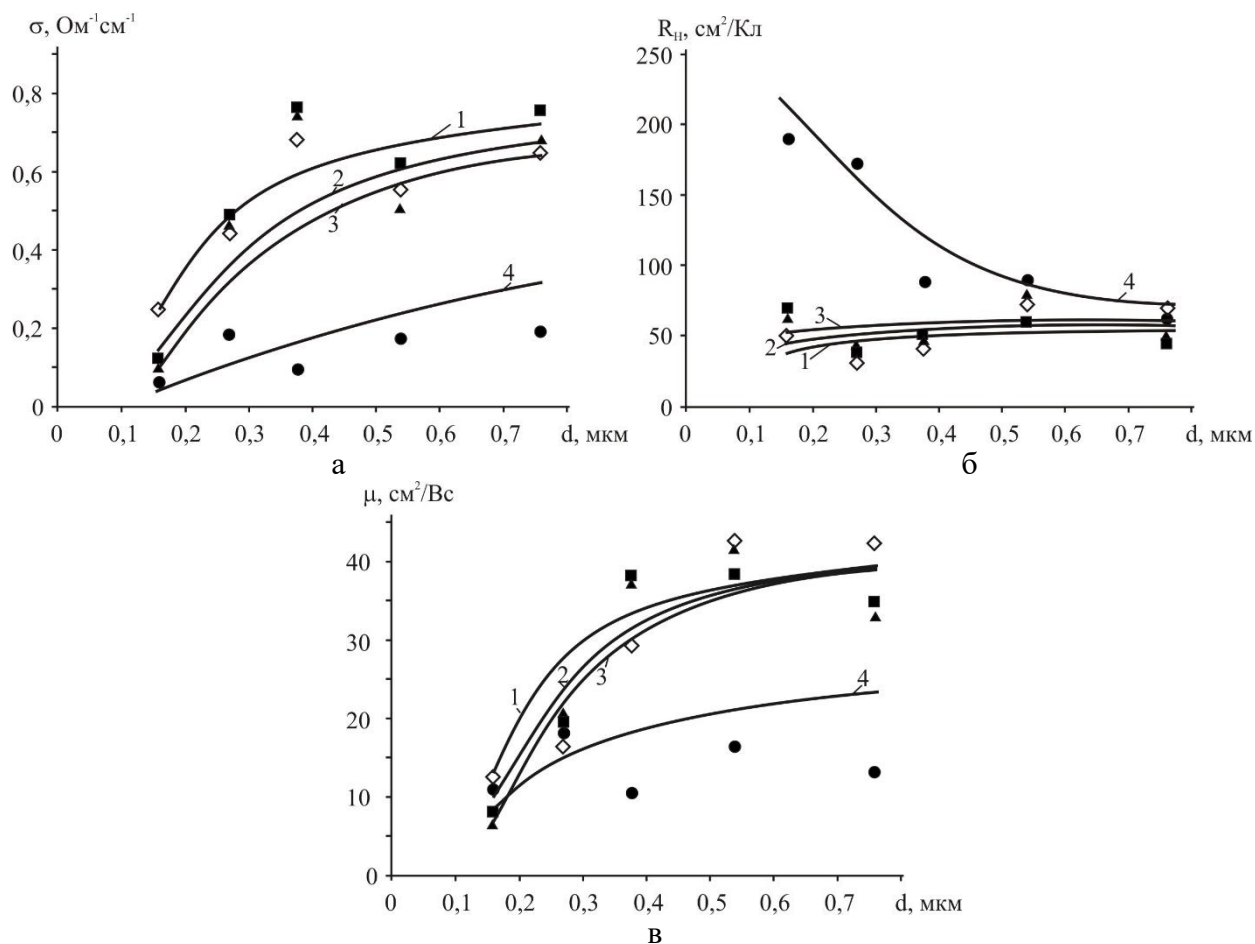


Рис. 3.9. Товщинні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнта Хола (б) та рухливості носіїв заряду (в) для тонких плівок РвТе при різному часі витримки на повітрі: \diamond , 1 – 10 хв; \blacksquare , 2 – одна доба; \blacktriangle , 3 – 2 доби; \bullet , 4 – ~1 рік. Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – розраховані згідно моделі Петріца.

На рис. 3.10 наведено товщинні залежності електричних параметрів плівок SnTe при різному часі витримки на повітрі [271], з якого бачимо, що зі зростанням товщини плівки незалежно від часу витримки на повітрі провідність, на відміну від плівок плюмбум телуриду, зменшується з виходом на насичення при товщинах більше 2 мкм.

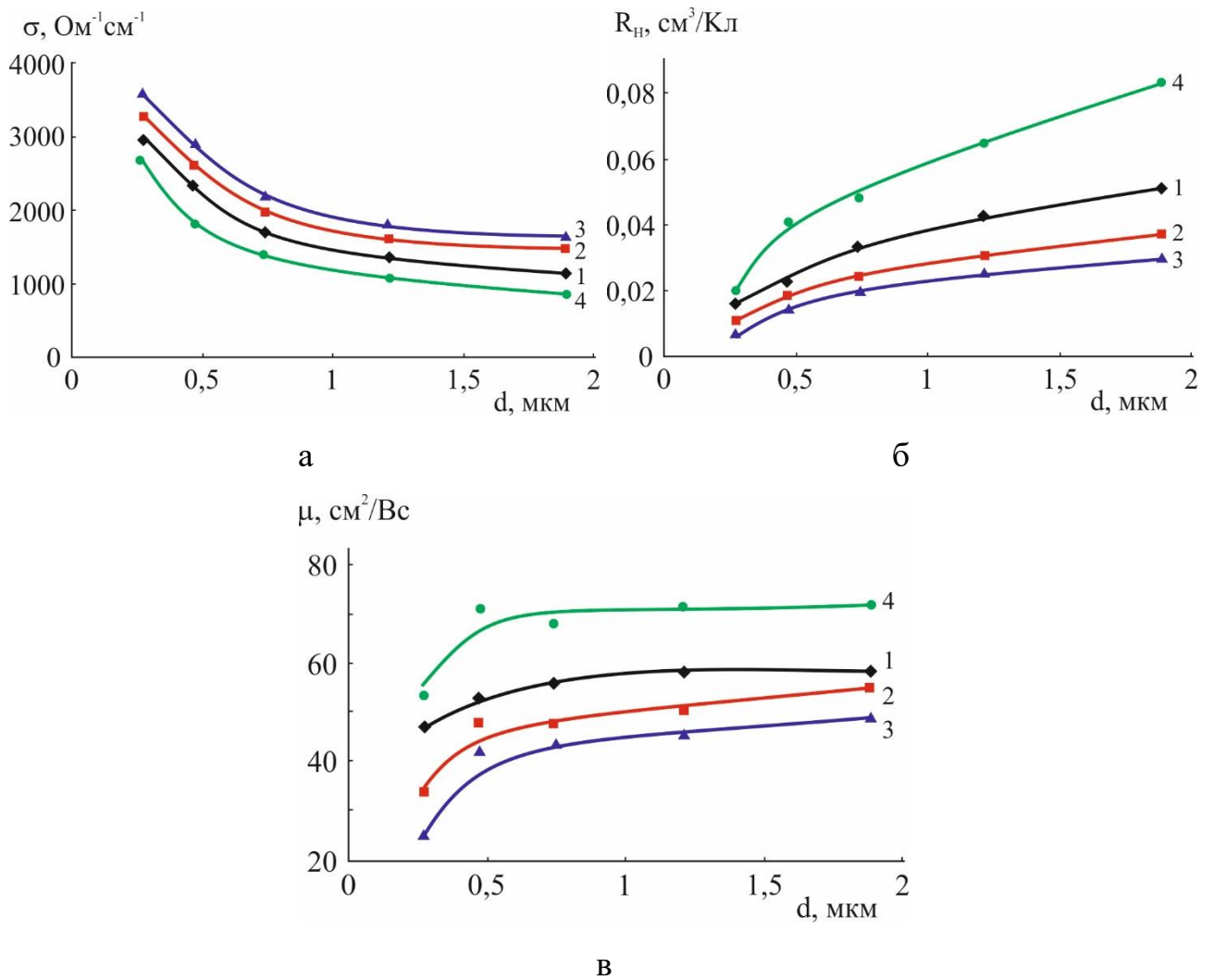


Рис. 3.10. Товщинні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнта Холла (б) та рухливості носіїв заряду (в) для плівок SnTe при різному часі витримки на повітрі: \diamond , 1 – 10 хв; \blacksquare , 2 – 2 години; \blacktriangle , 3 – одна доба; \bullet , 4 – ~ пів року. Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – розраховані згідно моделі Петріца.

Аналогічно поводить себе концентрація носіїв струму (рис. 3.10, б). Рухливість носіїв з товщиною змінюється досить мало.

При відносно не тривалих витримках на повітрі (до кількох діб) концентрація носіїв заряду з часом витримки зростає (рис. 3.10, б, криві 1-3.), що відповідно приводить до зростання електропровідності. Таке зростання концентрації носіїв заряду як і в PbTe пов'язано з акцепторною дією кисню і утворенням на поверхні збагаченого p_+ шару. При витримці на повітрі протягом

близько 0,5 року, із зменшенням товщини плівки, концентрація носіїв заряду зменшується (рис. 3.10, б, крива 4), як і в попередньому випадку.

Розрахунки згідно моделі Петріца задовільно описують експериментально отримані результати, отримані параметри приповерхневого шару наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Значення кінетичних параметрів для приповерхневого шару (s) і об'єму (b) плівок p-PbTe та SnTe, розраховані згідно двошарової моделі Петріца

	PbTe	SnTe		
Параметри об'ємного шару				
$\sigma_b, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	0,85	900		
$R_{Hb}, \text{ см}^3/\text{Кл}$	50	0,05		
$n_b, \text{ см}^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{17}$	$1,25 \cdot 10^{20}$		
$\mu_b, \text{ см}^2/\text{Вс}$	42,5	45		
Поверхневі параметри при коротких витримках (до двох діб)				
$\sigma_s, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	0,25	4700		
$R_{Hs}, \text{ см}^3/\text{Кл}$	30	0,012		
$n_s, \text{ см}^{-3}$	$2 \cdot 10^{17}$	$5,2 \cdot 10^{20}$		
$\mu_s, \text{ см}^2/\text{Вс}$	7,5	56,4		
Зміна товщини поверхневого шару від часу витримки				
Час витримки	Товщина d_s, мкм	Швидкість окислення, мкм/хв	Товщина d_s, мкм	Швидкість окислення, мкм/хв
10 хв	0,16	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,17	$1,7 \cdot 10^{-2}$
1 доба	0,22	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,22	$1,8 \cdot 10^{-3}$
2 доби	0,24	$8,7 \cdot 10^{-5}$	0,27	$1,9 \cdot 10^{-4}$
0.5-1 рік	0,50	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,3	$1,2 \cdot 10^{-6}$

Модель дала можливість визначити залежність товщини приповерхневого шару від часу витримки плівок на повітрі (рис. 3.11) та середню швидкість утворення приповерхневого шару на кожному етапі (рис. 3.11).

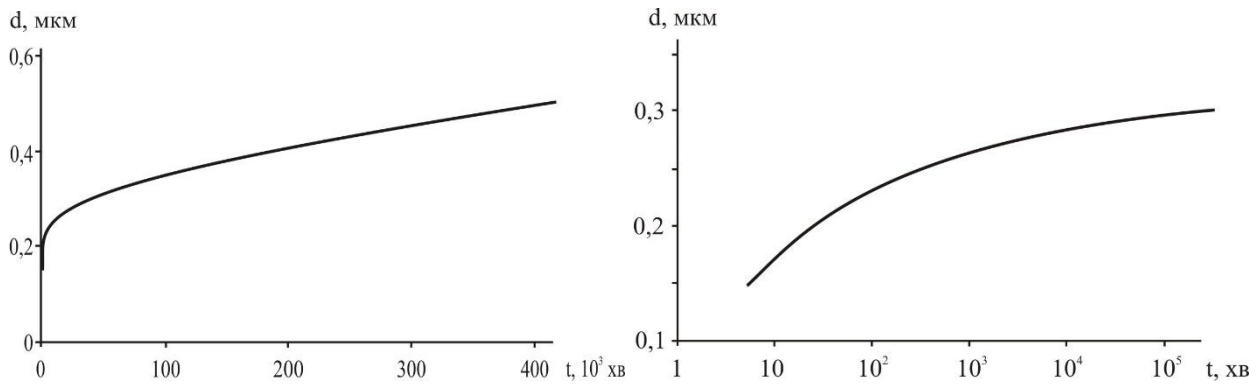


Рис. 3.11. Залежність товщини приповерхневого шару від часу витримки плівок на повітрі для $p\text{-PbTe}$ (a) та SnTe (b).

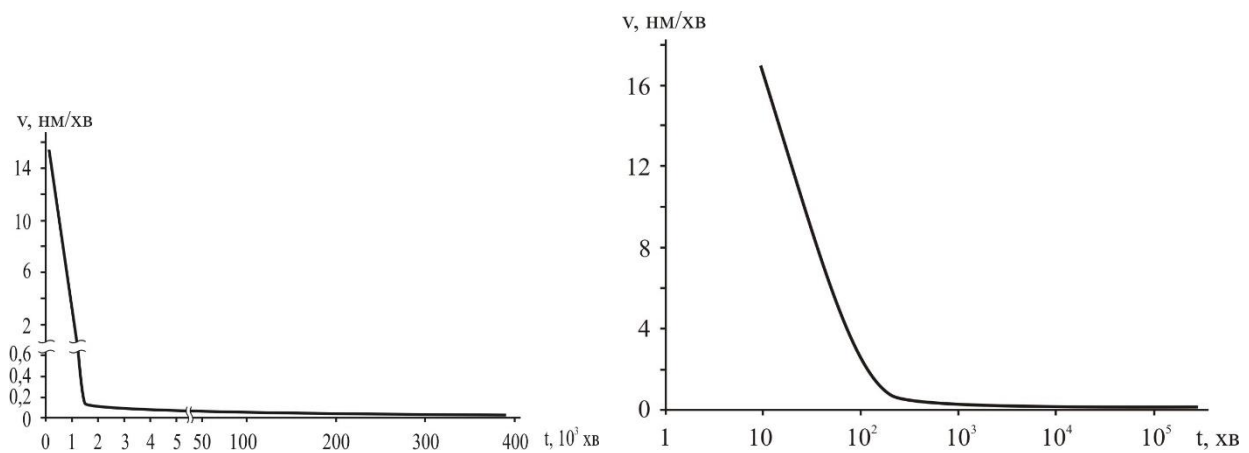


Рис. 3.12. Залежність швидкості росту приповерхневого окисленого шару від часу витримки плівок на повітрі для $p\text{-PbTe}$ (a) та SnTe (b).

Видно (рис. 3.12), що на початкових етапах витримки на повітрі плівок $p\text{-PbTe}$ швидкість зміни товщини приповерхневого окисленого шару різко спадає, і вже на протягом першої доби стає незначною, і при подальшій витримці змінюється дуже повільно. Це додатково вказує на відмінність механізмів процесів окислення на початковій стадії та під час тривалої витримки на повітрі. Зроблено припущення, про те що на початкових етапах переважають процеси адсорбції кисню на поверхні плівки, та його дифузія в глиб плівки, а в подальшому вони компенсується дифузією свинцю до поверхні.

3.3. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі легованого плюмбум телуриду

З метою пошуку ефективного термоелектричного матеріалу досліджували транспортні та термоелектричні характеристики плівок PbTe n-типу.

Чистий плюмбум і станум телурид має в основному р-тип провідності. З метою підвищення термоелектричної ефективності та пошуку ефективного матеріалу n-типу проводили легування та досліджували тверді розчини на основі PbTe [272-273].

Коли PbTe збагачений металом він має n-тип провідності завдяки вакансіям Te, або атомам Pb у міжвузлях, які діють як донори [274-276]. У цьому випадку використано склад $Pb_{1,001}Te_{0,999}$. Для отримання плівок PbTe з більшою концентрацією електронів була виготовлена композиція PbTe, легована донорною домішкою йоду ($PbTe_{0,999}I_{0,001}$) [277]. Синтез матеріалів на основі PbTe проводили прямим плавленням компонентів протягом 10 год при 1073 K в запаяних кварцових ампулах, відкачаних до залишкового тиску 10^{-4} Па. Синтез проводили з використанням високочистих вихідних компонентів — Pb (99,999), Te (99,9999) і PbI_2 (99,999). Отримані злитки подрібнювали в дрібні порошки методом кульового помелу в атмосфері аргону. Тонкі плівки PbTe n-типу були нанесені за технологією відкритого вакуумного випаровування. Температура підкладки для виготовлення плівки $T_s = 523$ K; швидкість випаровування склала $v_e = 0,1$ мкм/хв. Після процесу випаровування всі плівки відпалювали в одній камері випаровування при $T_t = 623$ K протягом 0,5 год в атмосфері чистого аргону під тиском $p = 0,9$ атм. Усі плівки готували на тонкій слюдяній підкладці товщиною ~ 10 мкм. Товщинна плівок складала 5 мкм. Дослідження коефіцієнта Зеєбека S , електропровідності, коефіцієнту Холла і поперечний коефіцієнт Нернста у широкому діапазоні температур (80-400 K) на тонких плівках при температурі, близькій до кімнатної ($T \sim 300$ K), проводили на розробленій вимірювальній установі описаній в розділі 2. Похибка вимірювання коефіцієнта Зеєбека на розробленій установці не перевищувала $\sim 1\%$.

На рис. 3.13 наведено температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнту Холла, коефіцієнту Зеєбека та Нернста-Еттінгсгаузена в діапазоні 80 – 400 К для плівок n-PbTe. Усі плівки мають від’ємні значення коефіцієнта Холла у всьому діапазоні температур, що пов’язано з електронною провідністю (n-типу).

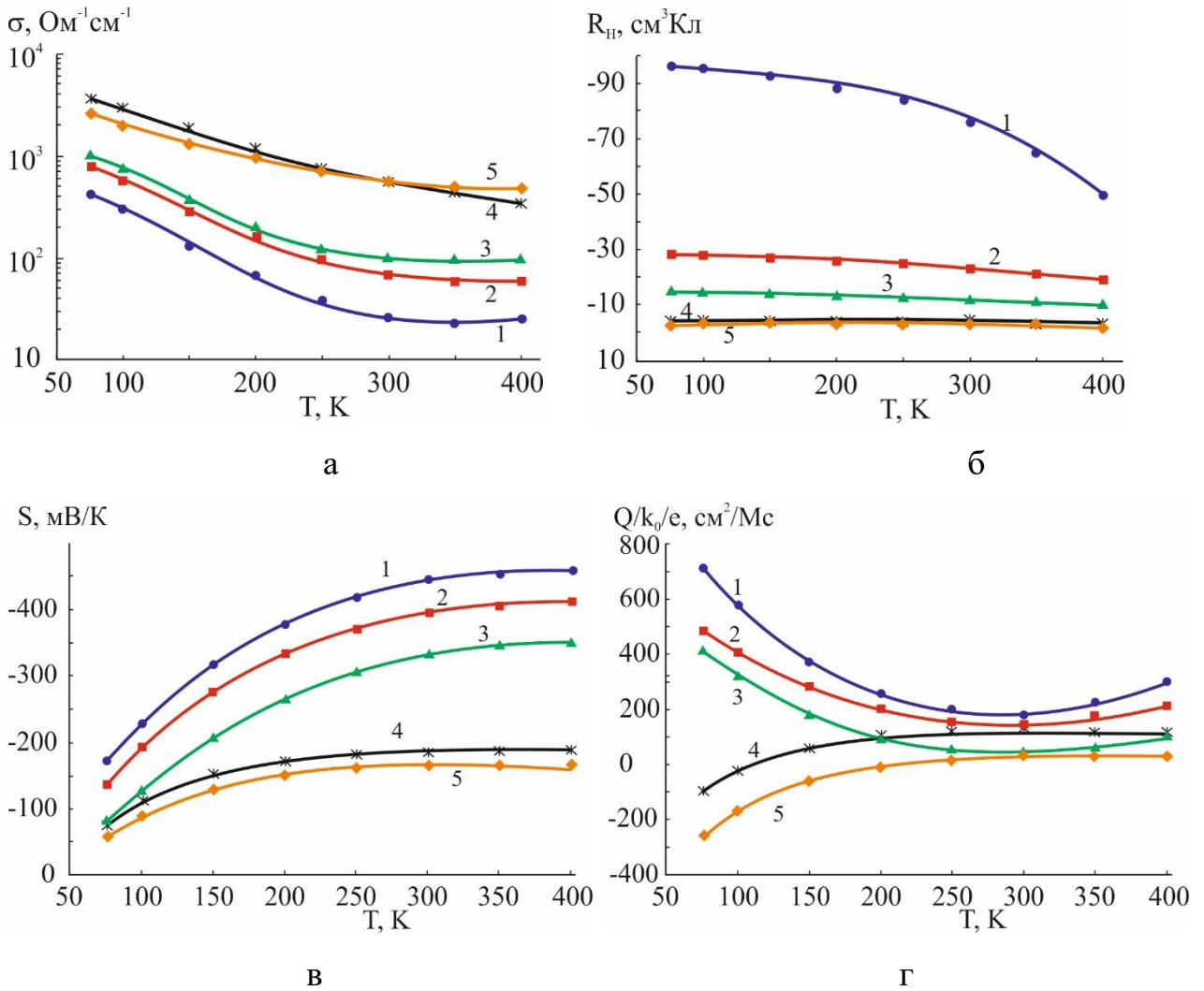


Рис. 3.13. Температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнту Холла, коефіцієнту Зеєбека та Нернста-Еттінгсгаузена для плівок n-PbTe. 1 - PbTe $n_{300\text{K}} = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 2 - PbTe $n_{300\text{K}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 3 - $\text{Pb}_{1.001}\text{Te}_{0.999}$ $n_{300\text{K}} = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 4 - $\text{PbTe}_{0.999}\text{I}_{0.001}$ $n_{300\text{K}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 5 - $\text{PbTe}_{0.999}\text{I}_{0.001}$ $n_{300\text{K}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Коефіцієнт Зеєбека для всіх плівок також має від’ємні значення в досліджуваному діапазоні температур, що характерно для напівпровідників з електронним типом провідності (рис. 3.13, в). На температурній залежності

питомої електропровідності (рис. 3.13, а) для всіх плівок n-PbTe спостерігається зменшення, що свідчить про металоподібну провідність.

При низькій температурі холлівська рухливість для плівок n-PbTe з холлівською концентрацією $n \sim 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ досягає значення $7,4 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В}$, що можна порівняти з наявними даними для найкращих епітаксійних плівок n-PbTe, наприклад з отриманим методом молекулярно-променевої епітаксії [278]. Загалом, залежність провідності та рухливості для плівок n-PbTe подібна до об'ємних монокристалів n-PbTe.

Знак поперечного коефіцієнта Нернста-Еттінгсгаузена Q при низькій температурі (рис. 3.13, г) виявляє обернену енергетичну залежність від часу релаксації, що вказує на розсіювання фононів у параболічній зоні та вироджені напівпровідники [279]. Для деяких зразків з низькою концентрацією носіїв спостерігалось позитивне значення Q через вплив неосновних носіїв (дірок). Це загальноприйнято, оскільки поперечний коефіцієнт Нернста-Еттінгсгаузена є найбільш чутливим з трьох інших параметрів [280].

Термоелектричні параметри найкращих плівок є близьким об'ємних кристалів n-PbTe.

Крім того, під час витримки плівок на повітрі, завдяки акцепторному впливу кисню, на їх поверхні утворюється збагачений носіями шар р-типу провідності, який перешкоджає отриманню стабільного в часі матеріалу n-типу на основі чистого плюмбум телуриду [281].

Легування донорними домішками основної матриці дає можливість отримати достатньо стабільний у часі матеріал n-типу на основі телуриду свинцю [281].

Проведено дослідження впливу технологічних факторів отримання: температури підкладки, температури та часу осадження на морфологію поверхні та термоелектричні властивості тонкопліткових структур на основі чистого і легуваного Ві плюмбум телуриду з вмістом бісмуту 1 ат. % (n-тип) та на основі сполук хімічного складу $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (р-тип), отриманих методом відкритого випаровування у вакуумі на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт при різних

температурах осадження. Температура випаровування складала $T_e = 600$ °С, температуру підкладок змінювали в межах $T_n = 150-250$ °С. Час осадження був у межах (20-2100) с. Товщину плівок вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4. Вимірювання кінетичних та термоелектричних параметрів плівок проводилося у постійних магнітних полях 1,5 Тл.

Поверхню зразків досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії на мікроскопі Nanoscope 3a Dimention 3000 (USA) у. За результатами АСМ досліджень отримали зображення морфології поверхні, а також методом водорозділу у програмі Gwyddion визначені розміри кристалітів у нормальному та латеральному до поверхні плівки напрямку.

Аналіз результатів АСМ-досліджень (рис. 3.14-3.16) дав можливість встановити деякі закономірності у формуванні епітаксійних наноструктурованих плівок, залежно від їх товщини та температури підкладки.

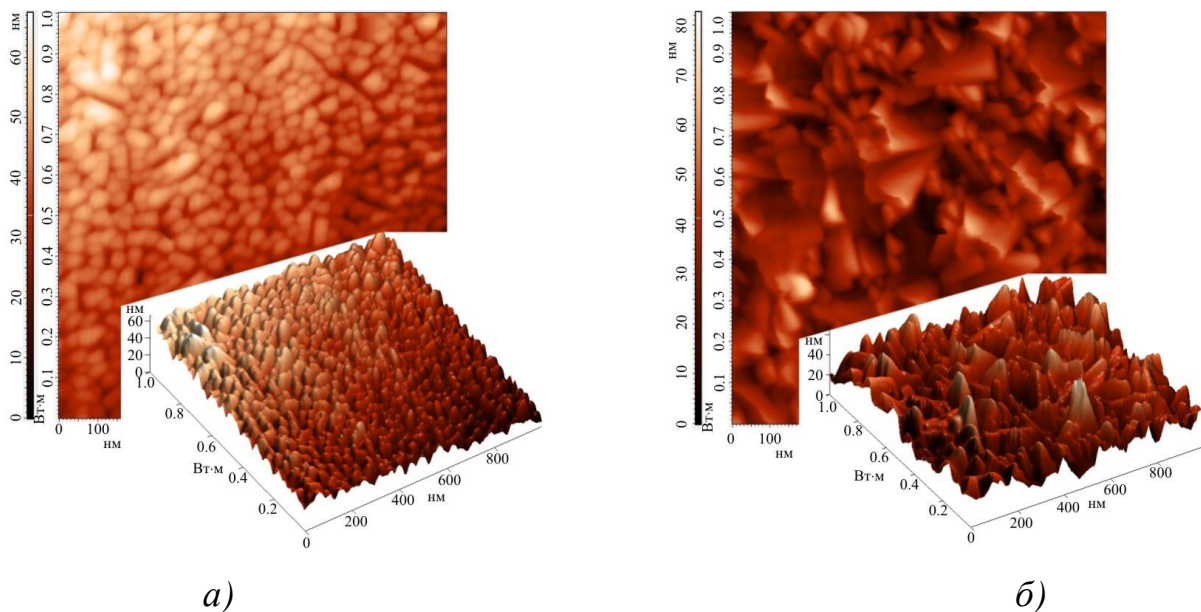


Рис. 3.14. АСМ-зображення поверхні тонкоплівкових структур РЬТе отриманих на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщиною d : нм – 270 (а), 810 (б).

Зокрема, встановлено, що низькі температури осадження, близько 150 °С, сприяють формуванню кристалів із переважанням швидкості росту у латеральному до поверхні підкладки напрямку. В результаті їх лінійні розміри у площині

підкладки значно перевищують розміри у перпендикулярному до поверхні напрямку. При температурах росту $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ формуються значно однорідніші нанокристаліти, як за лінійними розмірами так і за формою (рис. 3.14, табл. 3.3).

Для тонкоплівкових структур на основі чистого телуриду свинцю розміри кристалітів в латеральному та перпендикулярному до поверхні плівки напрямках є співмірними, для легованих *Vi* плівок переважання латеральних розмірів стає значно менш вираженим. Подальше підвищення температури осадження викликає формування на кристалітах нових сходинок росту.

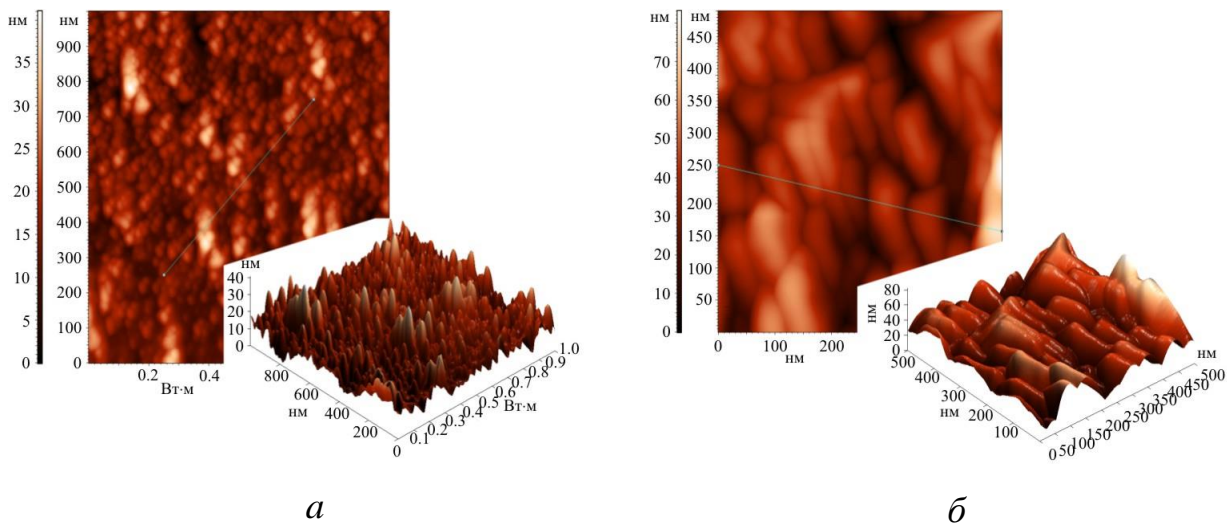


Рис. 3.15. АСМ-зображення поверхні тонкоплівкових структур PbTe:Vi отриманих на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщиною d : нм – 320 (а), 1620 (б).

Цікавою також є залежність морфології тонкоплівкових структур від їх товщини. Для тонких плівок отриманих з чистого *PbTe* нанокристаліти формуються із округленими гранями без чіткої огранки (рис. 3.14, а). Із збільшення товщини плівки до $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$, відбувається ріст добре сформованих кристалів висотою (20-80) нм (рис. 3.14, б) з латеральними розмірами в основі до 100 нм.

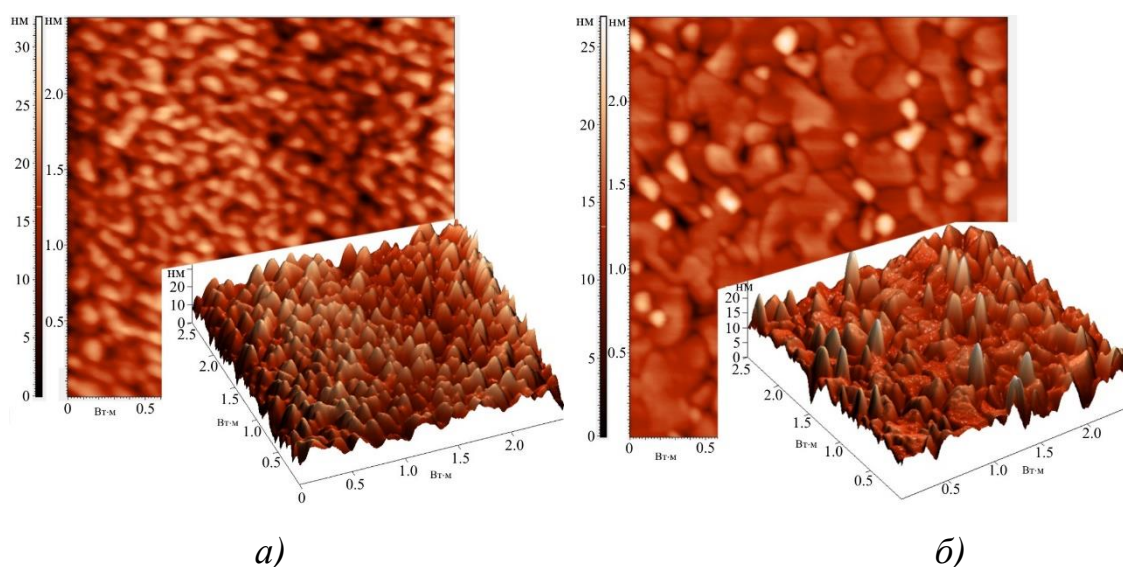


Рис. 3.16. АСМ-зображення поверхні тонкоплівкових структур $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ отриманих на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщиною d : нм – 270 (а), 405 (б).

Таблиця 3.3

Технологічні умови отримання та основні морфологічні характеристики напівпровідникових плівок телуридів. Температура випаровування – $600^{\circ}C$, температура осадження – $200^{\circ}C$.

Сполука	Товщина (d), нм	Горизонтальний діаметр кристалітів (D), нм	Середня висота кристалітів (H), нм	Середня шорсткість (Sa), нм
$PbTe$	810	39	51.5	8.43
$PbTe$	540	24	26.2	5.57
$PbTe$	270	31	39.3	3.79
$PbTe:Bi$	320	45	16.2	1.81
$PbTe:Bi$	670	97	47.1	2.21
$PbTe:Bi$	1620	107	60.2	3.12
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	405	150	13.7	1.23
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	270	100	14.1	1.86

Для PbTe:Bi одержані тонкоплівкові структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми, з середніми розмірами кристалітів у нормальному до поверхні напрямку ~ 50 нм, а у латеральному ~ 100 нм (рис. 3.15, табл. 3.3). Зразки на основі сполук $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ мають достатньо однорідну структуру (рис. 3.16) кристаліти з округленими гранями і пологими вершинами, розмірами у перпендикулярному напрямку ~ 14 нм, а при збільшенні товщини плівки до 0,5 мкм їх структура стає менш однорідною, з переважанням пірамідальних зерен з висотою ~ 5 нм та основою 300-500 нм, на фоні яких присутні поодинокі кристаліти висотою до 20 нм з гострими вершинами та основою 80-100 нм. Середня шорсткість поверхні при цьому значно менша ніж для плівок з чистого плюмбум телуриду і складає 1-2 нм.

Відомо [282-285], що температура підкладки при осадженні суттєво впливає на термоелектричні параметри тонкоплівкових структур. Для конденсатів на основі чистого плюмбум телуриду питома електропровідність та фактор потужності зростають з підвищенням температури підкладки при осадженні (рис. 3.17.), а коефіцієнт Зеєбека має чіткий максимум при температурі осадження 200°C . При подальшому підвищенні температури підкладки термоелектричні характеристики матеріалу дещо погіршуються. Для плівок на основі чистого плюмбум телуриду фактор потужності є невисоким і досягає максимуму $6,2 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$ при товщинах близько 400 нм. Для підвищення фактору потужності проводили легування плюмбум телуриду бісмутом в обсязі 1 ат. %. Враховуючи чіткий максимум коефіцієнта Зеєбека подальші дослідження від товщини легованих плівок проводили при температурі підкладки 200°C .

Введення легуючої домішки вісмуту значно покращує термоелектричні параметри таких тонкоплівкових структур, і робить їх перспективними у якості віток n-типу плівкових термоелектричних перетворювачів. Зокрема легування бісмутом призводить до зростання холлівської концентрації носіїв струму більш ніж на порядок, збільшення питомої електропровідності більш ніж три рази при чому коефіцієнт Зеєбека практично не змінюються, це дало можливість досягнути

термоелектричної потужності більше $25 \text{ мкВт/см}\cdot\text{K}^2$ (рис. 3.17, в). Причому товщина залежність термоелектричної потужності має чіткій максимум при товщина близько $320 - 400 \text{ нм}$. Збільшення фактору потужності пов'язане з покращенням структурної досконалості конденсатів, що в свою чергу призводить до зменшення впливу розсіювання на міжзеренних межах, і значного підвищення питомої електропровідності. А при достатньо малих товщинах зростає роль розсіювання носіїв на поверхні плівки і провідність суттєво зменшується.

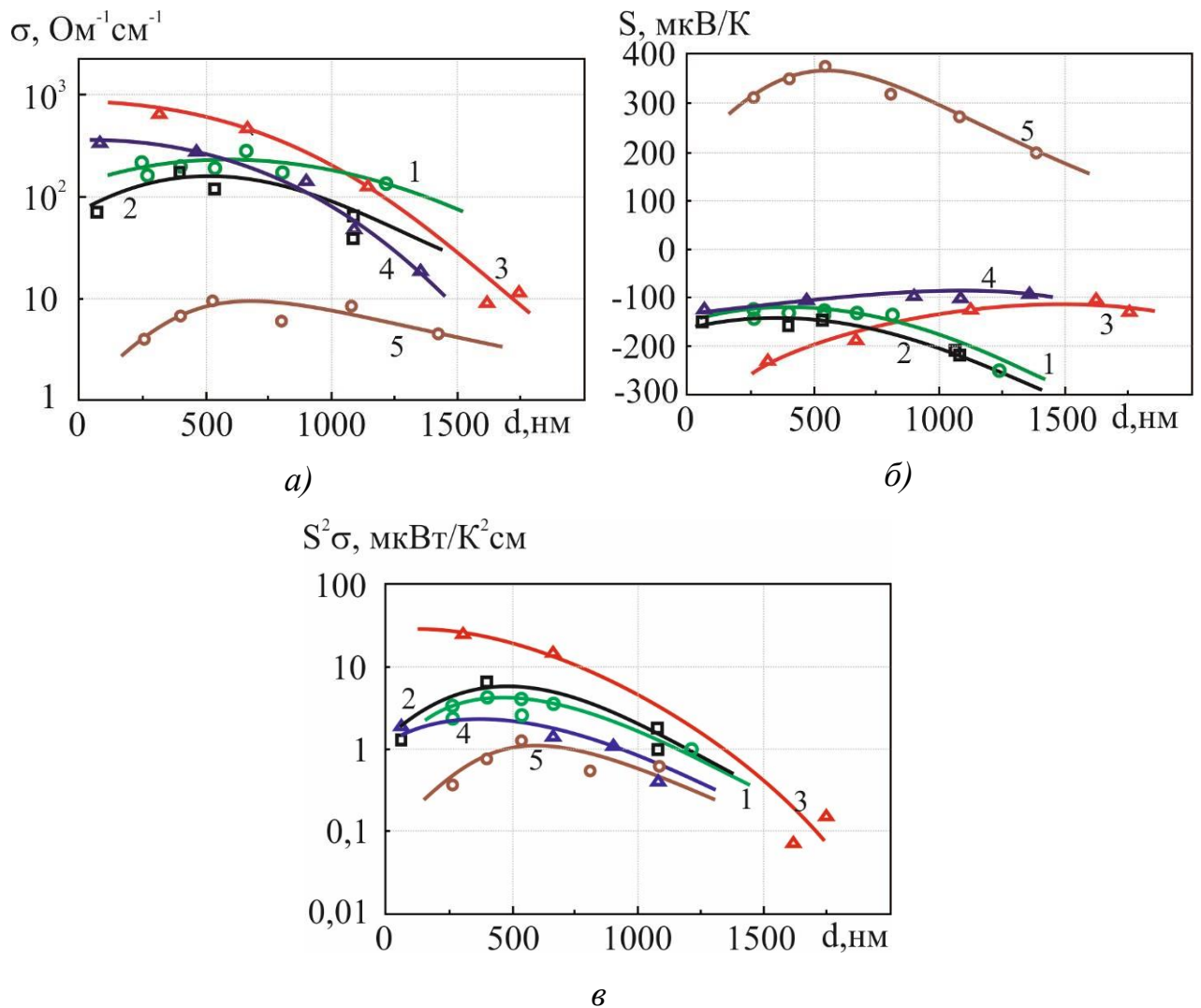


Рис. 3.17. Залежності питомої провідності (а) та коефіцієнта Зеебека (б) та фактору потужності (в) від товщини плівок отриманих слюді. 1, \circ – плівки PbTe , осаджені при $T_{\text{п}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; 2, \square – плівки PbTe осаджені при $T_{\text{п}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; 3, Δ – плівки PbTe:Bi , осаджені при $T_{\text{п}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; 4, Δ – плівки PbTe:Bi , осаджені при $T_{\text{п}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$; 5, \circ – плівки $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ осаджені, при $T_{\text{п}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для плівок *p*-типу провідності на основі $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ незважаючи на досить високі значення коефіцієнта Зеєбека 300–400 мкВ/К, через низьку питому електропровідність до $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, не вдалося досягнути високих значень фактору потужності.

3.4. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі легованого станум телуриду

Станум телурид є перспективним як екологічно чистий термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) [222, 281]. Отримання тонкоплівкового матеріалу значно розширює межі практичного застосування.

Досліджено товщинні залежності термоелектричних властивостей тонких плівок на основі легованого бімутом станум телуриду отриманих із парової фази на свіжі сколи слюди та ситалові підкладки. Температура випаровування складала $T_{\text{в}}=870 \text{ К}$, а температура осадження $T_{\text{п}}=470 \text{ К}$. Товщина плівок задавалася часом напилення в межах (5-480) с та контролювалася за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання гальваномагнітних параметрів плівок проводилося у постійних магнітних полях з індукцією 1,5 Тл. В якості омичних контактів напилювали плівки срібла, до яких уже притискали посріблені електроди. Величина струму через зразки складала $\approx 1 \text{ мА}$.

З рис. 3.18, на якому представлені АСМ-зображення поверхні тонких плівок SnTe легованих 0,3 ат. % Ві отриманих на свіжих сколах слюди, бачимо, що середні розміри пірамідальних структур кристалітів із збільшуються із зростанням товщини плівки. Введення домішки бісмуту у SnTe призводить до суттєвого зростання розмірів кристалітів, як у латеральному, так і у нормальному до поверхні напрямках. При цьому латеральні розміри кристалітів на порядок перевищують їх розміри у нормальному до поверхні напрямку.

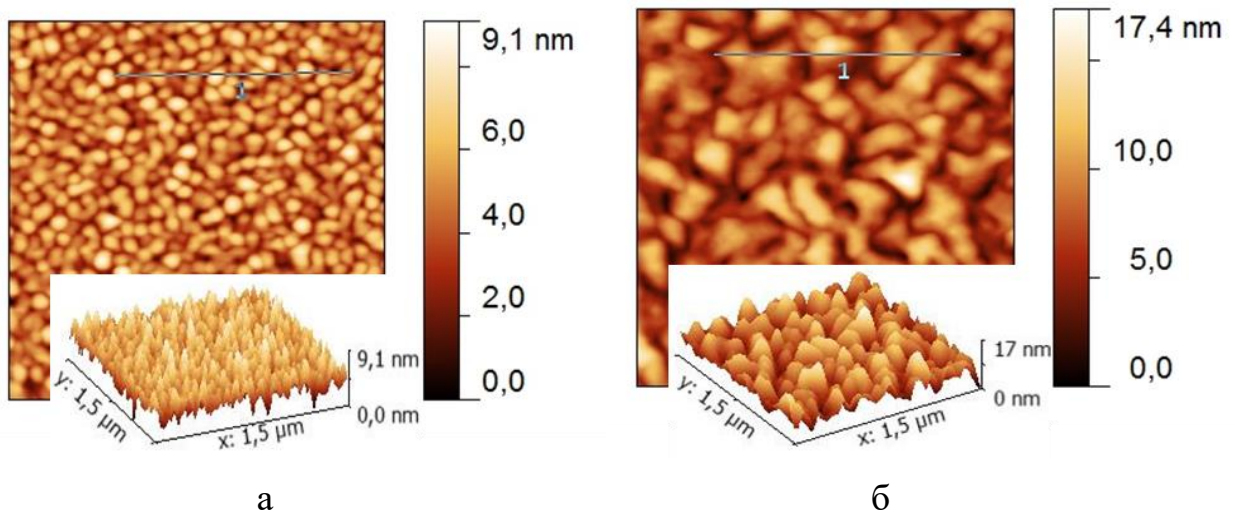


Рис. 3.18. АСМ-зображення поверхні плівок SnTe легованих 0,3 ат.% Ві товщиною 0,1 мкм (а) та 1 мкм (б) отриманих на підкладках слюди.

Результати досліджень залежностей питомої електропровідності σ , холлівської концентрації носіїв заряду n_H та коефіцієнта Зеебека S від товщини d представлені на рис. 3.19.

Введення Ві зумовлює донорну дію у SnTe, яка проявляється у зменшенні концентрації дірок в об'ємі плівок. Результати експериментальних дослідження термоелектричних параметрів плівок на основі легованого SnTe для різного хімічного складу наведено в табл. 3.4. При збільшенні вмісту легуючої домішки в SnTe термоелектрична потужність спочатку збільшується, а потім різко спадає, що пов'язано з виходом за межі області розчинності бісмуту в станум телурид. Максимальна термоелектрична потужність досягається при вмісті домішки Ві близько 0,3 мол.%, причому для плівок отриманих на слюді вона значно вища ніж для зразків на ситалових підкладках.

Таблиця 3.4

Термоелектричні параметри тонких плівок на основі легованого SnTe
різного хімічного складу

мол.% Ві	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	ρ , см ⁻³	μ , см ² /Вс	S, мкВ/К	S ² σ , мкВт/К ² см
Плівки товщиною 0,1 мкм на підкладках слюди					
0	2790	5,44 10 ²⁰	32	55	8,4
0,3	3900	1,67 10 ²⁰	146	90	31,2
1,5	3904	8,78 10 ¹⁹	278	65	16,3
2	852	9,56 10 ¹⁹	56	131	14,6
Плівки товщиною 0,5 мкм на підкладках слюди					
0	1414	1,44 10 ²⁰	61	31	1,3
0,3	2780	7,87 10 ¹⁹	221	54	8,1
1,5	5501	1,08 10 ²⁰	318	56	17,5
2	674	6,18 10 ¹⁹	68	123	10,2
Плівки товщиною 2 мкм на підкладках слюди					
0	1156	9,71 10 ¹⁹	74	20	0,5
0,3	2570	6,63 10 ¹⁹	242	44	4,9
1,5	5800	1,12 10 ²⁰	323	55	17,7
2	641	5,62 10 ¹⁹	71	121	9,2
Плівки товщиною 50 нм на ситалових підкладках					
0	4814	1,55 10 ²¹	19	64	19,8
0,3	5776	3,54 10 ²⁰	102	62	22,3
1,5	1390	1,05 10 ²⁰	82	80	8,81
Плівки товщиною 300 нм на ситалових підкладках					
0	1843	2,44 10 ²⁰	47	34	2,1
0,3	4129	1,01 10 ²⁰	257	30	3,7
1,5	4398	1,62 10 ²⁰	170	15	0,9
Плівки товщиною 1000 нм на ситалових підкладках					
0	1428	1,48 10 ²⁰	60	19	0,5
0,3	3899	8,43 10 ¹⁹	289	23	2,1
1,5	4819	1,73 10 ²⁰	174	12	0,7

На рис. 3.19 наведено товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок станум телуриду із вмістом 0,3 мол.% бісмуту, бачимо, що зі зменшенням товщини плівки d , електропровідність суттєво зростає, а для товщиною більше $d \approx 0,5$ мкм практично не змінюється. Це викликане зростанням концентрації носіїв заряду в області малих товщин конденсатів, завдяки акцепторній дії адсорбованого кисню. Причому концентрація носіїв заряду для чистого телуриду бісмуту є більшою ніж для легованого завдяки донорному впливу домішки вісмуту. При значному зменшенні товщини плівок отриманих на підкладках слюди також дещо зростає і коефіцієнт Зеебека, це призводить до суттєвого збільшення термоелектричної потужності (рис. 3.19, г).

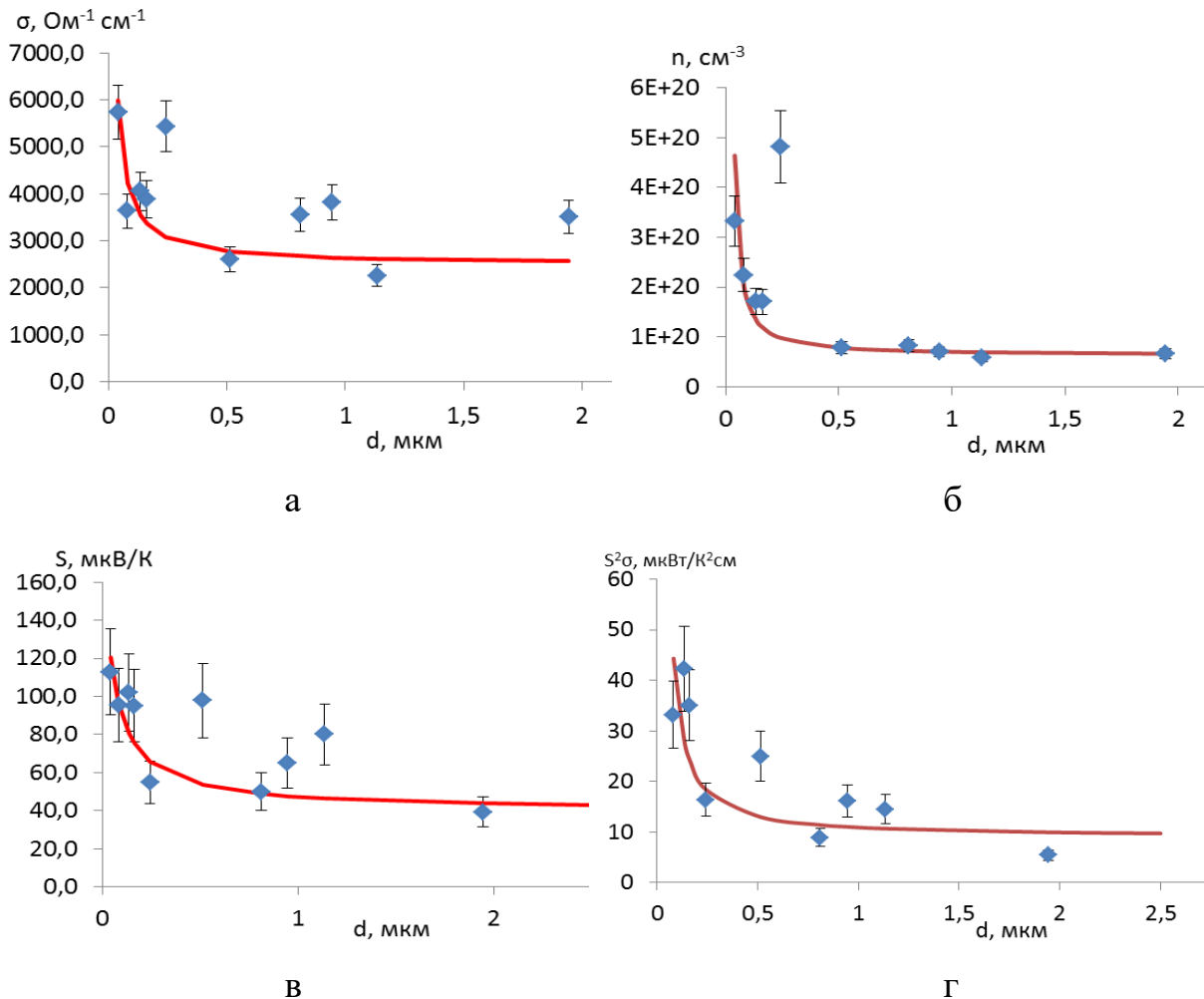


Рис. 3.19. Товщинні залежності питомої електропровідності (а), холлівської концентрації (б), коефіцієнта Зеебека (в) та термоелектричної потужності (г) для плівок SnTe:Bi з вмістом Bi 0,3 мол.% отриманих на підкладках слюди.

Варто відзначити, що тонкі плівки, які отримано на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт мають значно вищу термоелектричну потужність завдяки вдвічі більшому коефіцієнту Зеебека у порівнянні зі зразками отримані на ситалових підкладках, завдяки мозаїчній структурі, яка є краще впорядкована, що пов'язане з орієнтаційним впливом підкладки.

В цілому, достатньо високі значення питомої електропровідності у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеебека для легованих плівок станум телуриду дають можливість отримувати екологічно чистий термоелектричний матеріал р-типу провідності перспективний для побудови тонкопліткових мікромодулів перетворення енергії.

3.5. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі PbSnAgTe

Не так давно на основі PbTe було отримано новий термоелектричний матеріал PbSnAgTe, термоелектричні властивості таких сполук сильно чутливі до хімічного складу. Шляхом регулювання хімічного складу можливо отримати матеріали як n- так і р-типу, що дає додаткові можливості для застосування у виробництві електроенергії.

Тонкі плівки для дослідження отримували вакуумними парофазними методами з наперед синтезованого матеріалу $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ і $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. Температура випаровування складала $T_v=870$ К, а температура осадження $T_p=470$ К. Товщина конденсату задавалася часом осадження в межах (60-180) с та вимірювалася за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 з використанням методів цифрової комп'ютерної обробки зображень.

Вимірювання електричних та термоелектричних параметрів плівок проводилося при температурах в діапазоні 77 К до 300 К на розробленій установці яка описана в розділі 2, у постійних магнітних полях 1,2 Тл при струмі через зразок 1 мА. Вимірювання коефіцієнта Зеебека S виконувалося інтегральним методом, при якому одна сторона плівки мала задану температуру, а градієнт температури досягався нагріванням іншої сторони.

Електричні властивості тонких плівок суттєво залежать від їх мікроструктури. Основними методами дослідження мікроструктури плівок є дифракційний аналіз і атомно силова мікроскопія. На рис. 3.20. показано X-дифрактограми тонких плівок на основі сполук PbSnAgTe отриманих на підкладки зі слюди-мусковіт.

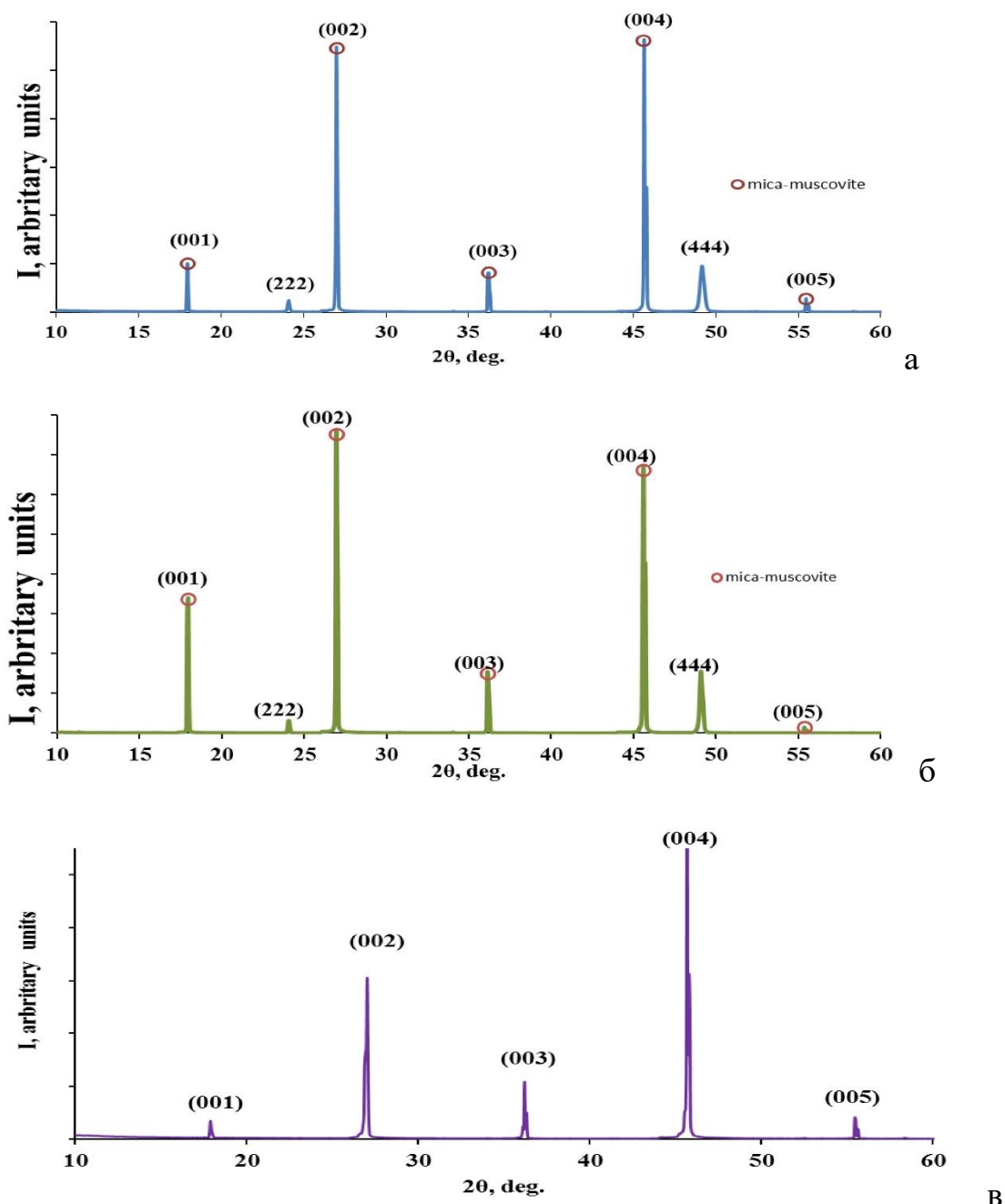


Рис. 3.20. X-дифрактограми плівок на основі сполук PbSnAgTe хімічного складу: $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (а), $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (б), дифрактограма слюди-мусковіт, застосованої для підкладок досліджуваних плівок (в).

Бачимо, що досліджувані зразки полікристалічні з кубічною структурою (просторова група $Fm-3m$). Для дослідження розміру області когерентного розсіяння (ОКР) вибрано дифракційний пік (222) так як він не зливається з аналогічною орієнтацією для слюди. За формулою Дебая-Шеррера розраховано значення розміру кристаліта, яке для плівки хімічного складу $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ складає 36,2 нм, для хімічного складу $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ – 53,6 нм, а для $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ – 45,4 нм. Варто зазначити, що середній розмір зерна, визначені з АСМ досліджень структури поверхні плівки (рис. 3.21), добре співпадають з розміром ОКР і складають 38, 43, 47 нм відповідно, що підтверджує достовірність отриманих результатів [229].

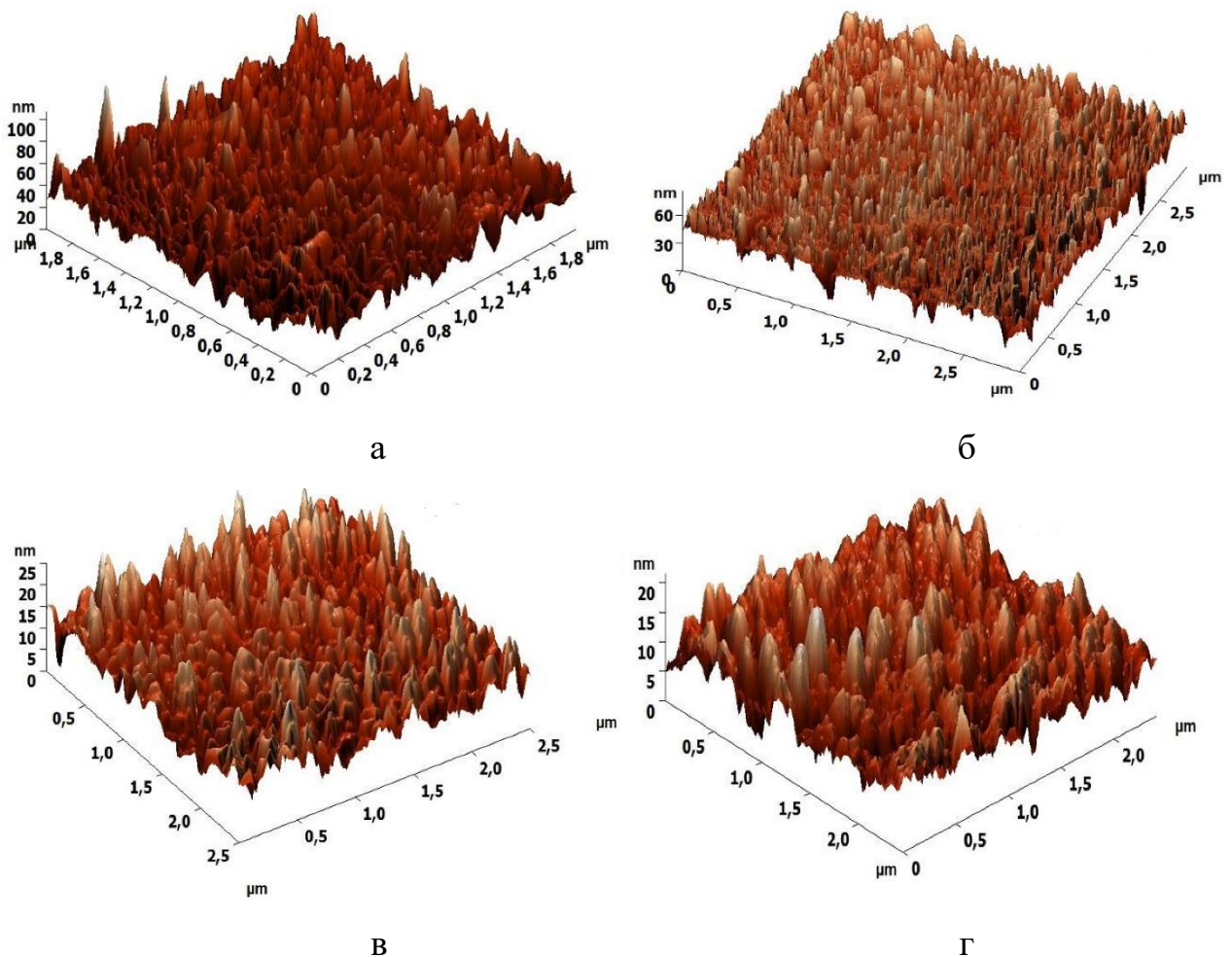


Рис. 3.21. АСМ зображення поверхні плівок $PbTe$ (а), $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ (б), $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ (в), $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ (г) товщиною $d=1\mu m$ отриманих на підкладках слюди.

Зразки маюють переважаючу орієнтацію (111), це вказує на епітаксійний ріст тонких плівок PbSnAgTe на підкладках зі слюди. Піки (222) зміщуються в бік більшого кута зі збільшенням вмісту Sn в розчині. Це пояснюється меншим атомним радіусом для атомів Sn у порівнянні із атомами Pb ($R_{Pb} = 175$ пм, $R_{Sn} = 162$ пм).

АСМ дослідження структури поверхні плівок (рис. 3.21) показали, що всі досліджувані зразки характеризуються наявністю поверхневих пірамідальних кристалітів з середньою висотою 24-40 нм, що співмірно з середніми розмірами окремих зерен в середині полікристалічної плівки. Встановлено, що зі збільшенням ступеня легування спостерігається деяке зменшення середніх розмірів кристалітів, що в цілому відповідає тенденції для легованих плівок, отриманих з парової фази.

Електронний транспорт носіїв заряду в полікристалічних плівках визначається як самими кристалітами так і енергетичними бар'єрами на міжзеренних межах. Якщо структура кристалітів добре упорядкована, то міжзеренні межі є розупорядкованими. Якщо враховувати природу області міжзеренних меж, то згідно моделі представленої у роботі [262], електричні властивості полікристалу визначаються захопленням носіїв обірваними зв'язками атомів, що локалізовані на межах зерен. Відповідно даній моделі, частина, що відповідає зерну, є областю з прямими зонами, а на межах кристаліта виникає симетричний вигин зон (рис. 3.22).

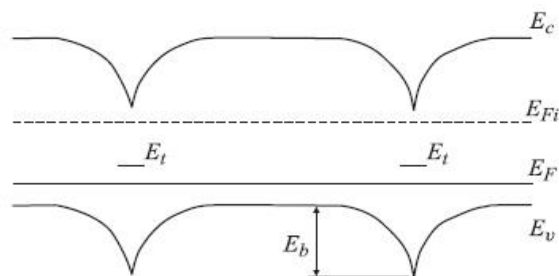


Рис. 3.22. Зонна діаграма моделі міжзеренної межі в полікристалічних плівках r-типу провідності: E_v – край валентної зони, E_c – край зони провідності, E_t – рівень ловушок, E_b – висота енергетичного бар'єру, E_{Fi} – рівень Фермі у власному напівпровіднику.

Для бар'єрної області в літературі розглядають два головні механізми перенесення заряду: механізм термоелектронної надбар'єрної емісії та підбар'єрного тунельного транспорту [262].

Повна електропровідність полікристалу визначається провідністю кристалітів і міжзеренних меж. Найчастіше, питома провідність кристалів близька до питомої провідності монокристала даного матеріалу. В сильно легованих полікристалах тунельні струми істотні завдяки достатньо вузьким бар'єрам, а у помірно легованих полікристалах тунельні струми дуже малі в порівнянні із струмами електронної емісії. Температурні залежності електропровідності і рухливості носіїв заряду визначаються формулами (3.12) і (3.14) відповідно.

Температурні залежності величин електропровідності σ , рухливості носіїв заряду μ , коефіцієнта Зеебека S для плівок основи сполук PbSnAgTe представлені на рис. 3.23, рис. 3.24 [286]. Ці залежності пояснюються механізмами розсіювання носіїв заряду на акустичних фононах та межах зерен.

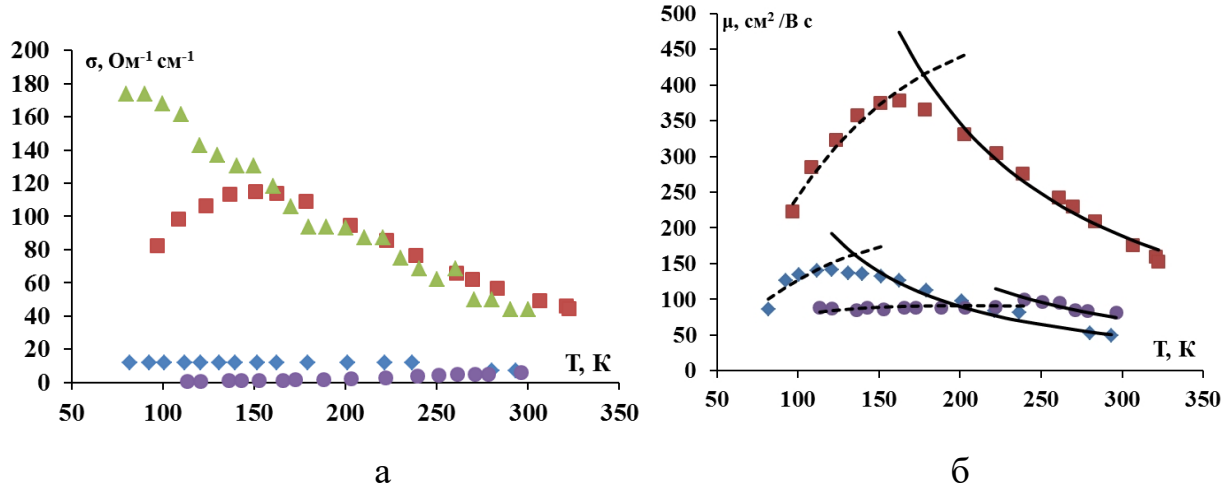


Рис. 3.23. Температурна залежність провідності σ (а) та рухливості носіїв заряду μ (б) для плівок хімічного складу: \blacktriangle – PbTe , \blacksquare – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, \blacklozenge – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, \bullet – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ отриманих на підкладках слюди.

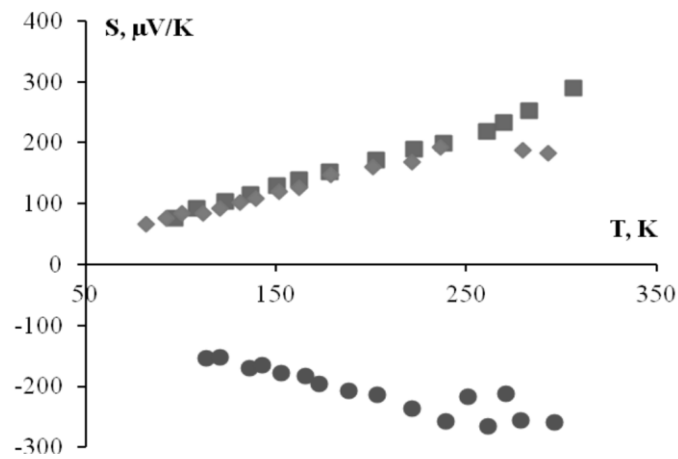


Рис. 2.24. Температурна залежність провідності σ (а) та рухливості носіїв заряду μ (б) для плівок хімічного складу: ■ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ◆ – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ● – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ отриманих на підкладках слюди.

Залежність рухливості носіїв заряду від температури спрямляється в координатах $\ln \mu$ від $\ln T$. Всі криві при температурах вище 150-200 К мають коефіцієнт нахилу близький до $-3/2$. Це дає можливість зробити висновок, що основним механізмом розсіювання носіїв заряду при температурах вищих 150-200 К є розсіювання на акустичних фонах. Рухливість носіїв заряду при розсіянню на довгохвильових акустичних фонах з урахуванням температурної залежності ефективної маси m^* визначається за формулою

$$\mu_a = m^{*-5/2} T^{-3/2}.$$

Маючи середній розмір кристалітів з експериментальної залежності рухливості носіїв заряду від температури, застосовуючи формулу (3.14), знайдено енергію потенціального бар'єру на межах зерен (табл. 3.5) Як бачимо енергія бар'єра зростає зі збільшенням вмісту стануму Sn. Збільшення енергії активації – висоти потенціальних бар'єрів на межах зерен може бути описано реалізацією умови, коли кристаліти збіднені на носії, а пастки тільки частково заповненні. Тоді висота потенціального бар'єру V_b при цьому лінійно збільшується із ростом концентрації носіїв заряду відповідно до виразу $V_b = qL^2N/8\epsilon$ де ϵ – діелектрична проникність.

Таблиця 3.5

Висота потенціального бар'єру E_b для тонких плівок PbSnAgTe

Хімічний склад	Товщина плівки d , нм	Висота потенціального бар'єру E_b , eV
$Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$	540	0,0161
$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	810	0,0132
$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$	540	0,0087

Експериментальні дані та теоретичні розрахунки за формулами (3.1)-(3.4) для електропровідності σ , холлівської концентрації носіїв n , p і коефіцієнта Зеєбека S в залежності від товщини для плівок PbSnAgTe представлені на рис. 3.25, рис. 3.26. При кімнатних температурах зразки характеризуються досить високими значеннями коефіцієнта Зеєбека, який для плівок малих товщин досягає ~ 300 мкВ/К.

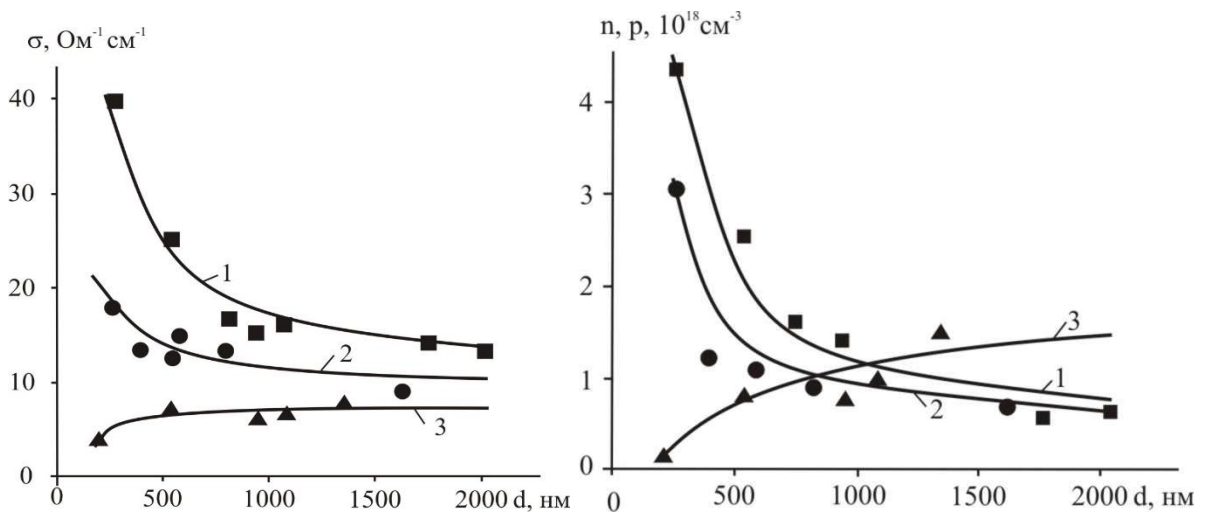


Рис. 3.25. Товщинні залежності питомої електропровідності σ (а) та холлівської концентрації n , p (б) для плівок отриманих на підкладках слюди різних хімічних складів: ■, 1 – $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$; ●, 2 – $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$; ▲, 3 – $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$. Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – розрахунок згідно двошарової моделі Петріца.

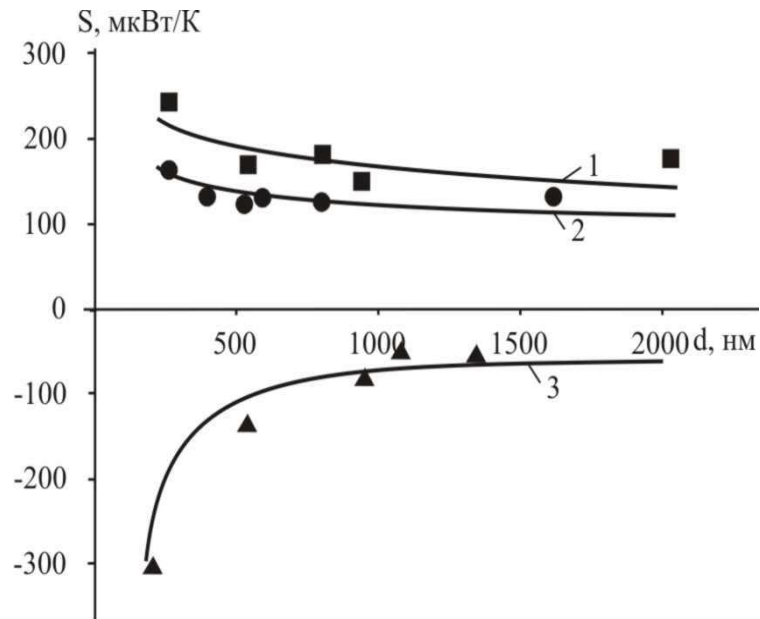


Рис. 3.26. Товщинні залежності коефіцієнта Зеєбека S для плівок отриманих на підкладках слюди різних хімічних складів: ■, 1 – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ●, 2 – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ▲, 3 – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – розрахунок згідно двошарової моделі Петріца.

Питома електропровідність є досить низькою і зі зміною товщини має різну поведінку для різних хімічних складів: для плівок р-типу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ провідність суттєво зменшується з ростом товщини з виходом на насичення при товщинах близько 500 нм, а для $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ – навпаки.

Домішка срібла у PbTe проявляє слабку акцепторну дію [287]. Це підтверджується тим, що для зразків $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ питома електропровідність є меншою у порівнянні з плівками чистого телуриду свинцю отриманими на слюді $\sigma \sim 130 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, при цьому переходу в р-тип провідності не відбувається. При введенні домішки стануму отримуємо р-тип провідності, і при збільшенні вмісту Sn, концентрація носіїв струму зростає. Для плівок хімічного складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ концентрація дірок зі зменшенням товщини різко зростає. А для плівок хімічного складу $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ концентрація електронів в області малих товщини дещо спадає. Така зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією кисню, який дифундує з поверхні і зв'язує частину електронів провідності у матеріалі n-типу та створює додаткові дірки у матеріалі р-типу.

Незважаючи на вплив кисню всі отримані зразки хімічного складу $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ зберігали n-типу провідності.

Параметри приповерхневого шару, які оцінені згідно двошарової моделі Петріца, наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Розраховані значення параметрів приповерхневого шару (s) для плівок різного хімічного складу

Параметри	$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	$\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	$\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$
Тип провідності	n-тип	p-тип	p-тип
d_s , нм	190	195	180
σ_s , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	3,8	48	23
σ_b , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	7,7	10	9
R_s , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	-42	1	1,1
R_b , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	-3,2	14	12
n_s , p_s см^{-3}	$1,4 \cdot 10^{17}$	$6,2 \cdot 10^{18}$	$5,7 \cdot 10^{18}$
n_b , p_b см^{-3}	$1,9 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	$5,2 \cdot 10^{17}$
μ_s , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	159,6	48	25,3
μ_b , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	24,64	140	108
S_s , мкВ/К	-311	220	170
S_b , мкВ/К	-48	103	95

Товщини окисленого приповерхневого шару d_s майже однакова для всіх хімічних складів. Для плівок на основі $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ поверхневі значення питомої провідності та коефіцієнта Зеебека є значно більшими ніж відповідні параметри для об'ємного шару.

Зростання коефіцієнта Зеебека (рис. 3.26) зі зменшенням товщини плівки спостерігалось для всіх досліджуваних хімічних складів. Для плівок товщиною більше 500 нм він практично не залежить від товщини. А для тонких плівок коефіцієнт Зеебека значно більший і досягає значень 250 мкВ/К.

Термоелектрична потужність $S^2\sigma$ хоч і зростає зі зменшенням товщини для всіх досліджуваних хімічних складів, але навіть у $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, які мають найвищу термоелектричну добротність, залишається досить низькою не перевищуючи $2,5 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$.

3.6. Високоєфективні тонкоплівкові термоелектричні перетворювачі енергії на основі сполук BiSbTe і BiTeSe

Для створення високоєфективних термоелектричних мікроперетворювачів енергії та сенсорів на їх основі проведено дослідження плівок на основі сплавів $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ і $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Плівки отримували методом флеш випаровування, Температура підкладки для виготовлення плівки $T_s = 523 \text{ К}$; швидкість випаровування складала $v_e = 0,1 \text{ мкм/хв}$. Після процесу випаровування всі плівки відпалювали при $T_t = 623 \text{ К}$ протягом 0,5 год в атмосфері чистого аргону при тиску $p = 9,1 \times 10^4 \text{ Па}$. В якості підкладки використовувалася надтонка поліамідна стрічка товщиною $\sim 3 \text{ мкм}$ з метою мінімізації втрат тепла. Перевагами поліамідного матеріалу є надзвичайно низька теплопровідність ($\sim 3,5 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$) і висока гнучкість. Використання гнучкої поліамідної підкладки та перфораційних надрізів між p- і n-вітками дало можливість розробити компактну конструкцію плівкового термоелектричного модуля перетворення енергії. Для захисту термоелектричного матеріалу віток плівкових термоелектричних елементів плазмохімічним методом полімеризації циклогексану C_6H_{12} наносили ізоляційне полімерне покриття товщиною $\sim 0,5 \text{ мкм}$ [288]. Полімеризацію газу проводили у високочастотній плазмі ($f \sim 14 \text{ МГц}$). Виготовлений ізоляційний шар характеризується високою напругою пробою ($E \sim 10^5 \text{ В/мм}$), високою цілісністю та хімічною стійкістю.

Структурний аналіз плівок досліджено методом рентгенівської дифракції. Якість плівок $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ контролювали за допомогою рентгеноструктурного аналізу. На рис. 3.27 показано рентгенограми цих плівок на аморфній (поліамідній) підкладці. Різкі відбиття рентгенограм вказують на полікристалічний характер досліджуваних плівок.

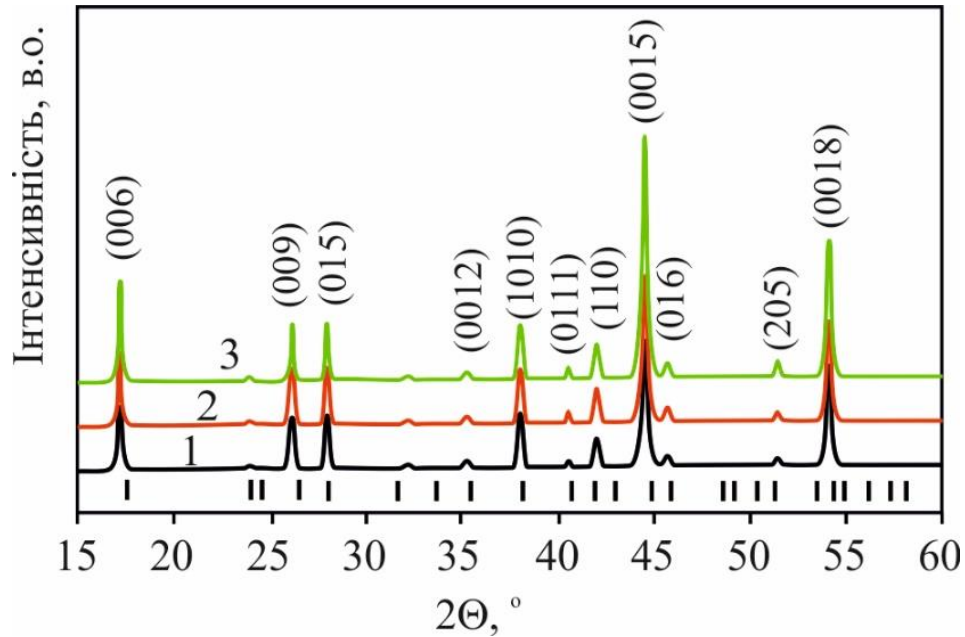


Рис. 3.27. X-променеві дифрактограми плівок $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ на поліамідній підкладці. 1 – $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$; 2 – $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + 0,5 \text{ м.}\% \text{ Te}$; 3 – $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + 1 \text{ м.}\% \text{ Te}$; | – Bi_2Te_3 (R3m).

Проведені дослідження показали [288,289], що при товщинах плівки більше 5 мкм в ній після осадження плівки та термічного відпалу утворюються мікротріщини через різні температурні коефіцієнти лінійного розширення між нанесеною плівкою та поліамідною підкладкою. Тому оптимальною товщиною є ~ 5 мкм на надтонкій підкладці товщиною ~ 3 -10 мкм. Така товщина плівки та підкладки також забезпечує достатню гнучкість.

На розробленій вимірювальній установці проведено вимірювання коефіцієнта Зеєбека S та електропровідності σ для тонких плівок в діапазоні температур 300-600 К. Точність вимірювання температури 0,1-0,2 К. Похибка вимірювання коефіцієнта Зеєбека не перевищує 1% та електропровідності 3%.

На рис. 3.28,а представлено коефіцієнт Зеєбека S для плівок $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ та $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ у всьому діапазоні температур 300-600 К. Коефіцієнт Зеєбека для цієї серії плівок показує позитивні значення в заданому діапазоні температур, вказує на провідність р-типу.

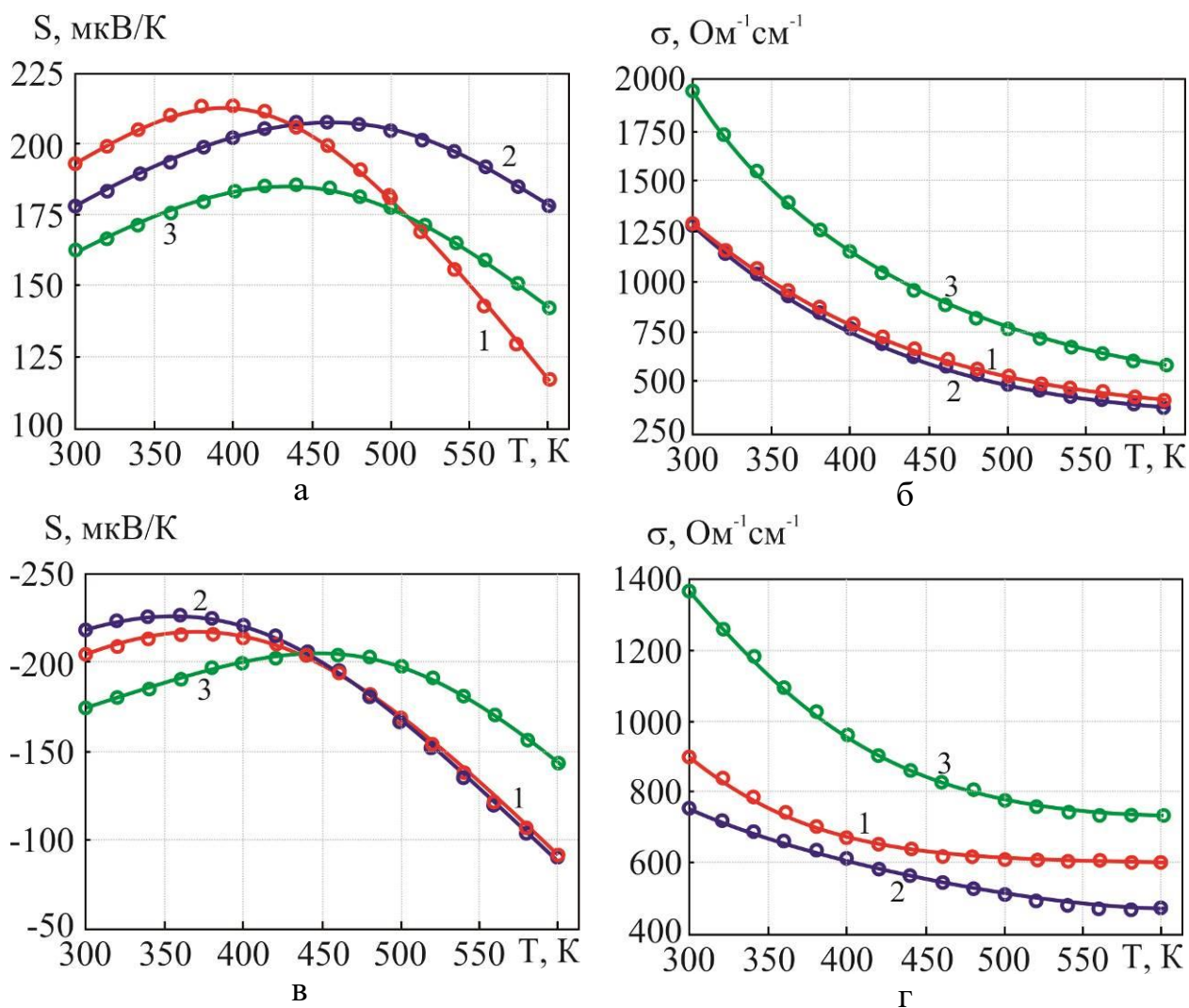


Рис. 3.28. Коефіцієнт Зеебека S (а і в) та електропровідність σ (б і г) як функція температури для термоелектричних плівок р-типу $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (а,б; 1 – $x=1,5$; 2 – $x=1,55$; 3 – $x=1,6$) і n-типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (в,г; 1 – $y=0,8$; 2 – $y=0,9$; 3 – $y=0,6$) відповідно.

Значення коефіцієнта Зеебека при 300 К зменшується від ~ 190 $\mu\text{V/K}$ до ~ 170 $\mu\text{V/K}$ зі збільшенням номінальної концентрації Sb у плівках $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ від $x = 1,5$ до $x = 1,6$. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека мають максимальне значення, а потім спадають за рахунок впливу власних носіїв, що характерно для вузькосмугових напівпровідників.

Електропровідність досліджуваних плівок зменшується в досліджуваному діапазоні температур, що вказує на металевий характер провідності (рис. 3.28,б).

Висока термоелектрична характеристика отриманих плівок підтверджується оцінкою термоелектричної потужності $S^2\sigma$. Максимальне

значення $S^2\sigma \sim 50 \text{ мкВт/смК}^2$ і $\sim 40 \text{ мкВт/смК}^2$ при $T = 300 \text{ К}$ для плівок р і n-типу відповідно, що практично дорівнює коефіцієнту потужності для найкращих об'ємних зразків даного хімічного складу [290].

Температурна залежність термоелектричної добротності Z має максимум при температурах близько 340 К (рис. 3.29.), що дало можливість розробити високоефективні тонкоплівкові мікроперетворювачі енергії, зокрема для носимих пристроїв електроніки.

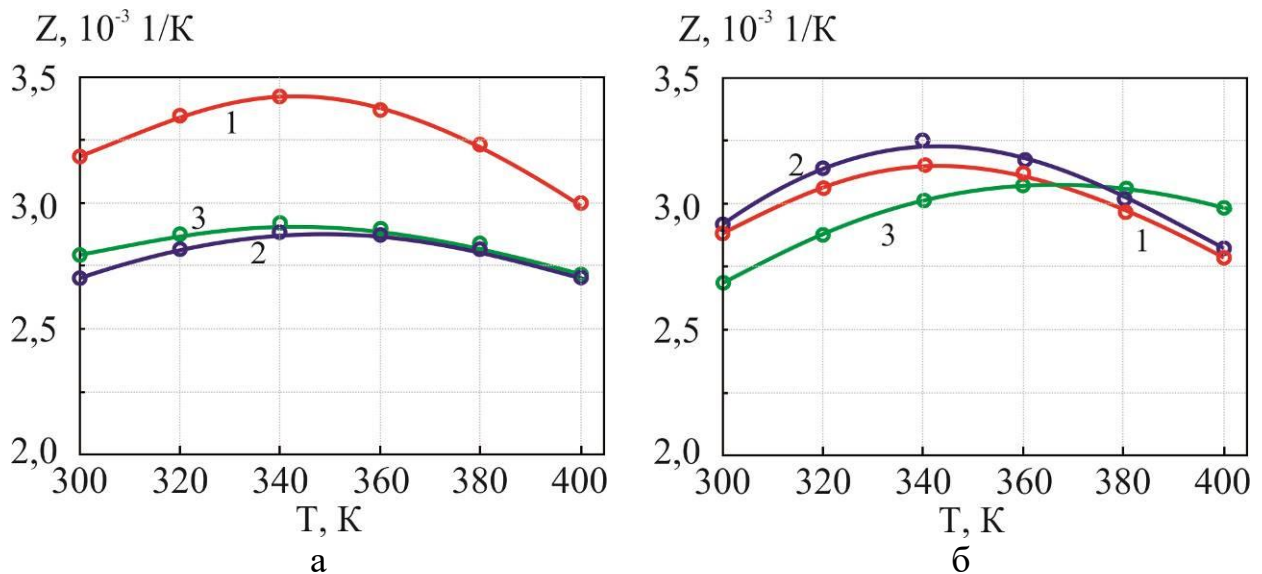


Рис. 3.29. Термоелектрична добротність Z як функція температури для термоелектричних плівок р-типу $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (а; 1 – $x=1,5$; 2 – $x=1,55$; 3 – $x=1,6$) і n-типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (б; 1 – $y=0,8$; 2 – $y=0,9$; 3 – $y=0,6$) відповідно.

Раніше такі системи генерації вважалися недостатніми для живлення невеликих пристроїв через недостатню генерацію електроенергії. Однак завдяки різкому зниженню енергоспоживання електронних компонентів у результаті досягнень у галузі електроніки та підвищенні ефективності термоелектричних матеріалів, застосування таких мікрогенераторів стало можливим.

Крім того, вони можуть виробляти електроенергію з низькотемпературних джерел тепла, наприклад, від різниці температури тіла людини та навколишнього середовища, що має перспективу широкого застосування в носимих біомедичних пристроях.

Однак для побудови гнучкого термоелектричного перетворювача з високою вихідною електричною потужністю необхідна велика кількість термоелектричних елементів. У цьому випадку, окрім високої термоелектричної ефективності для віток n- та p-типу, має бути забезпечений мінімальний контактний опір. Завдяки великій кількості термоелектричних віток, з'єднаних у послідовне з'єднання, спостерігається різке збільшення електричного опору (зниження ККД).

Запропоновано конструкцію плівкового термоелектричного генератора з високим ККД, технологічна послідовність виготовлення якої наступна:

1. Осадження плівок p-типу $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ товщиною ~ 5 мкм з обох сторін поліамідної підкладки товщиною ~ 10 мкм.

2. Осадження плівок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$ n-типу товщиною ~ 5 мкм з обох боків поліамідної підкладки.

3. Виконання лазерної перфорації між плівками p- і n-типу, що забезпечить необхідне електричне з'єднання. Довжина надрізу $\sim 0,25$ мм, а відстань між надрізами ~ 1 мм. Виготовлення електричного з'єднання (металізація, наприклад, Au товщиною $\sim 0,1$ мкм) між плівками p- і n-типу з обох боків поліамідної підкладки та всередині перфораційних розрізів. Така структура багат шарового електрода забезпечує термостабільність і хороший електричний зв'язок пристрою.

Схематичний вигляд гнучкого ТЕП наведено на рис. 3.30.

Гнучка поліамідна підкладка та перфораційні розрізи між p- і n-вітками дозволяють згинати підкладку вздовж перфорації та створювати компактну конструкцію тонкоплівкового генератора енергій (рис 3.30, б). Такий гнучкий термоелемент може мати товщину в кілька міліметрів, і потрібну форму, наприклад у вигляді браслета для живлення годинника чи монітора пульсу.

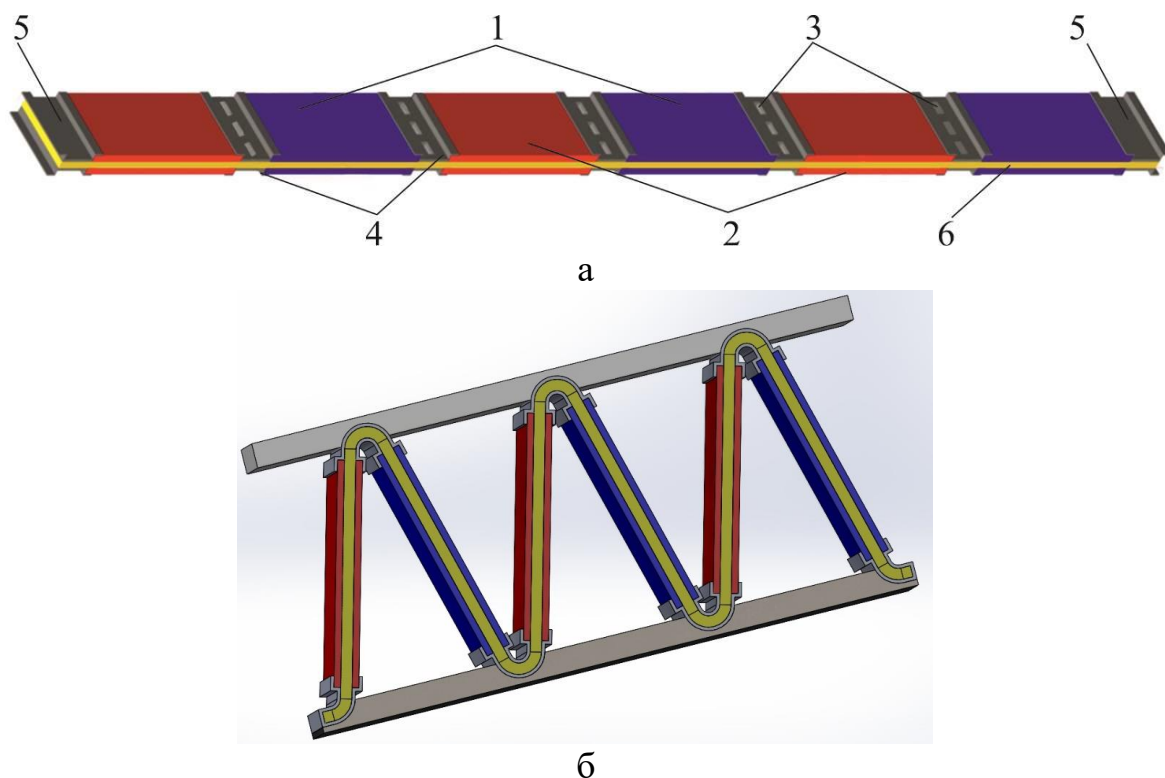


Рис. 3.30. Схематична конструкція (а) та загальний вигляд (б) тонкоплівкового термоелемента: 1 - р-вітки, 2 - n-вітки, 3 – перфорація, 4 - металеві сполучні шари, 5 - вихідні електричні контакти, 6 – гнучка підкладка.

Встановлено залежності термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури, та технологічних факторів отримання, та отримано тонкоплівкові структури з покращеними термоелектричними властивостями. Розроблено методику отримання гнучкого тонкоплівкового термоелектричного генератора енергії.

3.7. Висновки до розділу 3

Визначенні моделі, а також основні параметри, які дають можливість розрахувати концентрацію та рухливість носіїв заряду, а також врахувати вплив поверхні і структури плівки та встановити домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду. Представлено комп'ютерні засоби автоматизованої обробки результатів експерименту з застосуванням моделей опису фізичних процесів з метою визначення параметрів, які не піддаються прямим експериментальним

вимірюванням, але мають значний вплив на експлуатаційні характеристики напівпровідникового матеріалу.

Встановлено, що у тонких полікристалічних плівках PbTe отриманих на поліамідних підкладках домінуючим механізмом розсіювання носіїв є дифузне розсіювання на поверхні (визначена поверхнева рухливість носіїв складає $\mu_{s(\text{PbTe})} = 7,5 \text{ см}^2/\text{Вс}$), а для аналогічних плівок SnTe – на поверхні та міжзеренних межах ($\mu_{s(\text{SnTe})} = 56,4 \text{ см}^2/\text{Вс}$). У наноструктурах SnTe вплив міжзеренного розсіювання є значно сильніший завдяки досить малим розмірам кристалітів у латеральному напрямку (50-100 нм) та високій концентрації носіїв ($n \approx 1-3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Встановлено, що низькі температури осадження, близько 150 °С, сприяють формуванню кристалів із переважанням швидкості росту у латеральному до поверхні підкладки напрямку. В результаті їх лінійні розміри у площині підкладки значно перевищують розміри у перпендикулярному до поверхні напрямку. При температурах росту 200 °С формуються значно однорідніші нанокристаліти, як за лінійними розмірами так і за формою. Товщина плівки також суттєво впливає на її структуру. Для тонких плівок PbTe нанокристаліти формуються із округленими гранями без чіткої огранки. Із збільшення товщини плівки до ~1 мкм, відбувається ріст добре сформованих кристалів висотою (20-80) нм з латеральними розмірами в основі до 100 нм.

При низькій температурі холлівська рухливість для плівок n-PbTe з холлівською концентрацією $n \sim 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ досягає значення $7,4 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}$, і в цілому термоелектричні параметри найкращих плівок є близьким об'ємних кристалів n-PbTe. Крім того, у процесі витримки плівок на повітрі, завдяки акцепторному впливу кисню, на їх поверхні утворюється збагачений носіями шар р-типу провідності, який перешкоджає отриманню стабільного в часі матеріалу n-типу на основі чистого плюмбум телуриду.

Легування донорними домішками основної матриці дає можливість отримати стабільний у часі матеріал n-типу провідності на основі телуриду свинцю. Зокрема легування бісмутом призводить до зростання холлівської

концентрації носіїв заряду більш ніж на порядок, збільшення питомої електропровідності більш ніж три раз, це дало можливість досягнути термоелектричної потужності більше 30-40 мкВт/К². Збільшення фактору потужності пов'язане з покращенням структурної досконалості конденсатів, що в свою чергу призводить до зменшення впливу розсіювання на міжзеренних межах, і значного підвищення питомої електропровідності.

Встановлено, що легування плюмбум та станум телуриду призводить до покращення термоелектричних характеристики в широкому діапазоні температури, що пояснюється ефектом формування резонансного рівня поблизу енергії Фермі. Легуюча домішка створює резонансний стан у валентній зоні, що призводить до зменшення енергетичного розділення між валентними зонами легких і важких дірок і, як наслідок, придушення біполярної провідності при високій температурі. Зокрема це призводить до збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності до 30-35 мкВт/смК², що є одним найвищих для сполук на основі SnTe.

Розроблено нову структуру ТПЕ на основі плівкових матеріалів р-типу $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ і n-типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ на тонкій поліамідній підкладці з безрозмірною термоелектричною добротністю $ZT = 0,6$ і ККД $\sim 3,6\%$ при різниці температур 100 К, що є вище ніж у існуючих аналогів промислових мікроперетворювачів.

Розділ 4.

ФОТОВОЛЬТАІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ КАДМІЙ ТЕЛУРИДУ

У зв'язку із загостренням екологічних проблем постійно зростає інтерес до альтернативної енергетики. З кожним роком частина енергій яка виробляється шляхом перетворення енергії сонця в електричну постійно зростає, як і кількість досліджень в даній області. Зокрема активно розвиваються використання аморфних тонкоплівкових сонячних елементів з великою площею (II-покоління) та створена концепція III-покоління - це використання нано – та мікроструктур (Vapor-Liquid-Solid - VLS-метод) [291]. Активно досліджуються сполуки телуриду кадмію, які актуальна завдяки перспективі їх застосування для створення детекторів ІЧ діапазону оптичного спектру [292] так і для створення на їх основі сонячних елементів другого покоління [293]. Виробництво сонячних елементів CdTe на гнучких підкладках з металевої фольги є одним із найбільш привабливих варіанти недорогого виробництва фотоелектричних модулів [294].

У даному розділі розглянуто фотовольтаїчні властивості напівпровідникових структур на основі телуриду кадмію. Досліджено залежності фотовольтаїчних та електричних властивості плівок CdTe отриманих парофазними методами на підкладках з полірованого скла та свіжих сколах слюди від технологічних факторів. А також тонких приповерхневих плівок р-типу отриманих шляхом хімічного легування поверхні кристалів телуриду кадмію, зокрема, літієм або кальцієм.

Показано, що для полікристалічних плівок телуриду кадмію фотопровідність, в основному, визначається процесами на міжзеренних межах. Структура плівки залежить від вибору матеріалу підкладки. Зокрема, для зразків, отриманих на підкладках із полірованого скла, фоточутливість значно вища, ніж для плівок, осаджених на сколах (111) слюди-мусковіт і зростає зі зменшенням товщини плівки.

Для підвищення коефіцієнта корисної дії перетворення сонячної енергії в електричну запропоновано комбіновану систему сонячної енергетики яка поєднує як фотоелектричні так і термоелектричні перетворювачі.

4.1. Механізми росту та структура поверхні тонких плівок телуриду кадмію

Синтез кадмій телуриду для отримання тонких плівок, проводили у запаяних кварцових ампулах. Синтез проводився при температурі 1120°C. В подальшому, отримані злитки подрібнювали у кульковому млині. З отриманих порошоків методом відкритого випаровування у вакуумі у вакуумі 10^{-5} Па напилювали тонкі плівки CdTe. Як підкладки використовували попередньо очищені хімічним способом підкладки із полірованого скла та свіжі сколи слюди. Температура випаровування складала 920 К, температура підкладки при осадженні 473 К. Вихідні компоненти для синтезу матеріалу були чистотою 99,999 %. Тип провідності визначався за знаком коефіцієнта Зеєбека. Товщину плівок визначали оптичним методом за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 з точністю $\sim 0,02$ мкм. Поверхню плівки досліджували методами атомно-силової мікроскопії.

Технологічні параметри осадження та вид підкладки визначають основні процеси зародження, формування окремих кристалітів та росту плівки і суттєво впливають на структуру конденсатів та його електричні властивості.

На рисунку 4.1 наведено рентгенограми для тонких плівок різної товщини отриманих на підкладках із полірованого скла. Для тонких плівок CdTe отриманих на аморфних скляних підкладках спостерігається великий дифракційний пік при $2\theta = 23,69^\circ$, який відповідає кубічній (111) орієнтації. Зовсім не спостерігалось дифракційних піків, які відповідають іншим сполукам, або металевим Cd, Te. Напрямок (111) відповідає структурі цинкової обманки і є характерним для полікристалічних плівок кадмій телуриду, осаджених на аморфних підкладках [295]

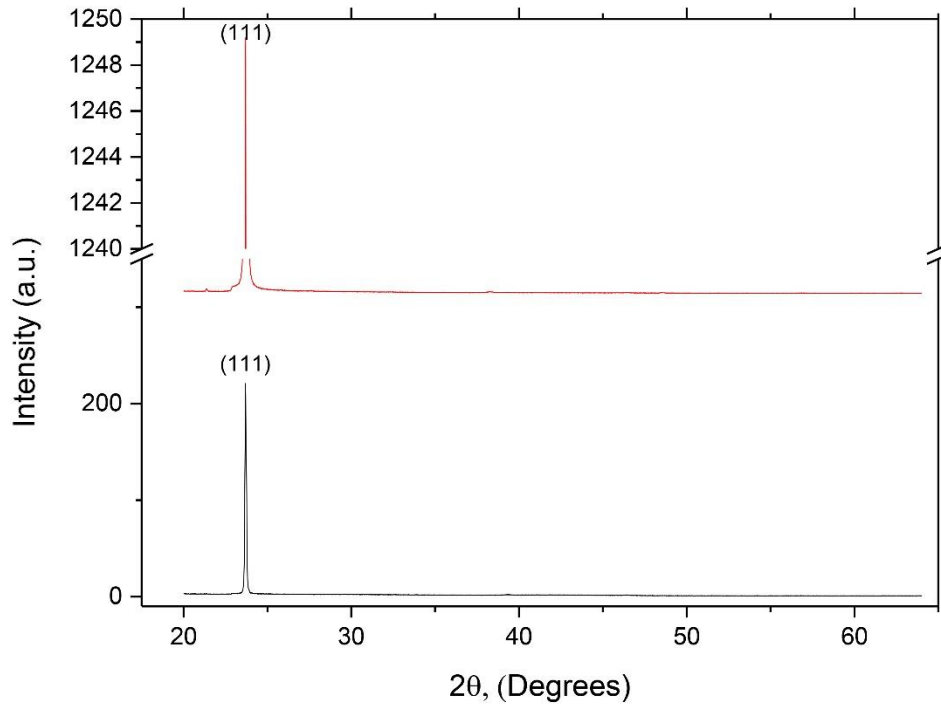


Рис. 4.1. Рентгенівські дифракційні спектри плівок CdTe товщиною 540 нм (чорна крива) та 1500 нм (червона крива) отриманих на підкладках з полірованого скла.

Параметр ґратки a_0 оцінювали, використовуючи закон дифракції Брегга [296, 297]. Обчислене значення $a_0 = 6.500 \text{ \AA}$ для плівки товщиною 1500 нм та $a_0 = 6.497 \text{ \AA}$ для плівки товщиною 540 нм дещо перевищують значення для вихідного порошку для якого $a_0 = 6,481 \text{ \AA}$, що викликано напруженнями. Зокрема, внутрішнє напруження може бути викликано умовами, такими як швидкість та температура осадження, а зовнішнє напруження пов'язане з різницею коефіцієнтів теплового розширення між тонкою плівкою та скляною підкладкою [298, 299]. Такий механізм росту плівок призводить до утворення нерівноважних дислокацій, які є додатковими центрами розсіювання носіїв заряду.

На рис. 4.2 представлено атомно-силові зображення поверхні плівок телуриду кадмію отриманих на скляних підкладках.

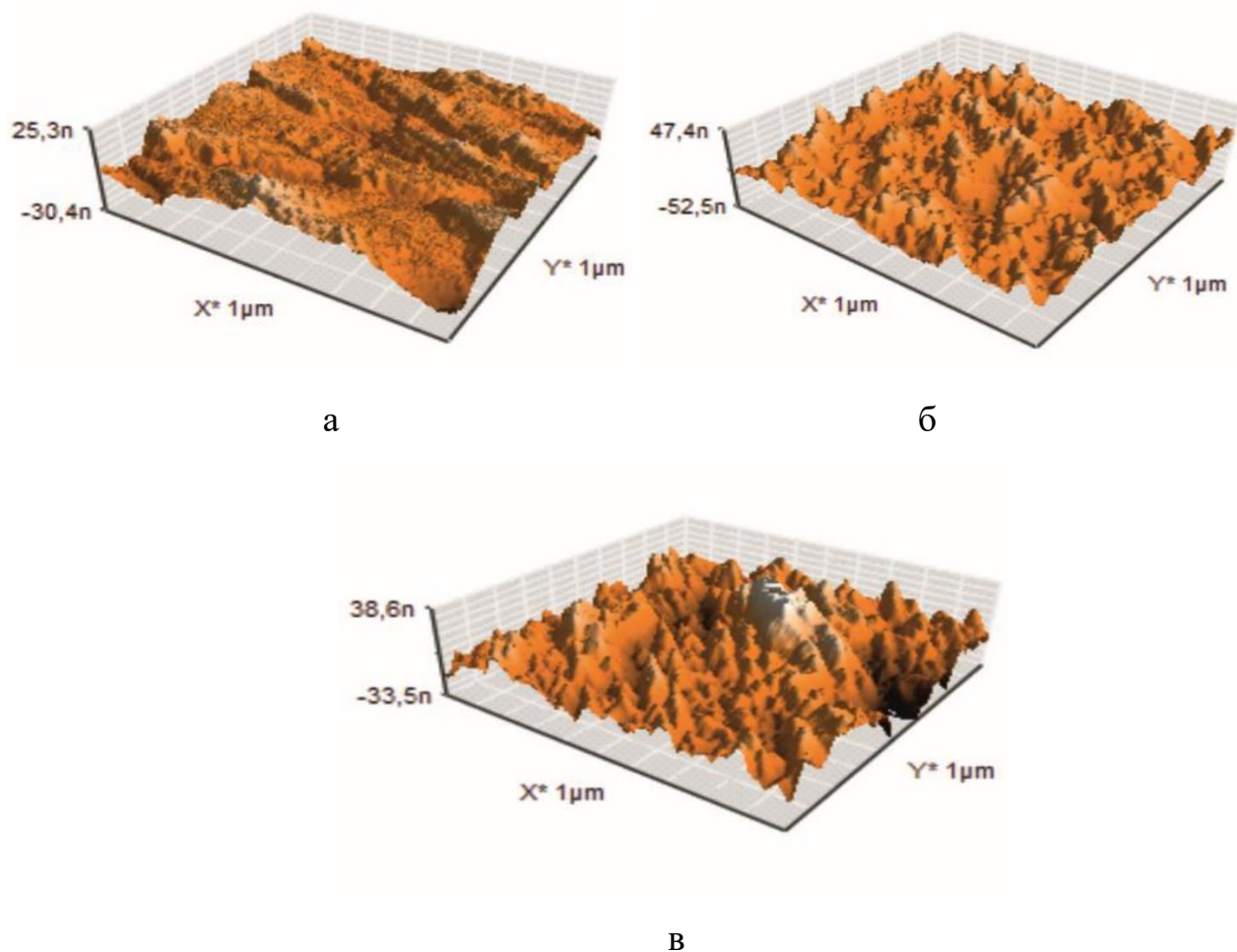


Рис. 4.2. АСМ-зображення поверхні плівок телуриду кадмію товщиною: 320 нм (а), 540 нм (б), 1500 нм (в).

Середні розміри кристалітів в нормальному до поверхні напрямку незначно збільшуються з ростом товщини плівки з 15-17 нм для плівок товщиною 320 нм до 21-25 нм для плівок товщиною 540 нм і відповідно 22-28 нм для плівки товщиною 1500 нм. Поступово відбувається перехід від лускоподібної до пірамідальної форми. Одночасно спостерігається загострення вершин кристалітів, з утворенням видимої куполоподібної форми. Це характерно для механізму росту Странскі-Крастанова, при якому спочатку на підкладці утворюється тонкий шар шару телуриду кадмію з подальшим утворенням на конденсованій плівці острівців і формування рівномірно розподілених зерен [300, 301].

4.2. Фотовольтаїчні властивості високоімпедансних напівпровідникових плівок на основі CdTe

Дослідження комплексу фотоелектричних параметрів тонкопліткових та наноструктурованих матеріалів є достатньо трудомісткою задачею. Існують як різні методики так і підходи до вимірювання фотоелектричних параметрів напівпровідників. Більшість установок складаються з оптичного монохроматора і блока вимірювання.

Тонкі плівки отримувалися термічним випаровуванням у вакуумі із наперед синтезованого CdTe. Температура підкладки становила $T_p=473$ К, а температура випарника $T_v=823$ К. Дослідження фотовольтаїчних властивостей високоімпедансних напівпровідникових плівок на основі CdTe проводили на розроблених засобах за методикою описаною в п. 2.5.

Проведено серію вимірювань для плівок отриманих на свіжих сколах слюди та на підкладках з полірованого скла (п. 4.1). Вольт-амперні характеристики плівок CdTe виміряні як у темряві так і при освітленні, є омичними до напруги 600 В. Отримана темнова питома електропровідність мало залежить від товщини плівки та роду підкладки і складає близько 10^{-6} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$. Результати вимірювання фотопровідності наведено на рис. 4.3, бачимо, що для всіх досліджуваних зразків провідність при освітленні значно зростає, причому чим плівка тонша тим ця залежність сильніша [302].

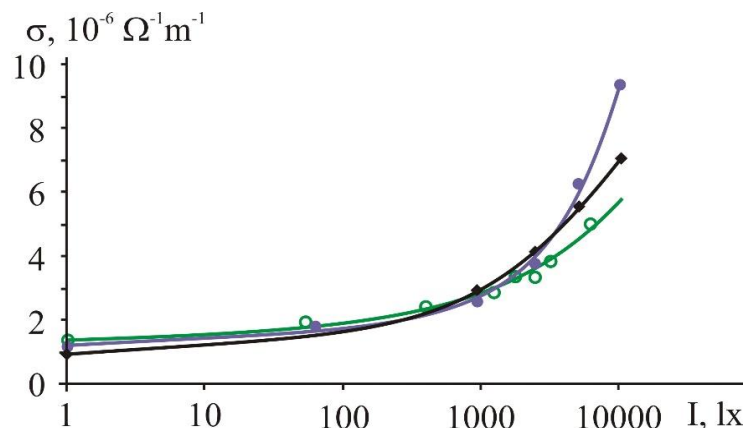


Рис. 4.3. Залежність питомої електропровідності від освітленості для тонкопліткових структур CdTe різної товщини: \circ – товщина плівки 540 нм, підкладка – сколи слюди; \blacklozenge – товщина плівки 320 нм, підкладка – поліроване скло; \bullet – товщина плівки 200 нм, підкладка – сколи слюди.

Фоточутливість є одним із ефективних параметром у визначенні фотопровідності. Фоточутливість у значній мірі залежить від природних та зовнішніх недосконалостей. Такі дефекти можуть діяти як центри захоплення чи як центри рекомбінації. Полікристалічні плівки містять велику кількість зерен і відповідно межі зерен вносять значний вклад у електричні їх властивості [302].

На межах зерен виникає велика кількість обірваних атомних зав'язків та дефектів росту, які утворюють додаткові енергетичні стани, ефективно захоплюють носії заряду створюючи потенційний бар'єр на межі зерен. Враховуючи рівномірну структуру межзеренної межі, яка характеризується відповідною середньою висотою бар'єру E_{bd} , темнова питома електропровідність токої плівки виражається як [303]:

$$\sigma_D = N_C e \mu_0 e^{-(\Delta E + E_{bd})/kT} = N_C e \mu_0 e^{-\Delta E_D/kT} \quad (4.1)$$

де, μ_0 – рухливість носіїв в зерні і N_C – густина станів у зоні провідності.

При освітленні, в залежності від енергії падаючого фотона, провідність плівки може збільшуватися як за рахунок збільшення надлишкових носіїв так і через зменшення висоти бар'єру. В роботі [303] встановлено що внаслідок генерації носіїв зміна провідності є незначною по відношенню до впливу термічно генерованих носіїв, і відповідно, провідність при освітленні зростає переважно завдяки підвищенню рухливості носіїв заряду на межах зерен (активації рухливості). Загальна фотопровідність у тонкій плівках при освітленні може бути виражена як [303]:

$$\sigma_L = N_C e \mu_0 e^{-(\Delta E + E_{bl})/kT} = N_C e \mu_0 e^{-\Delta E_L/kT} . \quad (4.2)$$

Тут $\Delta E_L = (\Delta E + E_{bl})$ – енергія фотоактивації, де E_{bl} – висота бар'єру при освітленні.

Зменшення висоти бар'єру (енергія активації рухливості) може бути представлена виразом:

$$\Delta E_{\mu} = (\Delta E_D - \Delta E_L).$$

Енергія активації рухливості ΔE_{μ} залежить від часу життя носіїв заряду, який в свою чергу залежить від інтенсивності освітлення зразка та від температури. Взаємозв'язок між фотопровідністю і енергією активації рухливості з виразів (4.1) і (4.2) описується рівнянням:

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_D} = e^{\frac{\Delta E_{\mu}}{kT}}. \quad (4.3)$$

Фоточутливість S визначається як $S = (\sigma_L - \sigma_D) / \sigma_D$ і використовуючи формулу (4.1) і (4.2), фоточутливість можна виразити як функцію енергії активації рухливості виразом (4.4)

$$S = e^{\frac{\Delta E_{\mu}}{kT}} - 1. \quad (4.4)$$

На рис. 4.4. наведено залежності розрахованих енергій активації рухливості від освітленості.

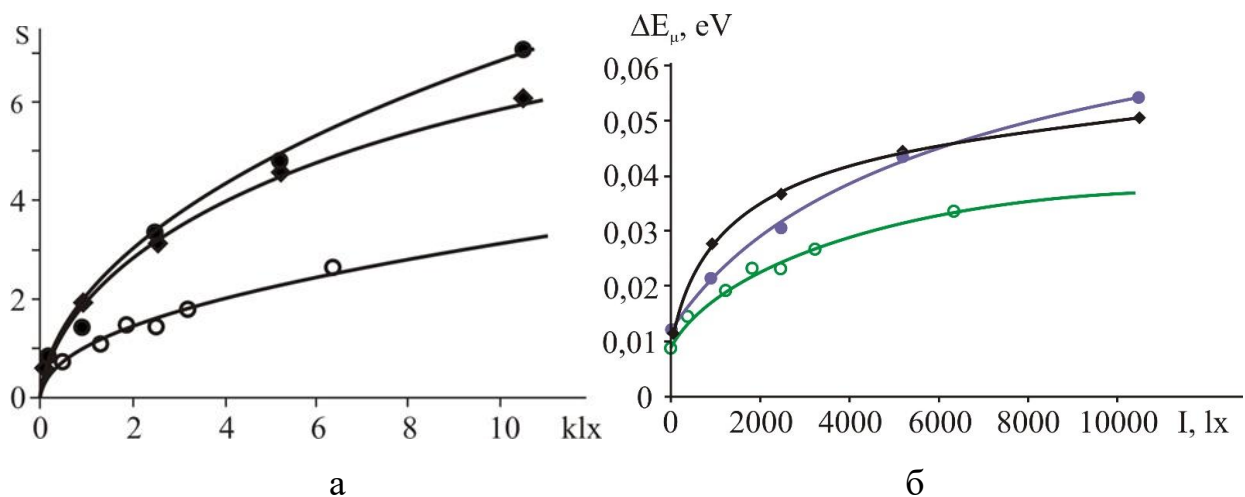


Рис. 4.4. Залежності розрахованих фоточутливості а та енергій активації рухливості (б) від освітленості для плівок CdTe різної товщини: ○ – товщина 540 нм, підкладка – сколи слюди; ◆ – товщина 320 нм, підкладка – поліроване скло; ● – товщина 200 нм, підкладка сколи слюди; середній розмір зерен становить 25 нм (●), 30 нм (◆), 90 нм (○).

Бачимо, що фоточутливість плівок, отриманих на скляних підкладках є значно вищою ніж для плівок, отриманих на свіжих сколах слюди і зростає зі зменшенням товщини плівки. Це зв'язано з тим, що питомий внесок меж зерен зростає зі зменшенням розміру кристалітів.

Варто відзначити, що для тонких плівок, отриманих на підкладках полірованого скла визначені енергії змінюються в діапазоні 0,012-0,05 еВ, а для тонких плівок, отриманих на слюді значення енергії активації рухливості значно менші 0,009-0,03 еВ.

Частотну залежність комплексних складових питомого опору отримували методом імпедансної спектроскопії на аналізаторі Autolab PGSTAT 12/FRA- 2 в частотному діапазоні 0.01-100кГц.

Як показано раніше електричні параметри полікристалічних плівок залежать як від властивостей в об'ємі зерна так і від властивостей міжзеренних меж. Для врахування внеску розсіювання в об'ємі зерен і на міжзеренних межах була вибрана еквівалентна схема (рис. 4.5).

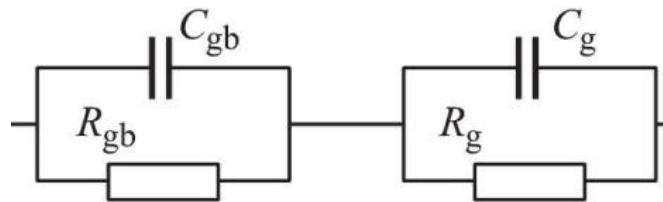


Рис. 4.5. Еквівалентна схема провідності полікристалічної плівки

Для вибраної моделі опір міжзеренних меж R_{GB} і опір зерен R_G можна знайти із виразів

$$Z' = \frac{\omega^2 (C_{GB}^2 R_{GB}^2 R_G + C_G^2 R_G^2 R_{GB}) + R_{GB} + R_G}{1 + \omega^4 (C_{GB} R_{GB} R_G C_G)^2 + \omega^2 (C_{GB}^2 R_{GB}^2 + C_G^2 R_G^2)},$$

$$Z'' = \frac{\omega^3 (C_{GB}^2 R_{GB}^2 R_G^2 C_G + C_G^2 R_G^2 R_{GB}^2 C_{GB}) + \omega (C_{GB} R_{GB}^2 + C_G R_G^2)}{1 + \omega^4 (C_{GB} R_{GB} R_G C_G)^2 + \omega^2 (C_{GB}^2 R_{GB}^2 + C_G^2 R_G^2)}$$

На рис. 4.5. наведена залежність дійсної складової імпедансу для плівки CdTe при $T = 293$ К від частоти [304]. Криво, розрахована згідно вибраної моделі, добре описує експериментальні результати в усьому діапазоні частот.

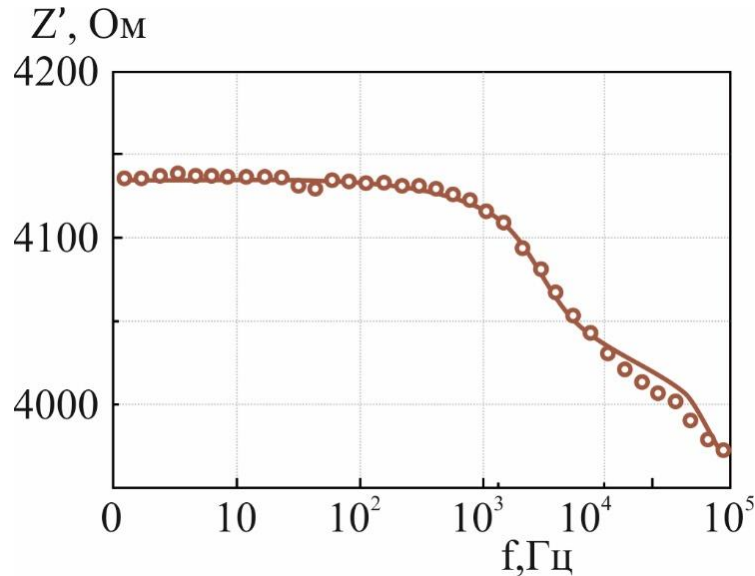


Рис. 4.5. Частотна залежність дійсної складової імпедансу при кімнатній температурі плівки CdTe товщиною 1,08 мкм отриманої на слюдяній підкладці.

Розраховані параметри $R_G = 106$ Ом, $R_{GB} = 4024$ Ом, $C_G = 5,5 \cdot 10^{-7}$ Ф, $C_{GB} = 4,5 \cdot 10^{-11}$ Ф показують, що опір міжзеренних меж на порядок вищий, ніж опір зерен, це зумовлено наявністю значно більшої кількості дефектів у міжзеренних межах ніж в об'ємі зерна. Потенціальний бар'єр на міжзеренних межах забезпечує високий опір при переході носіїв від зерна до зерна. Це вказує на те що, для полікристалічних плівок CdTe перенесення заряду в основному визначається міжзеренними межами.

На рис. 4.6. наведена залежність питомої електропровідності для плівки CdTe товщиною 1,08 мкм при $T = 293$ К від частоти.

Для опису частотної залежності електропровідності $\sigma(f)$ полікристалічних плівок застосовують степеневий закон Джоуншера

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}(T) + A(T)\omega^s, \quad (3.11)$$

де $\sigma_{dc}(T)$ – електропровідність на постійному струмі, $A(T)$ – параметр, який залежить від температури і не залежить від частоти.

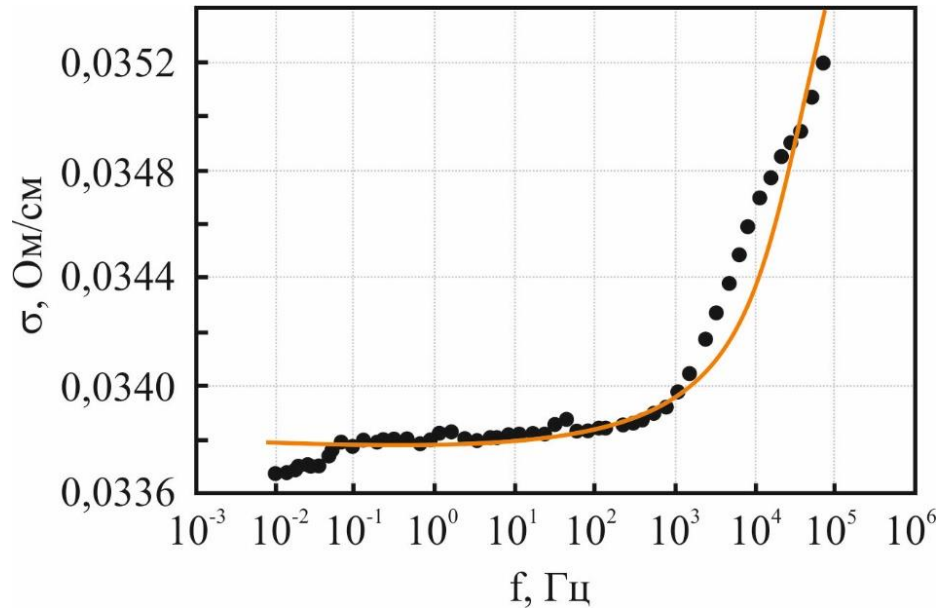


Рис. 4.6. Частотна залежність електропровідності тонкої плівки CdTe.

При частотах до 100 Гц значення провідності майже постійне і відповідає провідності при постійному струмі. При подальшому підвищенні частоти провідність зростає за законом $\sigma \sim \omega^{0.54}$. Така поведінка частотної залежності σ вказує на стрибкову провідність, та свідчить про наявність локалізованих станів в тонких плівках CdTe. Стрибкова провідність відбувається по локалізованих станах, що створюються протяжними дефектами, в основному межами зерен і дислокаціями невідповідності.

Однією з переваг напівпровідників на основі тонких плівок CdTe відносно кремнієвих є їх більш ефективне поглинання оптичного випромінювання, що робить їх перспективними для виготовлення недорогих тонкоплівкових сонячних елементів. На практиці однією з причин зменшення ефективності є малий час життя неосновних носіїв, що обумовлює високу швидкість рекомбінації на межах розділу компонент гетероструктури та межах зерен полікристалічної плівки CdTe. Експериментально це підтвердили автори [305], які спостерігали збільшення ефективності при заміні полікристалічної плівки телуриду кадмію на монокристалічну підкладку в гетероструктурних сонячних елементах на основі структур n-CdS/p-CdTe. Також збільшення ефективності

досягається підвищення структурної досконалості фотоактивного шару p-CdTe в тонкоплівкових сонячних елементах n-CdS/p-CdTe, яке пов'язано з ростом розмірів зерен та значного зменшення послідовного опору герероструктури. Тим часом, використовуючи різні способи пасивації поверхонь монокристалів і отримання крупнозернистих напівкристалічних плівок високої структурної досконалості дає можливість значно підвищити ефективність фотелектричного перетворювача (до 21%).

4.3. Електричні властивості тонких плівок телуриду кадмію, легованих Са та Лі

Тонкоплівковий телурид кадмію має широкі перспективи у фотоелектриці. Найчастіше використовують плівки з товщиною поглинаючого світло шару напівпровідника всього від 1 до 3 мкм. Важливою науковою задачею напівпровідникового матеріалознавства залишається отримання тонких шарів кадмій телуриду р-типу провідності. Це можна досягнути створенням на базових кристалах телуриду кадмію тонких приповерхневих шарів з потрібними властивостями, не змінюючи основні параметри базового матеріалу. Наприклад шляхом хімічного легування поверхні кристалів телуриду кадмію, зокрема, літієм або кальцієм.

Базові кристали кадмій телуриду вирощувались за методом Бріджмена з вихідних компонентів чистотою 99,999. Отримані кристали характеризуються n-типом провідності з питомим електричним опором $\rho \sim 10^5$ Ом·см. З них струнною різкою вирізалися пластинки з розміром 5×5 мм та товщиною 2 мм. Після чого пластин полірували механічним способом до отримання дзеркальної поверхні, а далі піддавали хімічному поліруванню в розчині $K_2Cr_2O_4:H_2O:HNO_3$ в пропорціях 4:20:10, та ретельно промивали в дистильованій воді.

Тонку плівку р-типу провідності отримували легуванням Са або Лі за допомогою кип'ятіння підкладок у водяних суспензіях $LiNO_3$ або $Ca(NO_3)_2$, тривалість такої обробки змінювали від 15 до 60 хв. Після чого зразки ретельно

промивалися в киплячій дистильованій воді декілька разів для видалення залишків солей [306, 307].

Вимірювання електричних параметрів отриманих плівок здійснювали на розробленій автоматизованій установці описаній в пункті 3.1. Виготовлення надійних омичних контактів проводили методом осадження плівки срібла в поєднанні з позолоченими притискними контактами або за допомогою срібловмісних струмопровідних клеїв. Контроль властивостей отриманих контактів проводили шляхом аналізу ВАХ зразків [265, 308]. Тип провідності визначався за знаком коефіцієнта Зеєбека, який після легування змінювався на протилежний, що підтверджувало відповідно зміну типу провідності поверхневого шару з електронної на діркову.

Так як легування впливає тільки на провідність приповерхневого шару то для опису електричних параметрів зразків зручно застосовувати електротехнічну модель описану в розділі 2. В цій моделі прямокутний зразок представляють у вигляді паралелепіпеда висотою L і основою $L_1 \times L_1$, який має леговані стінки ефективною товщиною h (рис. 3.2). Загальний електричний опір кристала з легованою поверхнею визначатиметься виразом (3.22), а його еквівалентний питомий опір виразом (3.23). Взявши до уваги обґрунтоване твердження про те, що питомий електричний опір всередині зразка (ρ_0) в процесі легування поверхні не змінюється, а питомий електричний опір поверхневого шару (ρ_g) залежить від концентрації легуючого розчину і ефективною товщини, на яку дифундує легуюча домішка, яка в свою чергу залежить від температури легування та часу легування, з експериментальних дані для різних часів легування, визначили питомий електричний опір та товщину легованого шару (рис. 4.7-4.8, табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Параметри тонких легованих шарів кадмій телуриду, розраховані з електротехнічної моделі

R_0 , Ом	$3,45 \cdot 10^6$
l , см	0,5
h , см	0,2
ρ_0 , Ом·см	$6,90 \cdot 10^5$
ρ_g (LiNO ₃ 25 %), Ом·см	250
ρ_g (Ca(NO ₃) ₂ 25 %), Ом·см	2400
ρ_g (Ca(NO ₃) ₂ 50 %), Ом·см	900

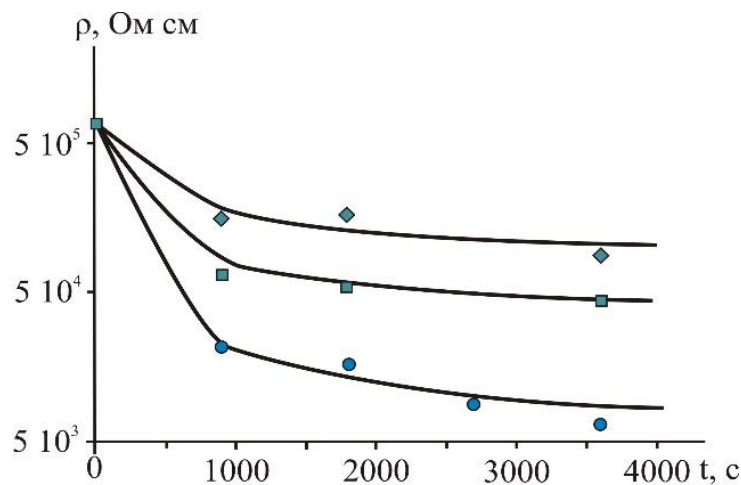


Рис. 4.7. Залежність питомого електричного опору від часу легування (концентрації розчину \circ – 25 % LiNO₃; \blacklozenge – 25% Ca(NO₃)₂; \blacksquare – 50% Ca(NO₃)₂). Точки – експеримент, суцільна лінія – розрахунок за електротехнічною моделлю.

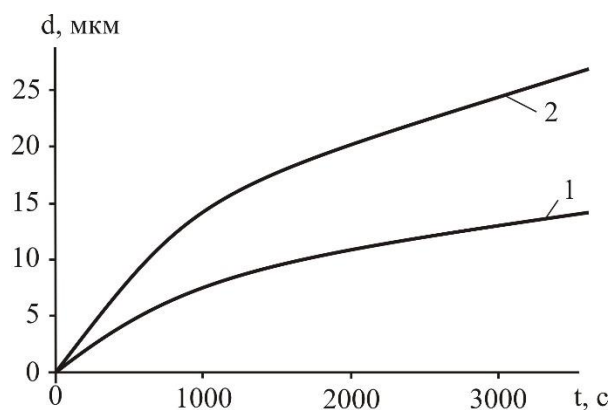


Рис. 4.8. Залежність ефективної товщини проникнення легуючої домішки Ca або Li від часу легування (1 – Ca, 2 – Li).

За умови, що концентрація атомів у приповерхневому шарі є сталою N_0 (табл. 4.2), тобто на місце атомів, які продифундували вглиб поверхні, надходять нові (необмежене джерело), розподіл домішки за глибиною визначається виразом:

$$N(x,t) = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right). \quad (4.5)$$

Тут x – координата, t – час, D – коефіцієнт дифузії йонів Li або Ca.

Концентрацію легуючого йону визначається формулою:

$$N_0 = \frac{m}{M} V^{-1} N_A, \quad (4.6)$$

де M – молярна маса, V – об'єм, m – маса речовини.

Таблиця 4.2

Параметри легуючих домішок

Легуючий розчин	Ca(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	LiNO ₃
Концентрація розчину, %	50	25	25
N_0 , см ⁻³	$1,8 \cdot 10^{21}$	$9,2 \cdot 10^{20}$	$2,2 \cdot 10^{21}$
D , см ² /с	$3,00 \cdot 10^{-12}$		$1,05 \cdot 10^{-11}$

Використовуючи вираз (4.5) отримали профіль розподілу концентрації легуючої домішки за товщиною для різних часів легування (рис. 4.9)

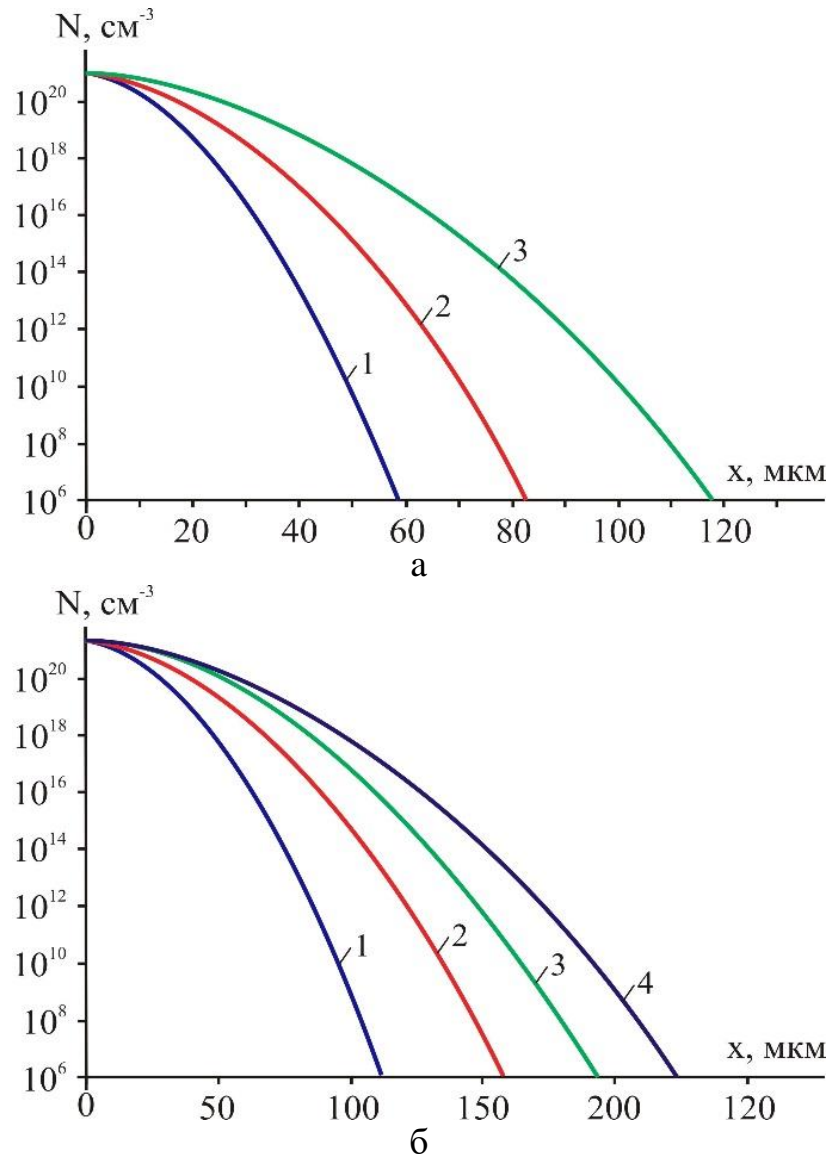


Рис. 4.9. Розподіл за товщиною концентрації Ca (а) та Li (б) для різних часів легування: крива 1 – 15 хв, крива 2 – 30 хв, крива 3 – 45 хв, крива 4 – 60 хв.

Аналіз вольт-амперної характеристики показав наявність вираженого р-п переходу між легованим поверхневим шаром р-типу і нелегованим внутрішнім об'ємом зразка п-типу (рис. 4.10., крива 2). Лінійність ВАХ отриманих срібних контактів підтверджує їх омичність, а також р-тип провідності отриманих шарів, крива 1 на рис. 4.10.

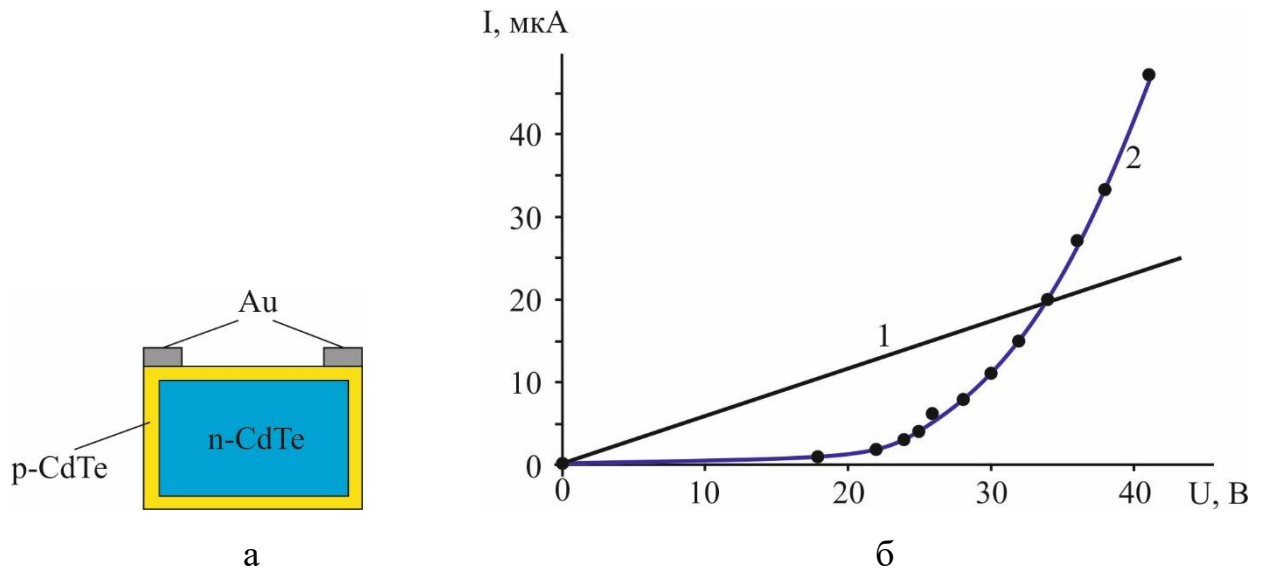


Рис. 4.10. Структура зразка n-CdTe з дифузійним р-шаром (а) та вольт-амперна характеристика р-n переходу між легованим йонами Li поверхнею поверхневим шаром і внутрішнім об'ємом зразка. Час легування – 60 хв, концентрація легуючого розчину – 25 %.

Розрахований коефіцієнт дифузії для йонів Ca виявився більш ніж у тричі менший ніж для йонів Li, це зумовлено значно більшим йонним радіусом Ca (76 пм проти 99 пм для Ca). Визначена в процесі розрахунків питома електропровідність поверхневого шару n-типу отриманого легуванням Li (за умови однакових концентрацій легуючої домішки і при однакових часах легування) виявляється вищою більш ніж на порядок величини, що і дало можливість зменшити загальний опір в 10-20 разів при легування йонами Li замість Ca.

4.4. Фотоелектричні та термоелектричні перетворювачі енергії в системах сонячної енергетики

Найчастіше фотоелектричні перетворювачі енергії використовуються самостійно, у вигляді сонячних панелей. Вони мають достатньо високу ефективність 10-22%, і є основними екологічно чистими та відновлюваними джерелами енергії. Але ефективність фотоелектричних перетворювачів енергії

суттєво зменшується з зростанням температури, від 0,3% до 0,4% на градус кожний градус від оптимальної температури 25 °С. Наприклад в спекотний літній день втрати потужності при температурі 60 °С складають більше 13%. Це можна частково усунути виконуючи задню поверхню так щоб вона добре відводила тепло. Також ефективною є водяна систему аналогічна до системи теплового колектора, де плівковий фотоелектричний перетворювач на основі CdTe/CdS буде охолоджуватися водою, одночасно нагріваючи її. Для підвищення ефективності на зворотну сторону фотоелектричного перетворювача встановлюють тонкоплівковий термоелектричний перетворювач холодна сторона якого вже охолоджується повітрям чи водою в залежності від реалізації. Це додатково підвищить потужність приблизно на 3 %.

При експлуатації та дослідження модулів перетворення енергії, виникає необхідність відслідковувати їх роботу в режимі реального часу, для оцінки їх ефективності та стабільності, особливо це стосується експериментальних зразків, на етапах їх тестування та впровадження. Тому створення модуля неперервного моніторингу роботи фотоелектричних та термоелектричних перетворювачів енергії значно розширить можливості розробленої системи для дослідження їх властивостей.

Для фотоелектричних перетворювачів необхідно моніторити умови навколишнього середовища, зокрема освітленість і температуру, а також основні електричні показники перетворювача – генеровану потужність, напругу, внутрішній опір, температуру, струм та потужність навантаження... Для термоелектричних перетворювачів – температури гарячої і холодної сторони, генеровану потужність, напругу, внутрішній опір, струм та потужність навантаження... Це дасть можливість оцінити коефіцієнт корисної дії, ефективність та відслідковувати в часі процеси деградації, що є важливим етапом розробки та вдосконалення матеріалів та технологій для альтернативних джерел енергії.

Загальну структурну схему модуля моніторингу роботи фотоелектричних та термоелектричних перетворювачів енергії представлено на рис. 4.11, вона

складається з мікроконтролера, інтерфейсів передачі даних, інтерфейсу запису журналу роботи на SD карту, та датчиків [309]. Серед яких цифрові з I2C інтерфейсом, зокрема датчик освітленості, датчик температури навколишнього середовища, та аналогові, зокрема – термопарні датчики температури гарячої та холодної сторони термоелемента, температури фотоелемента, датчики струму та напруги.

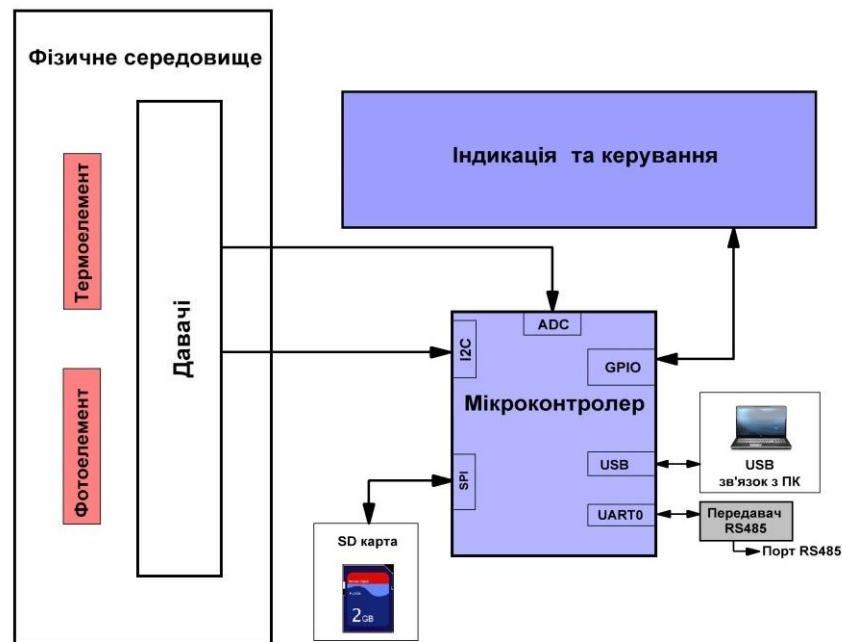


Рис. 4.11. Загальна структурна схема модуля моніторингу роботи фотоелектричних та термоелектричних перетворювачів енергії.

Для перевірки та демонстрації роботи модуля запропоновано використання сонячного колектора з метою нагрівання термоелектричного модуля та наступної генерації електроенергії. Такий пристрій поєднує в собі тепловий сонячний колектор на вакуумних трубках з термоелектричним генератором (ТЕГ), а також сонячну фотоелектричну панель. Тестовий варіант сонячного теплового колектора складається з чотирьох вакуумних трубок довжиною 500 мм і діаметром 58 мм. Зібране тепло через теплові трубки передається конденсатору до якого приєднана конструкція з привареною мідною пластиною на якій розміщується термоелектричний модуль. Відведення тепла

від “холодної” поверхні термоелектричного модуля здійснюється водою та накопичується в теплоаккумуляторі, і може використовуватися.

Генерована енергія від фотоелектричних панелей та термоелектричних модулів через перетворювач використовується для заряджання вбудованого аккумулятора та роботи циркуляційного насоса. Всі дані постійно передаються через інтерфейс на UART на комп’ютер, де їх зручно обробляти і систематизувати.

Прототип сонячного генератор тестувався при температурі навколишнього середовища 25°C і густині потоку сонячного випромінювання 2 кВт/м^2 . Максимальна потужність фотоелектричної сонячної панелі приблизно склала $6,5\text{ Вт}$, при опорі навантаження 5 Ом , значення сили струму і вимірної електричної напруги при цьому дорівнювали, відповідно, $1,1\text{ А}$ і $5,6\text{ В}$. Виміряна різниця температур на термоелектричних модулях складала $\Delta T = T_H - T_C = 115^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C} = 75^{\circ}\text{C}$. Відповідно, середня термоелектрична потужність термоелектричного генератора була $0,5\text{ Вт}$.

Слід зазначити, що вже на сьогодні вартість 1 Вт виробленої термоелектричної енергії складає близько 1 USD , що співмірно із вартістю електричної електроенергії, генерованої фотоелектричними сонячними панелями [310, 311]. Хоча тут слід зауважити, що ця вартість враховує лише генерування термоелектричної енергії та її наступну передачу для навантаження і не враховує використання аккумуляторів. А якщо ще врахувати, що джерелом тепла для генерування термоелектрики в основному є відпрацьоване тепло, або тепло сонця чи земних надр, яке є умовно безкоштовним, то низький ККД промислових термоелектричних перетворювачів ($4\text{-}7\%$) не стає перешкодою розвитку термоелектрики. Причому, у сучасних комбінованих чи гібридних системах вдається досягнути високих ККД. Так, зокрема, для комплексної системи «сонячний колектор – термоелектричний генератор», у роботі [310] автори повідомляють про ККД 23% , а у [311] навіть сягає 40% .

Висновки до розділу 4

Досліджено залежності фотовольтаїчних та електричних властивості плівок CdTe отриманих парофазними методами на підкладках з полірованого скла та свіжих сколах слюди від технологічних факторів. А також тонких приповерхневих плівок р-типу отриманих шляхом хімічного легування поверхні кристалів телуриду кадмію, зокрема, літієм або кальцієм. Показано, що енергії активації рухливості для плівок отриманих на підкладках слюди значно менші ніж на підкладках полірованого скла. Визначено провідність легованого приповерхневого шару, швидкість та глибину дифузії. Встановлено, що перехід від легування Са до легування Лі дозволяє зменшити загальний електричний опір в 10-20 разів.

Показано, що для полікристалічних плівок телуриду кадмію фотопровідність, в основному, визначається процесами на міжзеренних межах. Структура плівки залежить від вибору матеріалу підкладки. Зокрема, для зразків, отриманих на підкладках із полірованого скла, фоточутливість значно вища, ніж для плівок, осаджених на свіжих сколах (111) слюди-мусковіт і збільшується зі зменшенням товщини плівки.

Розроблено прототип системи сонячної енергетики прямого перетворення сонячної енергії в електричну яка поєднує фотоелектричні та термоелектричні перетворювачів енергії, що збільшує ККД використання сонячної енергії на 30-50 %.

РОЗДІЛ 5

МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ

Термоелектричні напівпровідникові матеріали вже багато років використовуються як достатньо надійна твердотільна технологія для різноманітних застосувань, починаючи від локального охолодження і до використання відходів тепла. Досягнення останніх років в синтезі та обробці напівпровідникових матеріалів призвели до підвищення коефіцієнту перетворення теплової енергії в електричну за рахунок наноструктурованих матеріалів, та значно розширили межі застосування термоелектричної енергії [6, 312, 313]. Найчастіше використовуються прямі методи термоелектричних вимірювань, які потребують точного підтримування і вимірювання невеликого температурного градієнту, що вносить значну похибку у визначення термоелектричної добротності. Дані проблеми проектування приладів та подальшого аналізу експериментальних даних обговорювалися на конференціях [314, 315]. У роботі [316] представлена система для прямих досліджень термоелектричних характеристик диференціальним методом на основі плат розширення LabVIEW, прецизійного електрометра, з використанням хромель-алюмелевої термопари для вимірювання різниці температур створеної градієнтним нагрівником.

Автори [129, 131] показали перспективність дослідження термоелектричних параметрів на основі методі Хармана і його модифікацій, які дають можливість отримати всі основні характеристики на одному зразку, не руйнуючи його та не викликають деградацію досліджуваного матеріалу.

Авторами [131] для вимірювання термоелектричної добротності розроблено систему на основі цифрового швидкодіючого осцилографа з можливістю передачі даних на персональний комп'ютер для подальшого опрацювання.

На даний час для дослідження термоелектричних матеріалів найчастіше використовуються прямі методи вимірювань, які потребують точного підтримування і вимірювання невеликого градієнту температури, та врахування теплових потоків, що вносить значну похибку в оцінку термоелектричної добротності. Наприклад, при похибці вимірювань окремих термоелектричних параметрів матеріалів 5% середня похибка вимірювання добротності складатиме близько 20%. Перспективними є дослідження термоелектричних параметрів на основі методі Хармана і його модифікацій, які дають можливість отримати всі основні характеристики на одному зразку, не руйнуючи його та не викликають деградацію досліджуваного матеріалу. Другим потужним методом якій використовується для дослідження широкого спектру електричних властивостей матеріалів є імпедансна спектроскопія.

Враховуючи переваги і недоліки вище описаних методів розроблені – вимірювальні цифрові засоби для дослідження параметрів напівпровідникових структур, які дають можливість неруйнівними методами в одному технологічному циклі, отримати всі необхідні параметри досліджуваного зразка, зокрема, коефіцієнт Зеебека, питому електропровідність, коефіцієнт теплопровідності, сталу часу, та термоелектричну добротність, а також в автоматизованому режимі проводити експрес контроль якості готових термоелектричних модулів за визначеними параметрами.

5.1. Особливості розробки програмно-апаратних засобів для наукових досліджень в термоелектриці

Сьогодення характеризується тим, що для дослідження властивостей різних фізичних об'єктів застосовується широкий спектр апаратно-програмних засобів та цифрових методів обробки – від універсальних комп'ютерів до вузько спеціалізованих комп'ютерних систем [316, 318].

Вибір апаратно-програмних засобів для побудови таких систем зазвичай залежить в основному від швидкості перебігу фізичних процесів у досліджуваному об'єкті, оскільки швидкість виведення значень параметрів для

користувача визначається його фізіологічними даними і становить від десятих долей секунди до декількох секунд.

Швидкість перебігу фізичних процесів у досліджуваних об'єктах визначає мінімальний проміжок часу $T_{ц}$, за який повинні завершитися всі процеси перетворення інформації в сенсорах за час T_c та опрацювання інформації згідно алгоритму роботи пристрою опрацювання інформації за час T_o . Тобто, $T_c + T_o \leq T_{ц}$.

Характерною особливістю таких систем є наявність не менше одного зворотного зв'язку між виконавчим механізмом та фізичним середовищем. За допомогою зворотних зв'язків забезпечується вплив на фізичне середовище і таким чином, аналізуючи реакцію фізичного об'єкта, дослідити його властивості [319].

Для забезпечення надійності та відмовостійкості системи застосовуються, як програмні, так і апаратні методи. З розвитком обчислювальної техніки і вдосконаленням технологій виробництва апаратурний спосіб стає все дешевше, і на даний момент вартість обох методів можна порівняти між собою, а в деяких випадках апаратна реалізація обходиться дешевше програмної.

Основним при проектуванні складних цифрових вимірювальних систем є системний підхід, який реалізує подання складного об'єкта через ієрархію взаємозв'язаних моделей, що дозволяє фіксувати структуру, динаміку та цілісні властивості об'єкта. В цілому, система – це сукупність компонентів які взаємодіють між собою і взаємозв'язків між ними. При цьому система має властивості, відсутні у її окремих елементів [320]. Методологія дослідження об'єктів як систем складає основну суть системного підходу і орієнтована на: розкриття цілісності об'єкта, способів, механізмів, які її забезпечують; виявлення різних типів зв'язків об'єкта та зведення їх у єдину цілісну картину.

Оскільки розроблювана система є достатньо складною і повинна виконувати широкий спектр функцій, то її варто проектувати у окремих функціональних блоків-підсистем з низькою мірою зв'язаності, що значно мінімізує інформаційні потоки між підсистемами. Принцип сильної зв'язності доцільно застосовувати в середині підсистеми, в результаті чого формуються

керовані підсистеми. Проте, процес створення вимірювальних систем є складною, тривалою та трудомісткою роботою, вимагає високої кваліфікації кадрів, і до тепер створення таких систем часто виконується на інтуїтивному рівні без застосування формалізованих підходів, а опираючись на практичний досвід, експертні оцінки та експериментальні перевірки якості. В області наукових досліджень потреби користувачів постійно змінюються, уточнюються, що суттєво ускладнює розробку, а також подальший супровід таких систем. Навіть в одній невеликій науковій сфері, як наприклад термоелектрика, постійно синтезуються нові матеріали властивості яких можуть значно відрізнятися і потребуватимуть внесення суттєвих змін в вимірювальну систему для їх дослідження. Досвід використання показує, що програмне та апаратне забезпечення час від часу піддається змінам, при чому як тільки виявляється хороша стабільна робота системи, розпочинаються спроби застосування її на межі, або і за межами області застосування, на яку вона була спроектована, користувачі, які задоволені основним призначенням, завжди знаходять нове застосування.

Серед особливостей проектування систем для наукових досліджень в термоелектриці можна виділити наступні: структурна та функціональна складність (багаторівнева ієрархія, велика кількість функцій та складні взаємозв'язки між ними); висока технічна складність та часткова відсутність аналогів, що значно обмежує можливість використання типових проектних рішень і компонентів повторного використання; велика кількість існуючих методів дослідження, які важко реалізувати в одній системі, що потребує їх адаптації для комплексного дослідження термоелектричних властивостей в одному технологічному циклі.

Оскільки вимоги до системи уточнюються в процесі її проектування то тут можна застосовувати спіральну модель розробки. Серед особливостей якої можна виділити: відмову від фіксації вимог, пріоритети віддаються вимогам користувача; швидке розроблення прототипів, які реалізують пріоритетну частину запланованого функціоналу системи; зразу після завершенні кожної

ітерації можна оцінити результати і планувати наступні ітерації. Створення прототипу системи здійснюють в кілька ітерацій. На кожній ітерації уточнюються цілі і технічні характеристики проекту, оцінюється отримані результати, плануються подальші роботи. Спіральна модель позбавляє від необхідності повного формулювання вимог до системи, так як вони уточнюються на кожній ітерації, постійно поглиблюються і конкретизуються деталі проекту, в результаті чого вибирається оптимальний варіант, який і доводиться до реалізації. Часткове завершення робіт на попередній стадії дає можливість переходити на наступну стадію, до повного завершення роботи на поточній стадії. При чому наявність і використання працездатного прототипу прискорює процес уточнення та доповнення вимог. В цілому такий підхід дає можливість розбиття значного обсягу робіт на невеликі частини, пришвидшити розробку та підвищує ймовірність прогнозованої поведінки системи. Незважаючи на те що процес швидкого прототипування має суттєві переваги, поряд з цим варто зважати на суттєві недоліки. Через постійну еволюцію вимог умова завершення проекту може ніколи не бути досягнутою, тому не зважаючи на швидке прототипування в цілому проект важко привести до завершальної фази, так як постійно виникають ідеї щодо поліпшення кожної з ітерацій.

При проектуванні систем для дослідження фізичних об'єктів важливим є етап отримання і опрацювання сигналів. Поширені на даний час рішення комп'ютерного опрацювання сигналів необхідних для термоелектричних і фотоелектричних досліджень, включають основні етапи:

1. Формування і нормалізація рівнів аналогових сигналів.
2. Аналогове знешумлення та фільтрування сигналів.
3. Синхронне оцифрування сигналів з потрібною частотою і лінійністю
4. Цифрове опрацювання сигналів.
5. Виділення ознак які несуть інформацію про досліджувані фізичні величини та процеси.
6. Моделювання фізичних процесів, розрахунок фізичних величин, діагностика за відповідними ознаками.

Перші три етапи є специфічними щодо сигналу, і тісно пов'язані із видом фізичних досліджень, та залежать від виду, частоти та рівня сигналу, співвідношення сигнал-шум. Решта етапів уже є специфічними, відносно задачі дослідження, оскільки подальший програмний аналіз залежить від методу дослідження, вибраних моделей та параметрів експерименту. Застосування фізичних і математичних моделей реальних об'єктів дозволяє формалізувати практично всі етапи обробки сигналів, але потребує застосування різних методів попередньої обробки, для очищення сигналів від спотворень.

Наприклад, для вимірювального каналу при дослідженні гальваномагнітних властивостей матеріалу, потрібно враховувати вплив паразитних ефектів, таких як ЕРС нееквіпотенціальності, ЕРС магніторезистивного ефекту, термо-ЕРС, спотворення зумовлені електронними вузлами та неточностями виконавчих механізмів, а також вплив зовнішніх шумів і наведень. В результаті вимірювання Холлівська напруга буде складатися з корисного сигналу та шуму, з якої потрібно виділити корисний сигнал. Загальноприйнятим підходом у боротьбі з шумами, які мають випадковий характер впливу на результати вимірювання є фільтрація. Щодо мінімізації впливів паразитних ефектів то потрібно вибирати таку методику вимірювання де їх вплив можна врахувати чи компенсувати за допомогою зворотних зв'язків. Для методів на постійному струмі фільтрацію легко реалізувати фільтрами високих частот на апаратному рівні, для частотних методів де характерна частота корисного сигналу залежить від досліджуваного зразка апаратно реалізувати такий фільтр досить складно, тому доречно використовувати апаратні фільтри з змінними робочими діапазонами та програмні алгоритми фільтрування даних.

Другим важливим моментом є опрацювання даних отриманих з вимірювального каналу та визначення ресурсів необхідних для цього. Тут в залежності від методу фізичного дослідження вимоги будуть дуже різнитися як по швидкодії та розрядності даних так і по кількості зворотних зв'язків і виконавчих механізмів. В залежності від необхідної обчислювальної потужності систему можна реалізувати на мікроконтролері, FPGA чи апаратно, а подальшу

обробку уже готових даних здійснювати на стороні персонального комп'ютера, що дозволить реалізувати зручний інтерфейс користувача, візуалізацію та зберігання даних, доступ до них через комп'ютерну мережу.

При проектуванні необхідно максимально використовувати відомі технічні рішення, при чому для оцінки прийнятих рішень необхідно враховувати весь комплекс критеріїв якості, зокрема функціональність, надійність, технологічність, уніфікація, а також ергономічні та економічні показники, варіанти утилізації після закінчення терміну експлуатації. При розробці функціональних схем не менш важливим є вибір методів безпосереднього впливу на об'єкт та методів і засобів, що реалізують вторинну програмну обробку отриманої інформації. Проектована функціональна схема має передбачати можливість подальшого розвитку без суттєвих капітальних витрат у випадку зміни процесів, функцій і завдань управління.

В наукових дослідженнях з термоелектрики є важливим також розвиток теорії комп'ютерного опрацювання отриманої в процесі експерименту інформації. Зокрема запровадження широкого використання фізичних та математичних моделей в поєднанні з алгоритмами цифрової обробки сигналів дає змогу не тільки контролювати достовірність отриманих результатів, а також отримувати електрофізичні параметри які важко піддаються, або взагалі не піддаються прямим експериментальним вимірюванням.

На даний час найчастіше для дослідження термоелектричних властивостей використовувані прямі методи вимірювань, які потребують точного врахування теплових потоків через зразок, що вносить значну похибку в оцінку термоелектричної добротності та потребує значних затрат часу на встановлення теплової рівноваги [321].

Основними шляхами та критеріями оптимізації процесу експериментальних вимірювань є:

- вибір та оптимізація методів вимірювання для можливості дослідження всіх термоелектричних параметрів на одному зразку типової конфігурації;

- зменшення часу на проведення експерименту та підвищення точності та надійності отриманих результатів шляхом розробки спеціалізованих високоточних комп'ютерних засобів автоматизації процесу вимірювання.
- зменшення трудомісткості подальшої роботи з отриманими даними шляхом розробки програмних засобів попередньої автоматизованої обробки даних згідно фізичних та математичних моделей які описують термоелектричні властивості, а також засобів систематизації та візуалізації експериментальних даних.

Серед непрямих методів перспективними є дослідження термоелектричних параметрів на основі методу Хармана та його модифікацій, а також імпедансної спектроскопії які дають можливість отримати всі основні параметри на одному зразку, не викликають його руйнування та деградацію досліджуваного матеріалу.

Оскільки підготовка зразка складає більшу частину трудозатрат у термоелектричних дослідженнях, то актуальним є розробка автоматизованої системи, яка на одному зразку дасть можливість поєднати прямі і не прямі методи дослідження. Зокрема реалізація холлівських методів дасть можливість досліджувати гальваномагнітні температурні, товщинні та часові залежності властивості, зокрема визначати питому електропровідність, концентрацію носіїв заряду, коефіцієнт Зеєбека, магнітоопір. А реалізація модифікованого методу Хармана [131] та імпедансна спектроскопія [121], на тому ж зразку в одному технологічному циклі дає можливість визначити теплопровідність, термоелектричну добротність та проводити експрес діагностику готових термоелектричних модулів перетворення енергії.

Загальну концепцію спеціалізованого вимірювального комплексу для термоелектричних та фотоелектричних досліджень наведено на рис. 5.1.

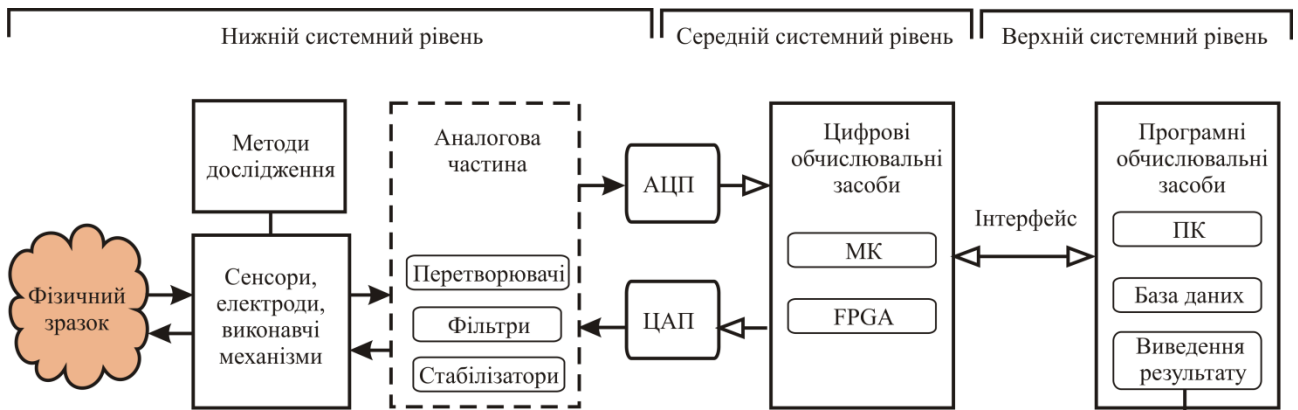


Рис. 5.1. Загальна концепція спеціалізованого вимірювального комплексу для термоелектричних та фотоелектричних досліджень.

Вимірювальний комплекс являє собою тривірневу спеціалізовану програмно-апаратну систему оптимізовану для отримання максимальної кількості параметрів, які повністю характеризують зразок, без його руйнування та без необхідності зміни конфігурації зразка для різних методів дослідження. Така концепція в поєднанні з методами модульної структуризації дає можливість спроектувати універсальну вимірювальну систему яка легко піддається модернізації чи розширенню. На нижньому рівні виконується керування виконавчими механізмами для створення необхідних умов експерименту, здійснюється опитування сенсорів та давачів, аналогова обробка сигналів. На середньому рівні виконується цифрова обробка сигналів, формування сигналів керування, самодіагностика. В залежності від необхідної швидкодії даний рівень може бути реалізований як на одному мікроконтролері так і на FPGA чи їх поєднанні. Верхній рівень реалізується програмно, на стандартному персональному комп'ютері, що дає можливість розробити зручний графічний інтерфейс керування та візуалізації результатів. Також перенесення всіх розрахунків та моделювання на сторону ПК дозволяє в подальшому легко розширювати можливості програмної обробки даних без втручання в апаратну частину та перепрошивки мікроконтролера [322].

Розробка спеціалізованого вимірювального комплексу дає можливість підвищення продуктивності, надійності, точності, а також зменшення вартості,

складності та масо-габаритних параметрів, полегшити її імплантацію та пристосованість до умов експлуатації та кваліфікації обслуговуючого персоналу [323, 324].

Дослідження властивостей напівпровідників потребує застосування достатньо великої кількості методів, але їх можна розділити на чотири в групи: методи дослідження гальвано-магнітних властивостей, методи експрес дослідження термоелектричних елементів, методи імпедансної спектроскопії та методи аналізу якості контактів та самодіагностики. Реалізацію цих груп методів можна розглядати у виді окремих підсистем, що можуть мати спільне апаратне забезпечення, але різне програмне забезпечення.

З врахуванням удосконалених методів та розроблених модулів які описані у розділі 2 розроблена загальна блок схема універсального вимірювального комплексу для дослідження термоелектричних і фотоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів. Керуючись принципами модульної структуризації всі реалізовані методи дослідження властивостей напівпровідників зручно об'єднувати в групи і реалізовувати у вигляді окремих підсистем та запропонувати повну структурну схему спеціалізованої вимірювальної системи (рис. 5.2.)

Зокрема, підсистема дослідження гальвано-магнітних властивостей напівпровідників реалізовує класичні методики холлівських вимірювань в постійних магнітних полях, вимірювання термо-е.р.с., електропровідності, коефіцієнта Холла, магнітоопору, коефіцієнта Нернста-Еттінгсгаузена. Дана підсистема не ставить високих вимог до швидкодії, так як процеси які використовуються при вимірюваннях достатньо повільні. Проте за абсолютним значенням фізичні величини корисних сигналів є досить малими, а рівень завад викликаний необхідністю керування силовими навантаженнями є значним і вимагає ефективно фільтрації, як на апаратному так і на програмному рівнях. А точність отриманих даних залежить не тільки від точності вимірювальних приладів і ретельного аналізу результатів вимірювань, але і від правильного врахування впливу паразитних явищ.

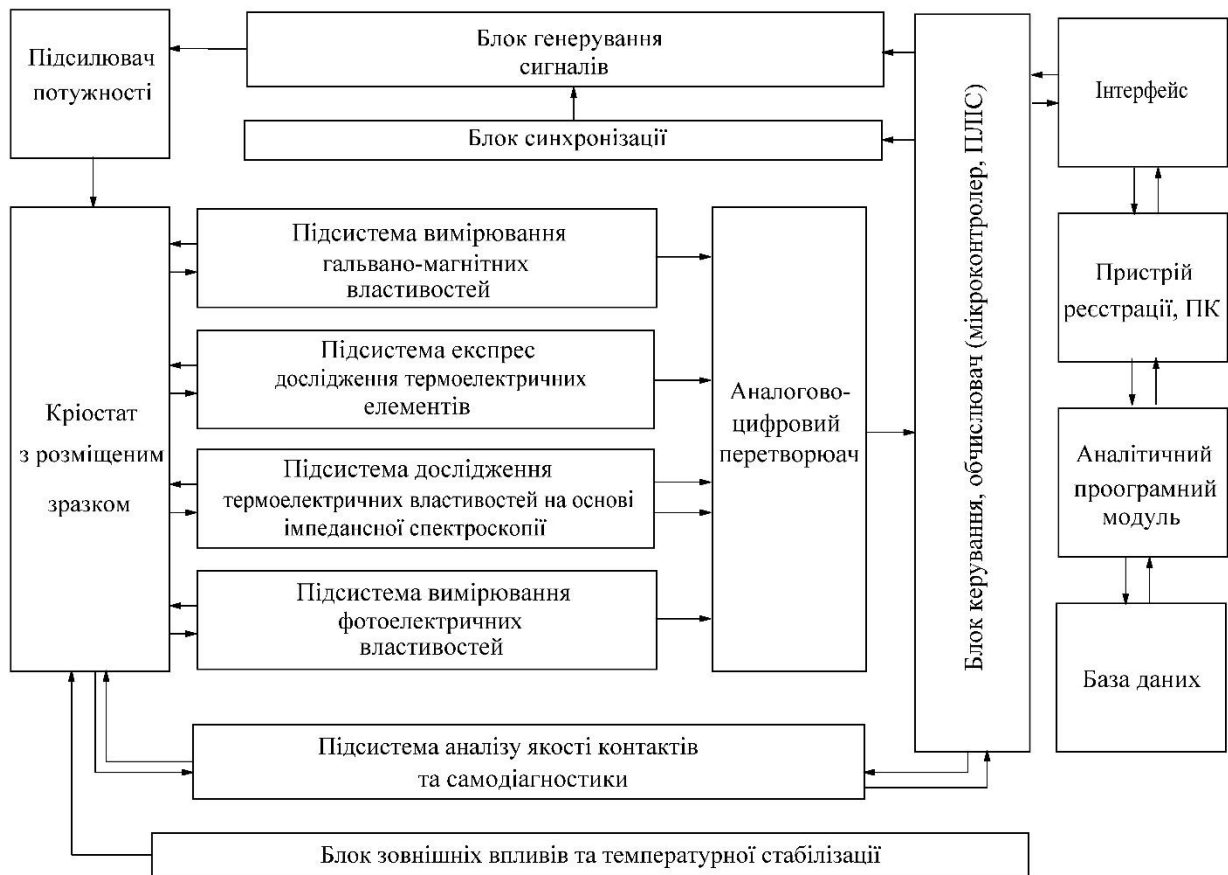


Рис. 5.2. Загальна структурна схема універсального вимірювального комплексу для дослідження термоелектричних і фотоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів.

Підсистема експрес дослідження термоелектричних елементів реалізовує імпульсні методи і для достатньо тонких плівкових зразків вимагає високих частот і відповідно швидкодії системи генерування та обробки сигналів. По електричних характеристиках потрібно реалізувати високостабільне джерело як постійного так і змінного струму 10 мкА до 500 мА, частотою до 50 МГц, та вимірювати напруги 1 мкВ до 1 В з роздільною здатністю не менше 12 біт, 100 Мps з фільтрацією завад та врахуванням похибок від паразитних фізичних процесів. Також на основі отриманих даних та адаптивного алгоритму якій порівнюючи не просто абсолютні величини, а і їх відхилення від типових для даної серії проводить дефектування досліджуваного елемента, з визначенням ймовірного типу дефекту.

Підсистема дослідження термоелектричних властивостей на основі імпедансної спектроскопії вимагає генерування та синхронного детектування сигналів частотою до 2 МГц, та точного визначення амплітуди та зсуву фази між ними, що в свою чергу викликає необхідність застосування двох швидкодіючих АЦП з частотою вибірки не менше 5-40 МГц, та швидкодіючого обчислювача на основі 32 розрядного мікроконтролера чи ПЛІС. З другого боку для масивних зразків характеристичні частоти складають соті долі герца і навіть менше, що значно збільшує тривалість вимірювання. Тому потрібно розробити адаптивний алгоритм який забезпечувати достатню кількість вибірок та необхідний діапазон частот з врахуванням типу зразка, для оптимізації точності і часу необхідного для вимірювання. Аналітичний модуль забезпечує автоматизоване розшифрування спектрограм, та визначення термоелектричних параметрів які важко піддаються прямим вимірюванням, наприклад теплопровідність та термоелектрична добротність.

Підсистема дослідження фотовольтаїчних властивостей накладає особливі вимоги до вхідного опору так як розробляється для дослідження в основному плівкових фотоелектричних перетворювачів другого покоління, де перспективними є сполуки АІІВVI які є досить високоомними. Зокрема апаратна частина має забезпечити електрометричні вимірювання, що реалізовано підсилювачем заряду на операційному підсилювачі, а при дослідженні вольт-амперних характеристик використовуються підвищені напруги та операційні підсилювачі в режимі перетворювача струм-напруга. Великий вхідний опір призводить до підвищеного шуму з яким потрібно боротися як апаратно так і алгоритмами фільтрації та програмної обробки даних.

Для підсистеми аналізу якості контактів та самодіагностики необхідно розробити алгоритми автоматизованого аналізу омичності контактів, зокрема аналізу ВАХ на лінійність програмними методами, детектування обриву та нестабільності параметрів контактів аналізуючи розкид отриманих даних, алгоритми контролю справності виконавчих механізмів та обробки виключаючи ситуацій.

Зберігання результатів вимірювання та програмного аналізу в базу даних дозволяє при розробці алгоритмів опиратися не тільки на дані поточного експерименту, а і використовувати дані попередніх аналогічних досліджень.

В загальному, для дослідження взірець розміщується у кріостаті, у якому змінюється температура в межах 77-400 К та магнітне поле в межах 0-2 Тл згідно описаних методик.

Вимірювання параметрів зразка забезпечується пристроєм вимірювання, що містить сенсори температури зразка, градієнта температури (диференціальна термопара), магнітного поля, струму, а також відповідні підсилювачі та фільтри.

Керування кріостатом забезпечується відповідним пристроєм керування, що складається з ПІД регулятора температури з можливістю створення стабільного градієнта температури на зразку за допомогою додаткового градієнтного нагрівника, силовим блоком керування електромагнітом, блоком формування як постійного так і змінного стабілізованого струму через зразок.

Пристрій опрацювання інформації та керування забезпечує роботу цих підсистем для дослідження згідно 4-х методик та проводить попереднє опрацювання отриманих вимірюваних параметрів фізичного взірця.

Остаточне опрацювання даних, їх аналіз, накопичення у базі даних та виведення у зручному для дослідника вигляді проводиться пристроєм аналізу та виведення даних. Зокрема, аналітичний модуль забезпечує автоматизоване розшифрування спектрограм, та визначення термоелектричних параметрів які важко піддаються прямим вимірюванням, наприклад теплопровідність та термоелектрична добротність. Зберігання результатів вимірювання в базу даних дозволяє при попередньому програмному аналізі даних опиратися не тільки на дані поточного експерименту, а і використовувати дані попередніх аналогічних досліджень, наприклад для аналізу товщинних залежностей.

Апаратні засоби повинні бути надійними, а в разі виходу з ладу якогось вузла чи елемента дозволяти його достатньо швидко заміну [144]. Канали зв'язку між модулями повинні мати гальванічну розв'язку. Система самодіагностики по можливості має виявляти несправний вузол і інформувати про це. Інтерфейс

повинен давати можливість швидко ідентифікувати несправність та мати захист від фальшивих команд користувача, та забезпечувати зручне керування та відображення інформації. Здійснювати повний контроль цілісності доставки інформації між вузлами, зберігання важливої інформації в енергонезалежній пам'яті, автоматичне зберігання проміжних результатів вимірювання з можливістю їх відновлення у випадку збою. Технічні засоби повинні бути орієнтовані на тривалу неперервну роботу до декількох діб, при максимально допустимій температурі навколишнього середовища та максимально допустимій вологості. Технічні засоби мають характеризуватися високою завадо захищеністю, а на аналогових входах варто передбачити наявність налаштовуваних фільтрів. Також для збільшення надійності потрібно передбачити використання тільки високоякісних електронних компонент провідних виробників.

Далі проведемо поділ запропонованої структури на апаратну та програмну складові. Пристрій вимірювання реалізований виключно як окремий апаратний пристрій. Пристрій керування кріостатом теж реалізується апаратно, оскільки повинен містити спеціальні силові блоки, апаратні стабілізатори струму тощо.

Враховуючи, що швидкість поступлення даних до пристрою опрацювання інформації становить 50×10^6 вимірів/с, а також те, що пристрій опрацювання повинен за час, менше половини періоду змінного струму через зразок, разом з пристроєм керування формувати умови дослідження взірця у кріостаті, то пристрій опрацювання повинен бути реалізований як окремий спеціалізований пристрій на мікропроцесорі чи мікроконтролері, програма роботи якого повинна містити декілька окремих підпрограм, що відповідають вибраним методикам досліджень. Пристрій аналізу та виведення даних може бути реалізований на універсальному комп'ютері, наприклад, ноутбучі. Його обсяг пам'яті, повинен бути достатнім для зберігання бази накопичених результатів дослідження.

Апроксимація виконується за методом найменших квадратів, розв'язок задачі щодо мінімізації функції двох змінних, представленої у вигляді суми квадратів відхилень реалізовано методом деформованого багатогранника.

5.2. Експрес методи дослідження термоелектричних параметрів

5.2.1. Імпульсний метод Хармана та його модифікація для експрес діагностики термоелектричних перетворювачів енергії. Для вимірювання всіх основних термоелектричних параметрів неруйнівними методами за основу було взято метод Хармана [130] та його модифікації [131, 325]. При пропусканні струму I через зразок (рис. 5.3) створюється різниця температур між його кінцями ΔT . При пропусканні через зразок змінного електричного струму достатньої частоти перенесення тепла, яке викликаного ефектом Пельтьє, не відбувається і різниця температур при цьому не виникає. Питому електропровідність вимірюють на змінному струмі, як

$$\sigma = \frac{I_{\sim}}{U_{\sim}} \cdot \frac{l}{S}, \quad (5.1)$$

де I_{\sim} , U_{\sim} - сила струму і електрична напруга при вимірюваннях на змінному струмі.

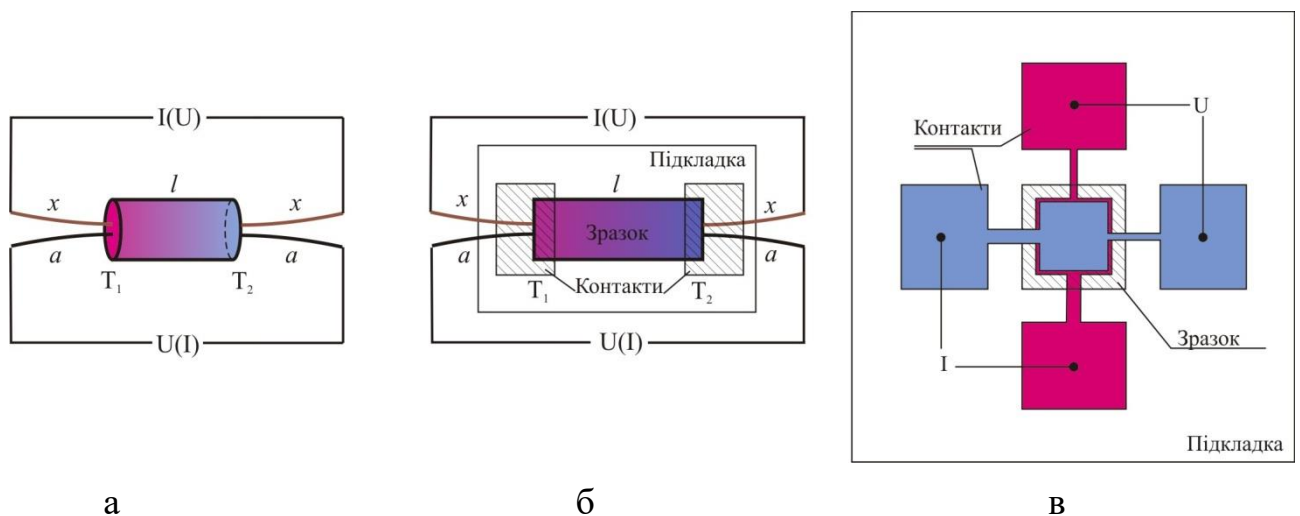


Рис. 5.3. Конфігурації зразків для вимірювання: об'ємний циліндр з притискними контактами з різних металів (а); тонка плівка отримана вакуумними методами з напиленими металевими контактами для пропускання електричного струму в повздовжньому напрямку (б); тонка плівка з напиленими металевими контактами для пропускання струму в поперечному напрямку (в).

Якщо сили постійного і змінного електричного струму рівні, і досить малі щоб при цьому можна було знехтувати виділенням джоулевого тепла, і обмін теплом з навколишнім середовищем також досить малий то коефіцієнт Зеєбека визначається з формули

$$\alpha = \frac{U_{-} - U_{\sim}}{\Delta T}. \quad (5.2)$$

Коефіцієнт теплопровідності визначається з рівняння 1, як

$$\kappa = \frac{\alpha I l}{\Delta T S}. \quad (5.3)$$

Даний метод дає можливість визначати безпосередньо безрозмірну добротність матеріалу ZT.

$$ZT = \frac{U_{-} - U_{\sim}}{U_{\sim}}. \quad (5.4)$$

Основними моментами, на які потрібно звернути увагу, це достатня складність вимірювання досить малих градієнтів температури ΔT , так як складно забезпечити хороший тепловий контакт зі зразком і термодавачем, не викликавши суттєвих втрат тепла через зонди давача. Один із варіантів оптимального підключення зразка це використання чотиризондової схеми, по два електроди з різних металів (наприклад мідь-константан або хром ель-алюмель) з кожної сторони зразка, і пропускання та зняття різниці потенціалів попарно. В деяких випадках для підвищення точності вимірювання проводять у двох напрямках струму і усереднюють результат. Для тонких плівок різницю температури також зручно контролювати оптичними методами описаним в роботі [149,150].

З метою врахування тепловтрат через електроди, а також у випадку аналізу поперечних властивостей тонких плівок (рис 5.3, б) і експрес контролю якості готових термоелектричних модулів перетворення енергії, доцільно досліджувати часову залежність електричної напруги викликаній ефектом Пельтьє U_{α} , при сталому струмі через зразок, яка апроксимується виразом:

$$U_{\alpha}(t) = U_{\alpha st} (1 - e^{-t/\tau}), \quad (5.5)$$

де $U_{\alpha st} = U_{+} - U_{-}$ - електрична напруга, викликана ефектом Пельтьє в стаціонарному режимі, τ - стала часу, що визначається теплопровідністю і теплоємністю елементів термоелектричного модуля перетворення енергії [152]. Для однокаскадного термоелектричного модуля, гарячий і холодний теплопереходи якого знаходяться в теплообміні з навколишнім середовищем, константа часу може бути представлена як [152]:

$$\tau = \frac{Cl}{2kNS}, \quad (5.6)$$

де C - теплоємність елементів на холодному і гарячому теплопереходах, відповідно, N - число гілок в модулі, l - довжина гілки, S - площа поперечного перерізу гілки.

Параметр часу визначає теплові характеристики модуля і поряд з електропровідністю і термоелектричною добротністю дає можливість швидко визначати відхилення параметрів якості термоелементів. Зокрема при діагностиці термоелектричних модулів перетворення енергії можливі наступні відхилення параметрів якості, що наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1.

Діагностична матриця дефектів термоелектричного модуля [179]

Дефект	R	Z	τ
Переплутана полярність гілок ТЕ-модуля	Не змінюється	Зменшується	Зростає
Відшарування комутаційних пластин від кераміки	Не змінюється	Не змінюється	Зростає
Тепловий і електричний контакти гілок в модулі з припойним меніском	Зменшується	Не змінюється	Зменшується
Коротке замикання гілок в модулі	Зменшується	Зменшується	Зменшується
Деградація ТЕ-матеріалу модуля	Зростає	Зменшується	Не змінюється

5.2.2. Математичні моделі та методи імпедансної спектроскопії у дослідженні термоелектричних параметрів. Імпедансна спектроскопія є досить потужним методом якій застосовується для дослідження багатьох електричних властивостей пристроїв та матеріалів, зокрема, акумуляторів, сонячних батарей, паливних елементів та суперконденсаторів. Ця методика дає можливість виокремити частотні області багатьох процесів, які впливають на ефективність пристроїв. Але для інтерпретації еквівалентної схеми потрібні моделі які адекватно описують фізичні процеси. Для термоелектричних перетворювачів фізичні моделі які здатні частково інтерпретувати інформацію яка міститься в спектрах імпедансу описані в роботах [149,159].

Важливою властивістю для побудови моделі термоелектричного перетворювача енергії є його можливість працювати як генератор електричної енергії при створенні градієнта температури, та відповідно можливість переносити тепло, створюючи певний градієнт температури при протіканні через

нього електричного струму. При протіканні через термоелемент змінного струму він поводить себе як конденсатор накопичуючи частину електричної енергії в теплову і навпаки. Ця властивість при розшифруванні імпедансних спектрів термоелемента може бути представлено еквівалентною RC схемою (рис. 5.4).

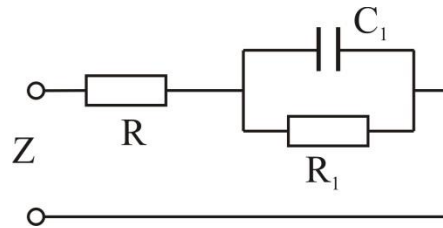


Рис. 5.4. Еквівалентна схема термоелемента.

Повний імпеданс визначається рівнянням:

$$Z(s) = \operatorname{Re}[Z] + j \operatorname{Im}[Z] = \frac{(R_1 C_1)^2 R \omega^2 + R_1 + R}{(R_1 C_1)^2 \omega^2 + 1} + j \frac{-R_1^2 C_1 \omega}{(R_1 C_1)^2 \omega^2 + 1}, \quad (5.7)$$

де $\omega = 2\pi f$, $s = j\omega$, f – частота.

В межах електротермічної моделі [325] повний імпеданс термоелектричного елемента Z складається з внутрішнього електричного опору R та імпедансу $Z_T = S\Delta T/i$ (ΔT – різниця температур, S – коефіцієнт Зеєбека, i – струм), викликаного термоелектричним перенесенням тепла. В цій моделі імпеданс Z_T має дорівнювати опору джерела напруги викликаного термоелектричними ефектами, та визначається теплоємністю C_T і тепловим опором R_T , які, в свою чергу, пов'язані з R_1 і C_1 як [325]:

$$C_T = S^2 T C_1, \quad (5.8)$$

$$R_T = \frac{R_1}{S^2 T}, \quad (5.9)$$

де S – коефіцієнт Зеєбека, T – температура.

Звідки можна знайти термоелектричну добротність без необхідності проведення теплових вимірювань, а тільки аналізуючи нулі $\omega_z=(R_1+R)/(R_1C_1R)$ і полюси $\omega_p=1/(R_1C_1)$ функції $Z(s)$ [325] як $ZT=(\omega_z/\omega_p)-1$.

Маючи геометричні розміри l , s та кількість віток n в термоелектричному модулі можна обчислити його теплопровідність $\kappa=l/(nsR_T)$, а також питому електропровідність $\sigma=n/(sR)$.

Таким чином, маючи залежність дійсної та уявної складової імпедансу, чи фази від частоти ми можемо оцінити основні термоелектричні властивості модуля, що визначають його експлуатаційні характеристики.

Тепер необхідно оцінити параметри яким має відповідати вимірювальна система. Так, як засоби мають бути достатньо універсальними з можливістю вимірювання як масивних зразків та готових термоелектричних модулів з внутрішнім опором від 10 МОм так і тонкоплівкового термоелектричних перетворювачів з опором до 100 кОм, виникає потреба використання шунтів різного номіналу та схеми їх автоматичної комутації. За абсолютним значенням напруга на зразку суттєво залежить від опору зразка, термо-Е.Р.С. матеріалу, вибраного струму через зразок і в залежності від матеріалів, форми та товщини зразка може змінюватися від 1 мВ до 0,5 В. Відповідно для приведення напруги до діапазону роботи АЦП потрібний інструментальний операційний підсилювач з програмно керованим коефіцієнтом підсилення, а сам аналого-цифровий перетворювач, для забезпечення достатньої роздільної здатності, повинен мати розрядність не менше 12 біт.

Параметр ω_p дозволяє оцінити мінімальну частоту необхідну для визначення термоелектричної добротності як для готового модуля в корпусі з керамічних пластин, і через їх велику теплоємність може складати від 10 мГц, що створює додаткові технічні труднощі і звано збільшує час вимірювання та відповідно час необхідний для проведення експерименту. При дослідженні достатньо тонких плівок дана частота може складати сотні кГц. Тому для забезпечення широкого діапазону товщин досліджуваних плівкових оптимально вибрати АЦП з частотою дискретизації не менше 5 мільйонів вибірок в секунду.

Проектована система повинна мати достатній об'єм пам'яті для збереження масиву оцифрованих експериментальних даних, і відповідно частоту вибірки АЦП потрібно задавати в залежності від частоти сканування так щоб усі дані помістилися в пам'ять, а кількість збережених відліків була достатня для подальшої програмної обробки результатів.

Інші блоки такі як комутація, обмін даними з зовнішніми пристроями, зовнішній нагрів, особливих вимог до швидкодії та ресурсів не мають і керуються мікроконтролером в основному циклі.

5.3. Структура апаратних засобів для експрес дослідження термоелектричних параметрів

Процес дослідження термоелектричних параметрів включає одночасне виконання декількох процедур, а саме: читання, накопичення, фільтрування та опрацювання даних з АЦП; керування процесом вимірювання (підтримання температури взірців); забезпечення обміну інформацією з персональним комп'ютером.

З аналізу залежності $U_{\alpha}(t)$ (5.5) можна оцінити швидкодію, яку повинна мати спеціалізована програмно-апаратна система. Якщо час між відліками буде співмірний з параметром часу τ , це дасть можливість отримати близько 5 вимірів за час виходу системи в стаціонарний режим, хоча враховуючи малі рівні сигналу та наявність шумів бажано мати дещо більшу частоту дискретизації. У роботі [131] автори досліджували плівки РbТе леговані Тl, і при товщинах близько плівки 500 нм отримали параметр часу рівний 10 мкс, при струмі 10 – 20 мкА. Проведені експериментальні дослідження для напівпровідникових плівок плюмбум телуриду мікрометрової товщини (1–1,5 мкм), які отримані методом відкритого випаровування у вакуумі, дали параметр часу $\tau=3-6$ мкс, а для аналогічних плівок РbТе нанометрової (10–100 нм) товщини експериментально отримано значення $\tau=50-100$ нс. Об'ємні термоелектричні модулі характеризуються параметром часу τ в декілька секунд та особливих вимог до швидкодії не вимагають. Дослідження проводили як на розробленому

на основі сучасного 32 розрядного STM мікроконтролера прототипі вимірювальної установки, так і з використанням сучасного цифрового осцилографа компанії Tectronix з смугою пропускання 100 МГц. В цілому, для забезпечення широкого діапазону товщин досліджуваних плівок оптимально вибрати аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) з частотою дискретизації 40 мільйонів вибірок в секунду. Але навіть використання вбудованих у STM32F303 цифро-аналогових і аналого-цифрових перетворювачів на 5 MSPS дало можливість побудувати вимірювальну систему швидкодії, якої достатньо для проведення досліджень, як масивних термоелектричних перетворювачів енергії, так і тонких напівпровідникових плівок з товщиною до 100 нм.

За абсолютними значеннями напруга на зразку значно залежить від термо-Е.Р.С. вибраного струму через зразок, матеріалу, опору зразка і для різних зразків може складати від 10 мкВ до 1 В [131, 325]. Для приведення напруги до діапазону роботи АЦП застосовано інструментальний операційний підсилювач з програмно керованим коефіцієнтом підсилення та АЦП з розрядністю 12 біт для забезпечення достатньої потрібної здатності.

Розроблена загальна структурна схема спеціалізованої вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей, а також експрес діагностики модулів термоелектричного перетворення енергії наведена на рис. 5.5 [326].

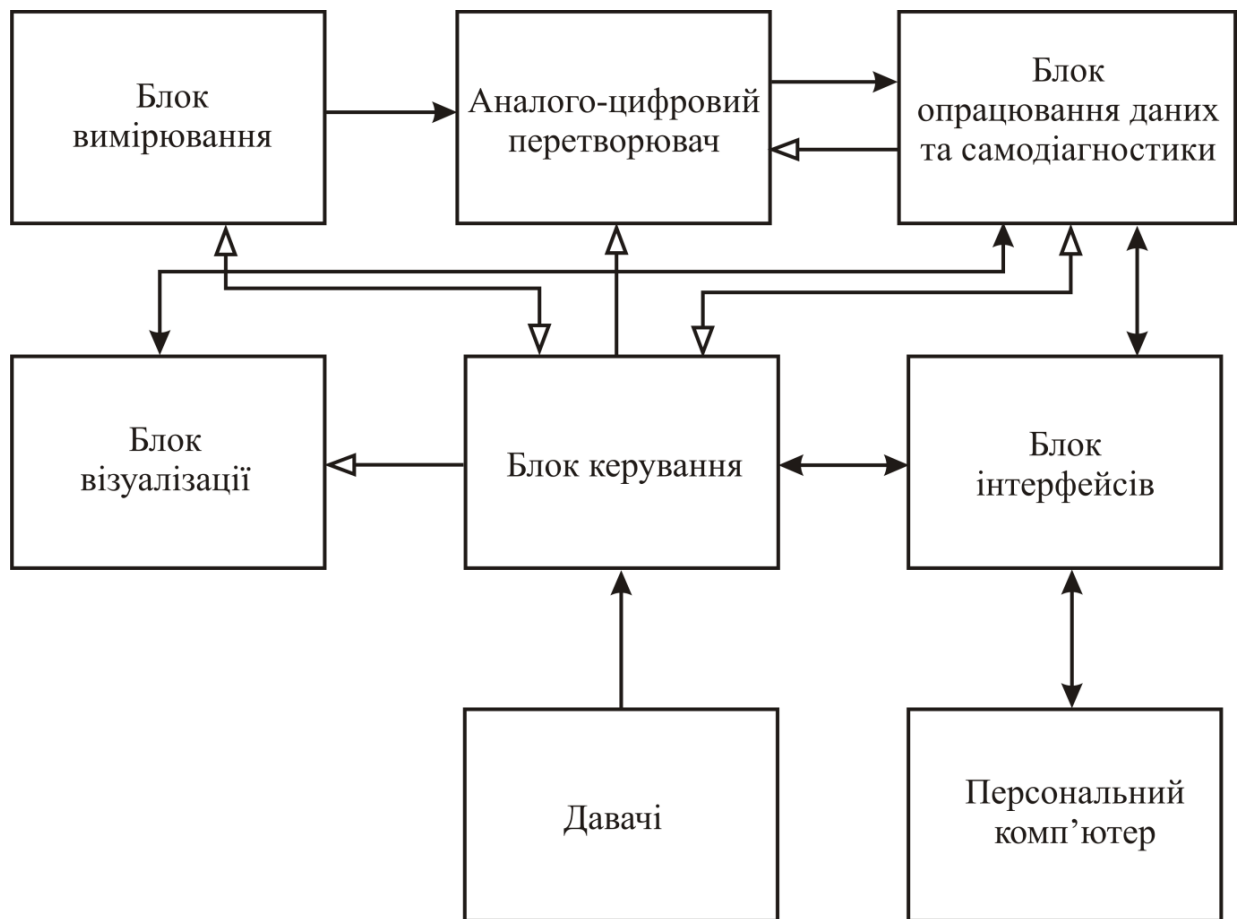


Рис. 5.5. Структурна схема спеціалізованої вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей і експрес діагностики модулів термоелектричного перетворення енергії. Темні стрілки – інформаційні, а прозорі – керуючі

Більш детальна структурна схема, що забезпечує апаратну реалізацію вказаних процесів, наведена на рис. 5.6. [327]

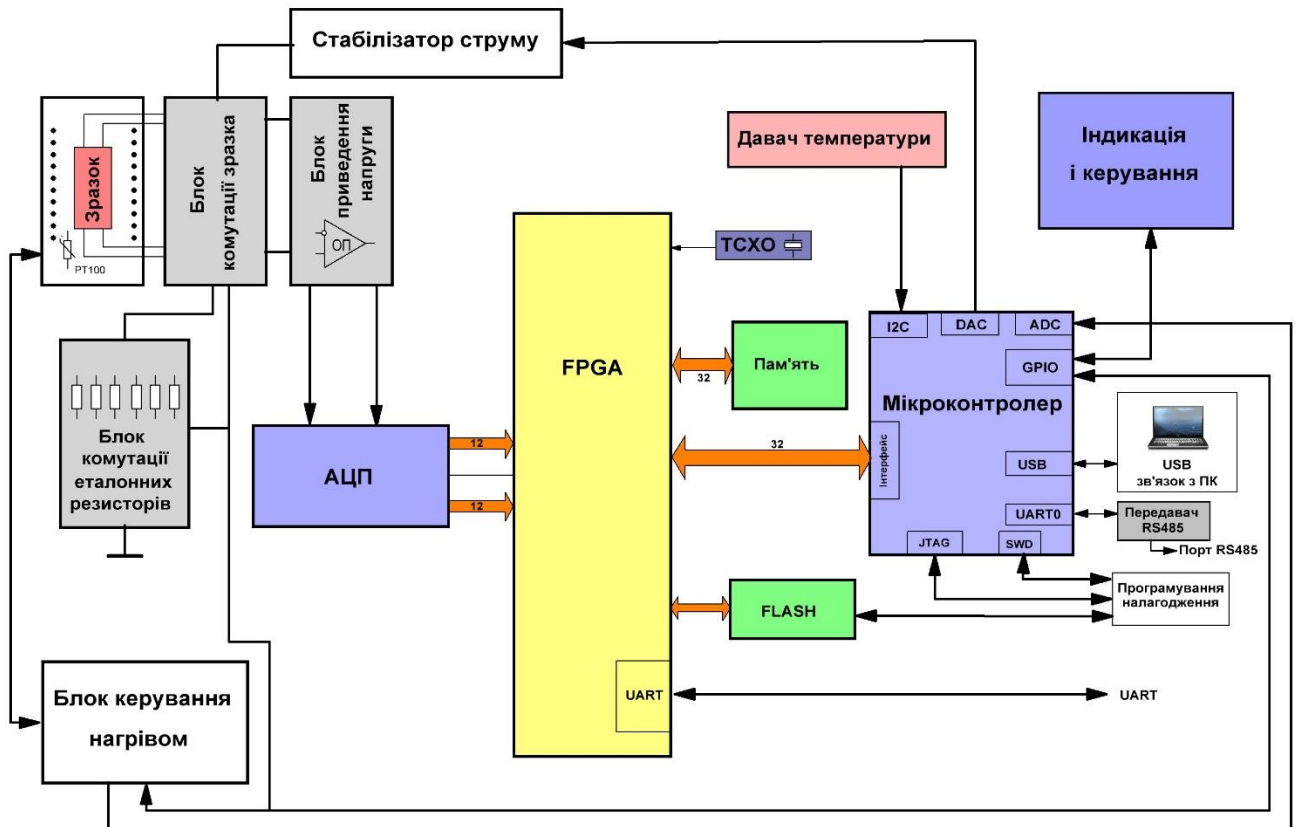


Рис. 5.6. Структурна схема спеціалізованої апаратно-програмної системи

Для дослідження та відбракування готових термоелектричних модулів перетворення енергії та товстих плівок було розроблено діючий прототип модуля вимірювального комплексу на основі мікроконтролера STM32F303 та з використанням вбудованих в нього цифро-аналогового перетворювача і АЦП на 5 MSPS, швидкодії яких достатньо для дослідження плівок товщинами від 100 нм. Для дослідження термоелектричних плівок менших товщин необхідно розробляти спеціалізовану програмно-апаратну систему на основі швидкодіючої FPGA. Для прототипування використовувалася налагоджувальна плата Nexys A7 (США). Основна задача швидкісного оцифрування аналогового сигналу вирішується за допомогою дискретного швидкодіючого АЦП AD9643 (Analog Devices, США), що забезпечує 14 бітну точність і відсутність втрати даних у всьому робочому діапазоні температур при швидкості перетворення до 250 MSPS. Вихідні дані АЦП виводилися безпосередньо на зовнішній 14-розрядний вихідний порт LVDS. При цьому, зчитування, накопичення,

фільтрування та математична обробка даних реалізовані на FPGA. Зв'язок з комп'ютером, керування комутацією та швидкодіючим джерелом струму, генерування сигналів реалізовано на 32 розрядному мікроконтролері.

Специфічним елементом спеціалізованої програмно-апаратної системи є стабілізатор знакозмінного струму, керований напругою цифро-аналогового перетворювача. Оскільки відомих рішень знайти не вдалося, то запропоновано свою оригінальну схему такого стабілізатора (рис. 5.7) [327]. Він реалізований на швидкодіючому операційному підсилювачі, а давачем струму є шунт, який в залежності від сили струму, вибирається блоком комутації еталонних резисторів. Як видно із осцилограми, при вказаних компонентах, заданий струм встановлюється за час не більше 0,5 мкс (рис. 5.8). Зміну полярності напруги реалізовано синхронною комутацією за допомогою Н-моста на оптоізольованих MOSFET транзисторах.

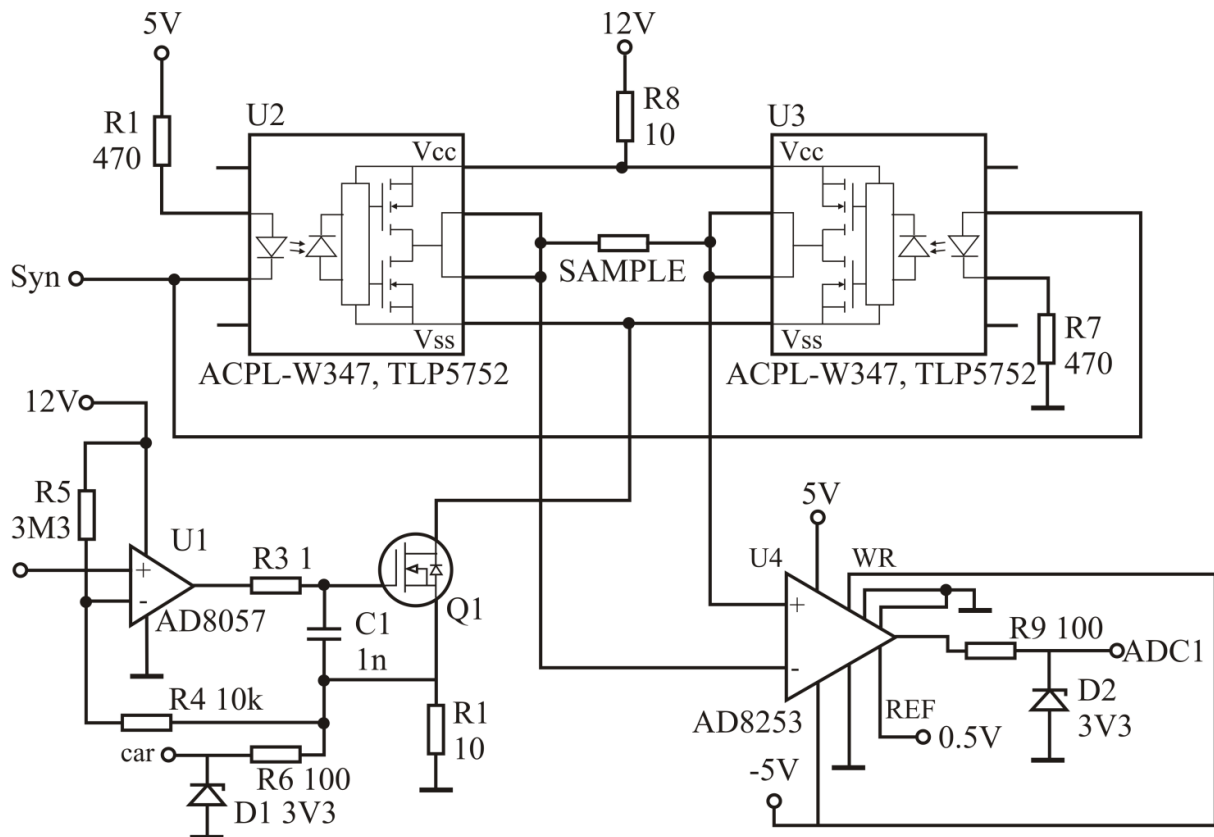


Рис. 5.7. Електрична схема стабілізатора знакозмінного струму.

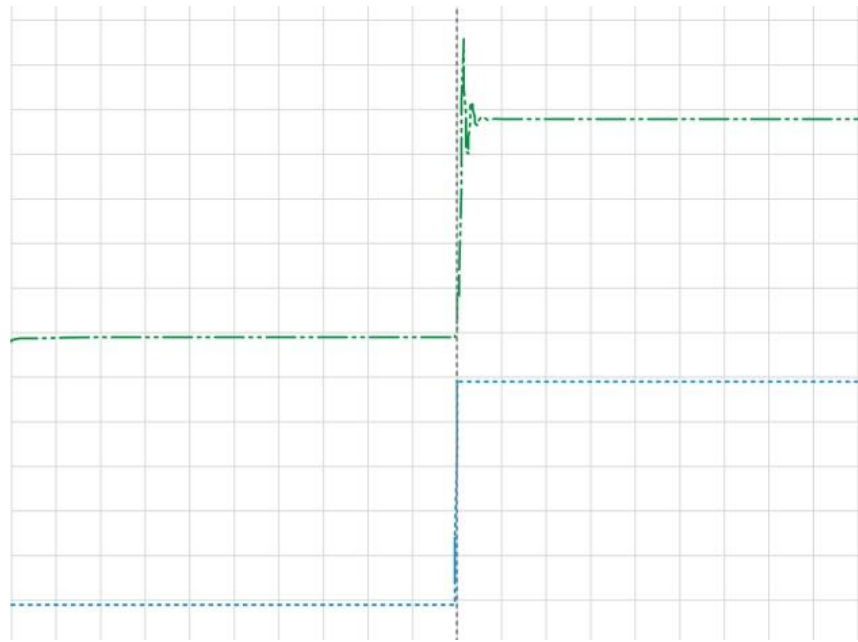


Рис. 5.8. Осцилограма роботи стабілізатора знакозмінного струму, та його реакції на керуючий сигнал (одна клітинка 0,5 мкс, 0,2 В)

При необхідності збільшення частоти комутації оптодрайвери можна замінити на високочастотні польові транзистори з корекцією схеми керування. Запропонована схема при правильній синхронізації показала високу стабільність і малOSHумність.

5.4. Алгоритм діагностики термоелектричних елементів та засоби його реалізації

Програма для мікроконтролера написана на С і забезпечує роботу апаратних засобів, генерацію керуючих сигналів, самодіагностику роботи основних блоків, прийом та попередню обробку даних.

Розроблений алгоритм реалізації швидкої неруйнівної діагностики термоелектричних модулів на основі часових вимірювань схематично показано на рис. 5.9.

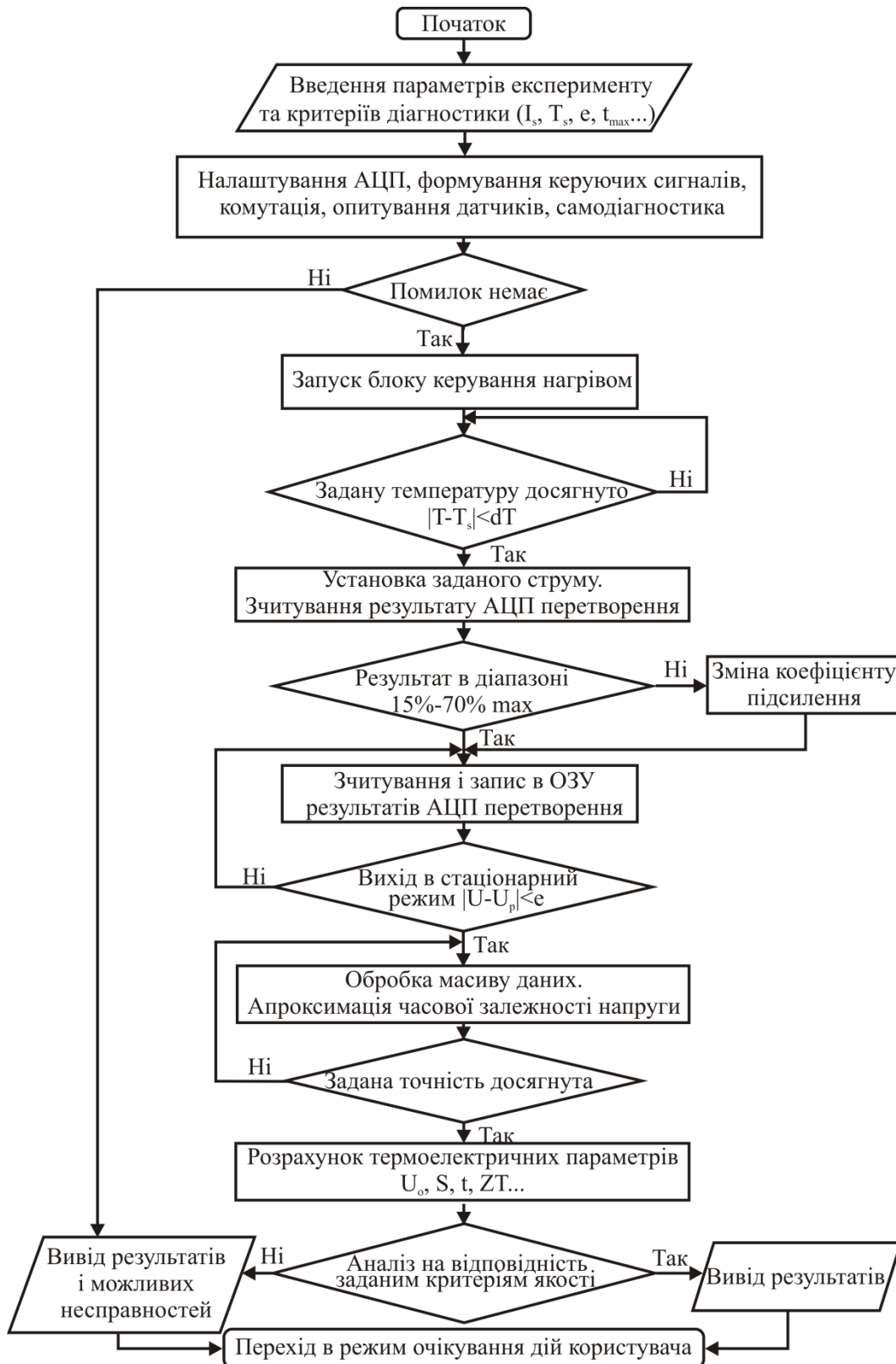


Рис. 5.9. Можливий варіант реалізації алгоритму швидкої діагностики термоелектричних модулів перетворення енергії на основі часових вимірювань

Даний алгоритм забезпечує як діагностику надійності електричних контактів, так і повну діагностику термоелектричного елемента. Питома

електропровідність і внутрішній опір розраховуються з виразу (5.1), а термоелектрична добротність за формулою (5.4). Стала τ визначається з апроксимації часової залежності напруги $U\alpha(t)$ (5.5), яка в програмі здійснюється методом найменших квадратів з застосуванням алгоритму мінімізації функцій багатьох змінних методом деформованого багатогранника (за Нелдером і Мидом). Даний метод хоч і є достатньо простим, але його реалізація показала хорошу ефективність – знаходження мінімуму відбувається всього за 80–100 ітерацій, і практично не сповільнює виконання програми.

Встановлення параметрів експерименту, та подальша обробка, візуалізація і зберігання даних здійснюється за допомогою написаної керуючої програми, головне вікно якої представлено на рис. 5.10.

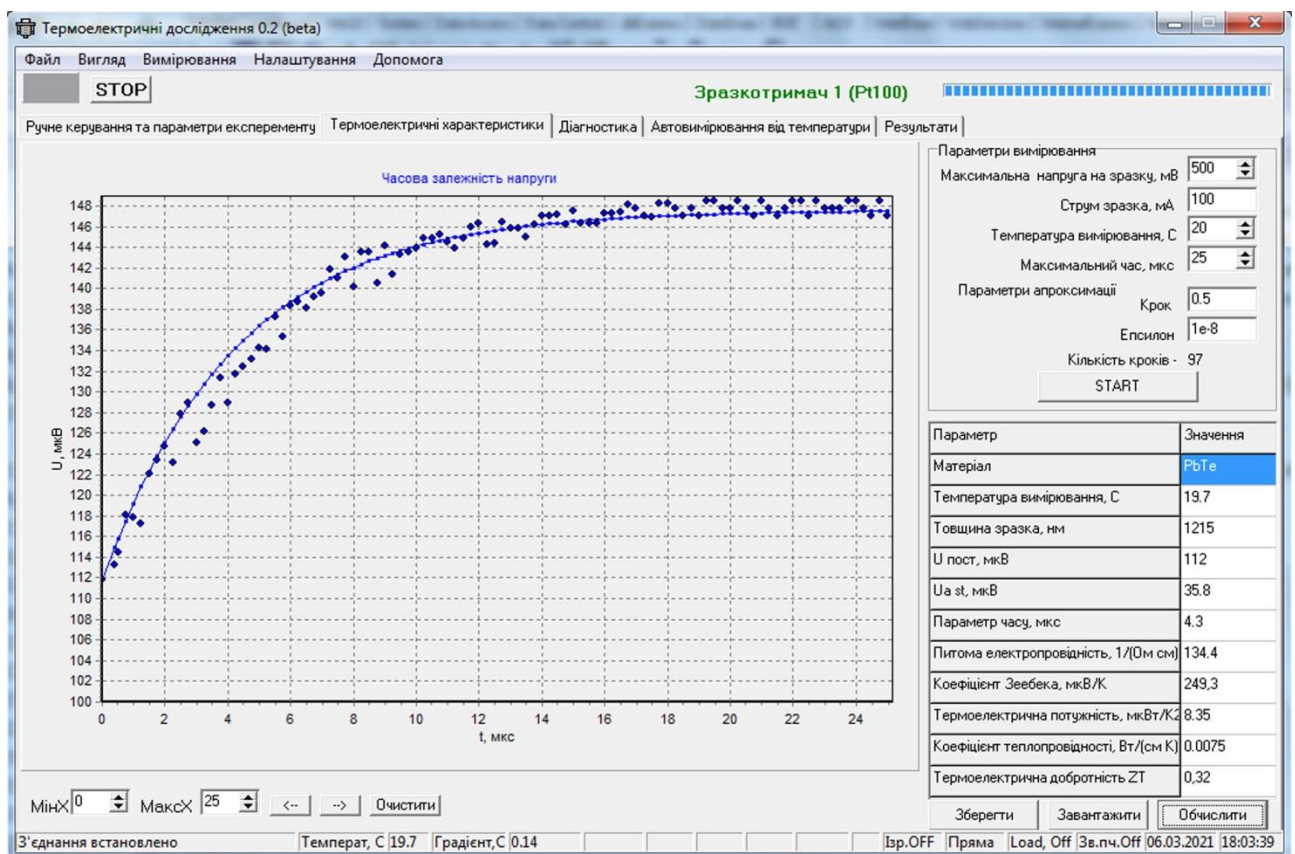


Рис. 5.10. Загальний вигляд вікна керуючої програми

Між контролером і персональним комп'ютером реалізовано двосторонній обмін даними через USB інтерфейс.

Програма має графічний інтерфейс з декількома вкладками, на яких згруповані основні етапи експерименту. На вкладці “Ручне керування та параметри експерименту” зібрані основні органи керування та попередні налаштування. У ручному режимі програма дає можливість управляти окремими функціональними блоками незалежно, що дозволяє проводити налагодження, а також виконувати нестандартний експеримент. Наступна вкладка дає можливість вимірювати термоелектричні властивості при різних температурах (рис. 5.10). Також реалізована окрема вкладка для автоматизованого вимірювання температурних залежностей та вкладка для експрес діагностики готових термоелементів. Результати вимірювання для кожного зразка зберігається окремо з можливістю в подальшому продовжити експеримент. Реалізована можливість експорту даних в MS Excel з метою подальшої обробки результатів експерименту.

В цілому, вимірювальний комплекс забезпечує автоматизовані режими роботи, необхідні для вимірювання усіх основних параметрів. Зокрема, температурних залежностей питомого електричного опору на змінному струмі, градієнта температури у стаціонарному режимі, коефіцієнта Зеєбека на постійному струмі, термоелектричної добротності. Також вимірювальний комплекс забезпечує зняття часової залежності електричної напруги при виході у стаціонарний режим та програмну обробку отриманих даних.

На рис. 5.11, а приведено отриману часову діаграму електричної напруги при виході на стаціонарний режим для промислового термоелектричного модуля марки SP1848-27145 на основі Bi_2Te_3 . А на рис 5.11, б приведена аналогічна залежність для тонкої плівки PbTe на підкладці слюди отриманої методом відкритого випаровування у вакуумі. Товщина плівки складала 1215 нм.

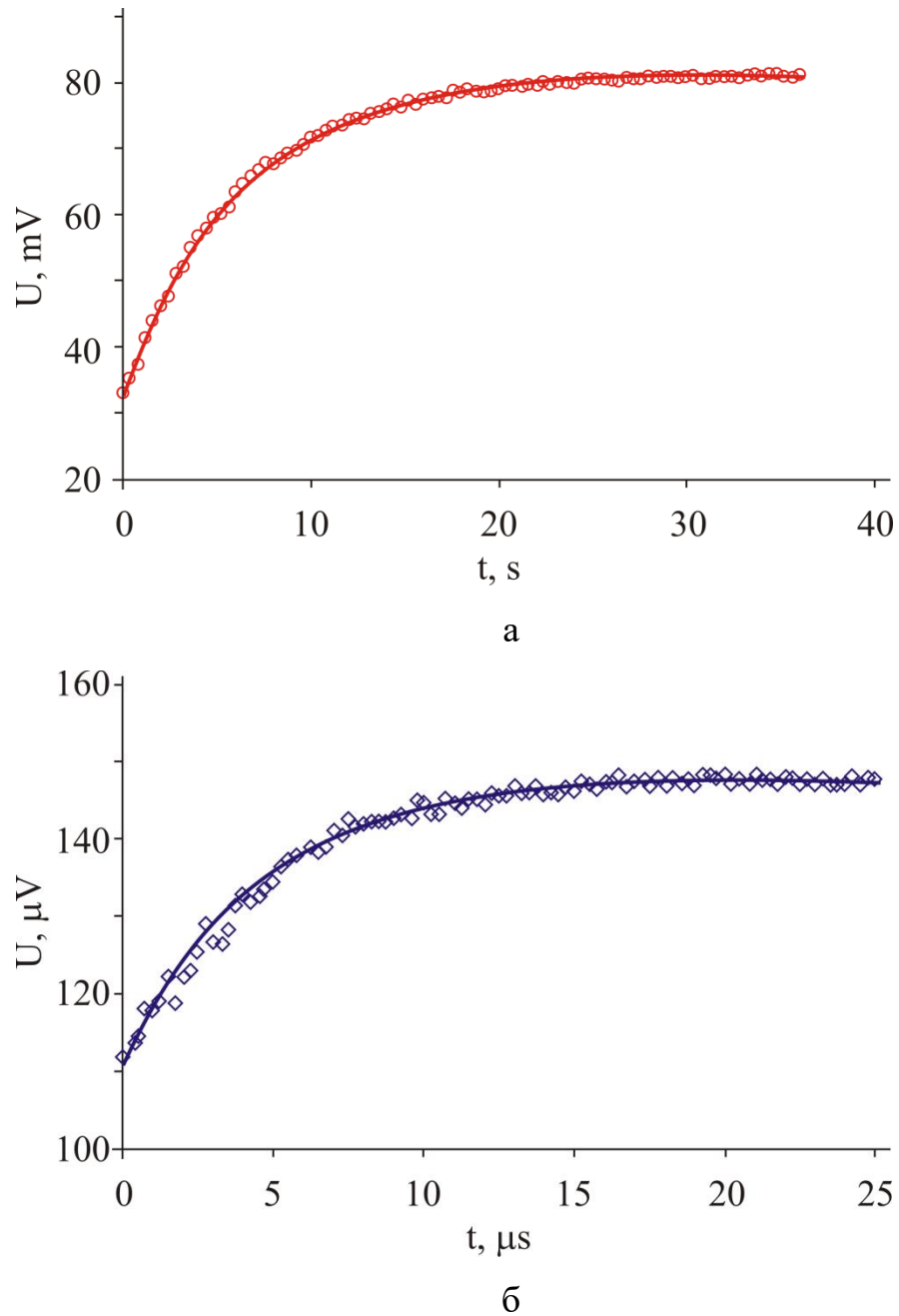


Рис. 5.11. Часові залежності напруги на постійному струмі: а – для термоелектричного модуля SP1848-27145; б – для тонкої напівпровідникової плівки RbTe на підкладці слюди

Попередню обробку масиву отриманих даних реалізовує програма в мікроконтролері і передає на комп'ютер. При програмному аналізі отриманих залежностей, спочатку за першим вимірюванням, поки на зразку незначна різниця температур, визначали напругу $U=33$ мВ, яку віднімали з отриманих

даних, для їх апроксимації виразом (5.5). Апроксимацію виконували за методом найменших квадратів. Результати апроксимації представлені на рис. 5.11 суцільною лінією.

Для термоелектричного модуля SP1848-27145 отримано значення $U_{\alpha st}=48,2$ мВ, $\tau=6,3$ с, звідки визначили внутрішній опір модуля $R=0,33$ Ом та термоелектричну добротність, яка при 300 К рівна $ZT=4,6$. Отримані результати добре узгоджуються з даними вказаним в документації на модуль. Для плівкового зразка отримано $U_{-}=112$ мкВ, $U_{\alpha st}=35,8$ мкВ, $\tau=4,3$ мкс, звідки знаходимо параметри зразка які наведено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Термоелектричні параметри досліджуваного зразка отримані з непрямих вимірювань

Параметр	Значення
Матеріал	PbTe
Питома провідність, $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	134,4
Коефіцієнт Зеєбека, мкВ/К	249,3
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/см К	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Термоелектрична добротність при 300 К	0,32

Отримані експериментальні результати (рис. 5.11) для промислових термоелектричних модулів добре узгоджуються з даними, наведеними в технічній документації на дані модулі, а для тонких плівок з попередніми експериментальними дослідженнями методами прямих вимірювань на зразках, отриманих з того ж матеріалу при ідентичних технологічних умовах напилення [328]. Розбіжність не перевищувала 3–5 %.

Вибрані методи та моделі (5.5), (5.6) дали можливість реалізувати весь комплекс досліджень на зразку однієї конфігурації, що значно зменшило трудомісткість та затратений час на підготовку та проведення експерименту у порівнянні з класичними методами [129, 315, 329]. Також описані методи та

засоби дослідження є неруйнівними і не вимагають наприклад свердління зразка для визначенні теплопровідності, як у методі радіального потоку. А, завдяки тому, що дані методи не потребують вимірювання теплових потоків через зразок, відповідно, усувається одне з найбільших джерел похибки класичних методів.

Розроблені схемотехнічні рішення дозволили створити вимірювальну систему, яка в одному технологічному циклі неруйнівними методами дає можливість отримати всі необхідні термоелектричні параметри досліджуваного зразка. А розроблена прикладна комп'ютерна програма забезпечує зручне керування процесом вимірювання, а для серій однотипних зразків, проведення автоматизованого аналізу згідно діагностичної матриці дефектів (табл. 5.1) для швидкого виявлення бракованих екземплярів та ймовірного виду дефекту.

Незважаючи на простоту реалізацію і ефективність метод Хармана та його модифікації мають ряд суттєвих обмежень та недоліків у порівнянні з прямими методами вимірювання. Наприклад, для тонких плівок даним методом важко розділити вплив підкладки на теплопровідність плівкового термоелемента, і відповідно оцінити теплопровідність самого термоелектричного матеріалі. Тут перевагу, при можливості, варто віддавати більш точним, але значно складнішим лазерним флеш-методам, які описані в роботі [137]. Перевагою даної методики є швидка можливість швидкої оцінки всіх основних параметрів і дефектування готових термоелектричних модулів, в тому числі і тонкоплівкових [330].

Перспективами подальшого розвитку дослідження є інтеграція з даного вимірювального комплексу іншими наявними установками для дослідження параметрів напівпровідників в єдину систему та базу даних. Зокрема із розробленою установкою для дослідження термоелектричних параметрів методами імпедансної спектроскопії.

5.5. Розробка засобів для неруйнівної експрес діагностики термоелектричних перетворювачів енергії методами імпедансної спектроскопії

Пряме вимірювання імпедансу базується на отриманні комплексного опору в результаті ділення комплексної напруги на вимірюваному елементі на комплексний струм, що протікає через нього. Для цього синхронно вимірюють напругу і струм на досліджуваному зразку, і визначають зсув фази між ними.

Вибір апаратних засобів і схемотехнічних рішень здійснювався з виходячи з поставленої мети, доступної сучасної елементної бази. Структурна схема спеціалізованої вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей та експрес діагностики модулів термоелектричного перетворення енергії наведена на рис. 5.12, а на рис. 5.13 структурна схема блоку вимірювання.

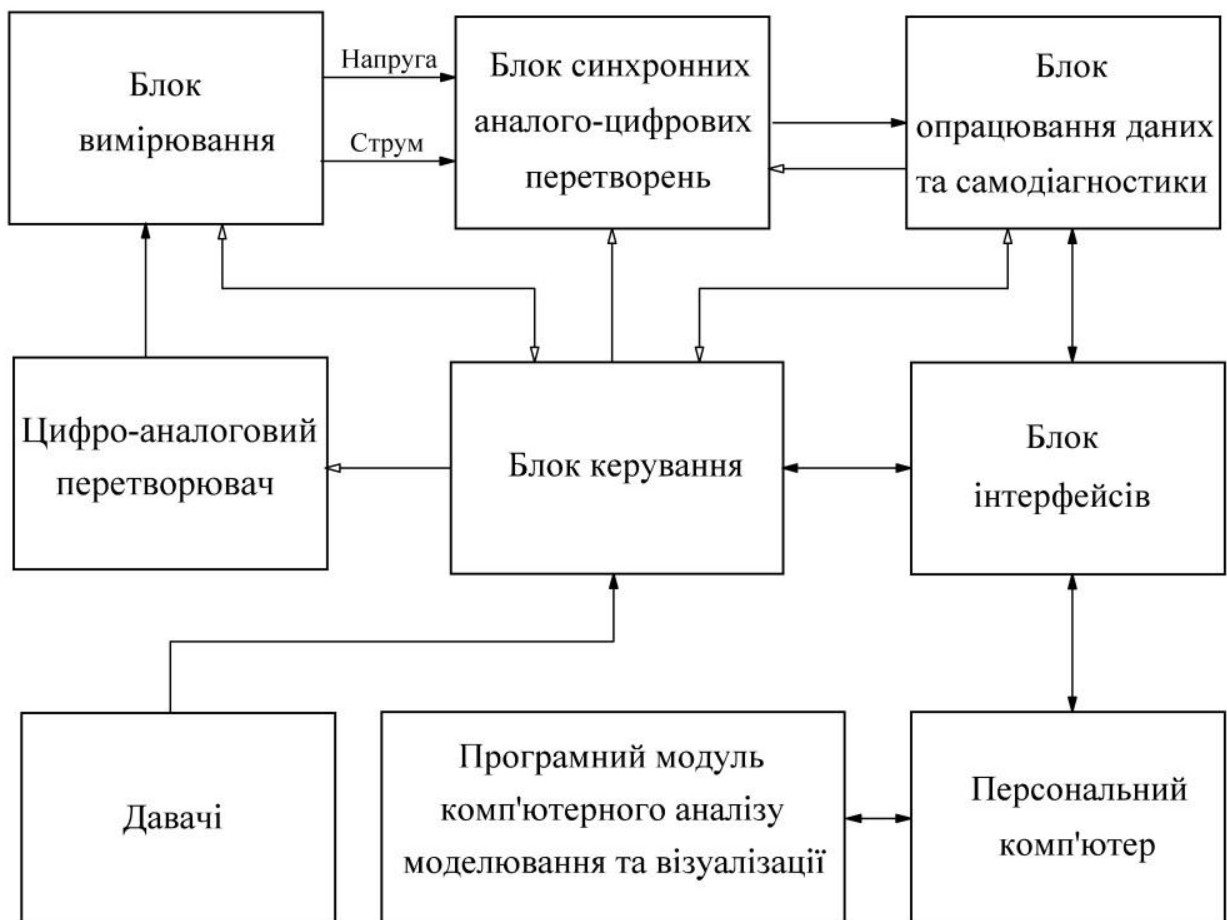


Рис. 5.12. Структурна схема спеціалізованої вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей та експрес діагностики модулів

термоелектричного перетворення енергії. Темні стрілки – інформаційні, а прозорі – керуючі.

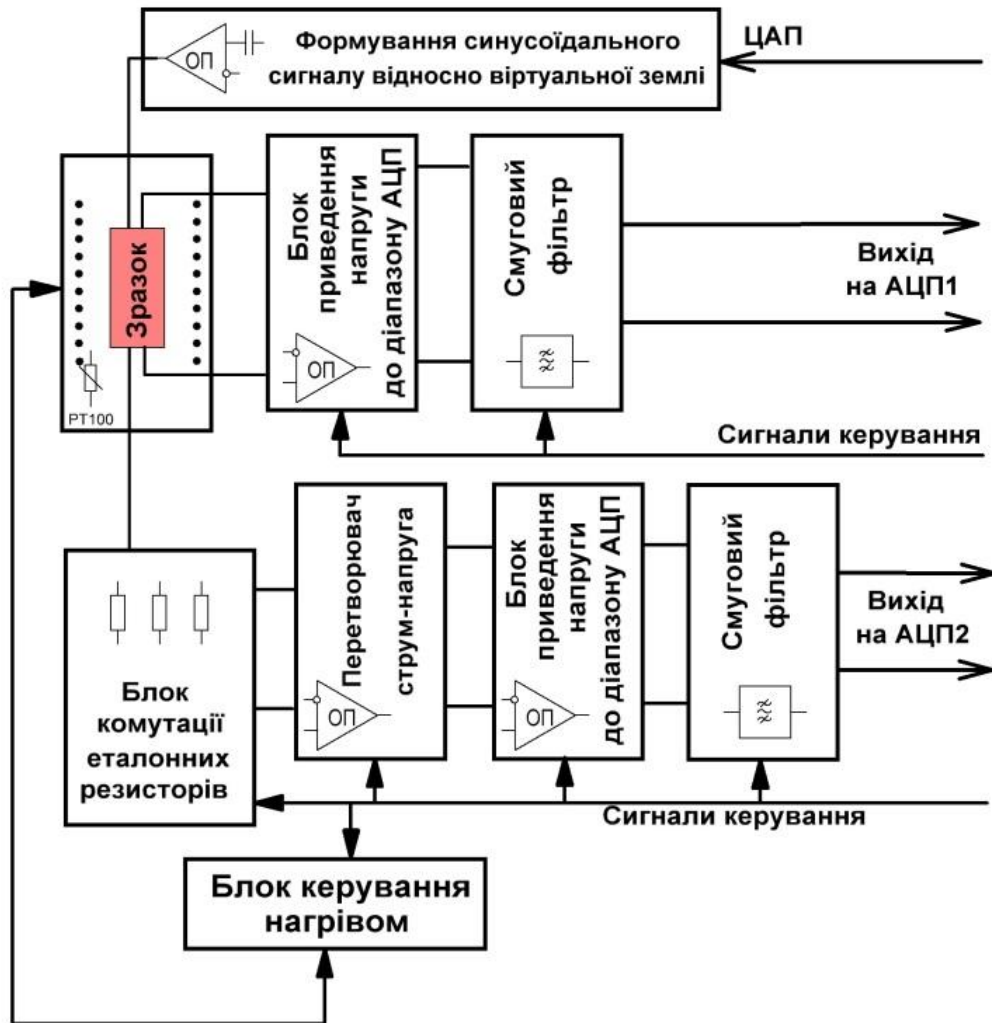


Рис. 5.13. Структурна схема блоку вимірювання

Даний метод було реалізовано на розробленому раніше та описаному в попередньому розділі прототипі на основі мікроконтролера STM32F303 та вбудованих в нього ЦАП і АЦП на 5 MSPS. Швидкодія якого забезпечила вимірювання на частотах до 350 кГц, цього достатньо для дослідження та відбракування термоелектричних модулів та напівпровідникових плівок товщиною до 100 нм.

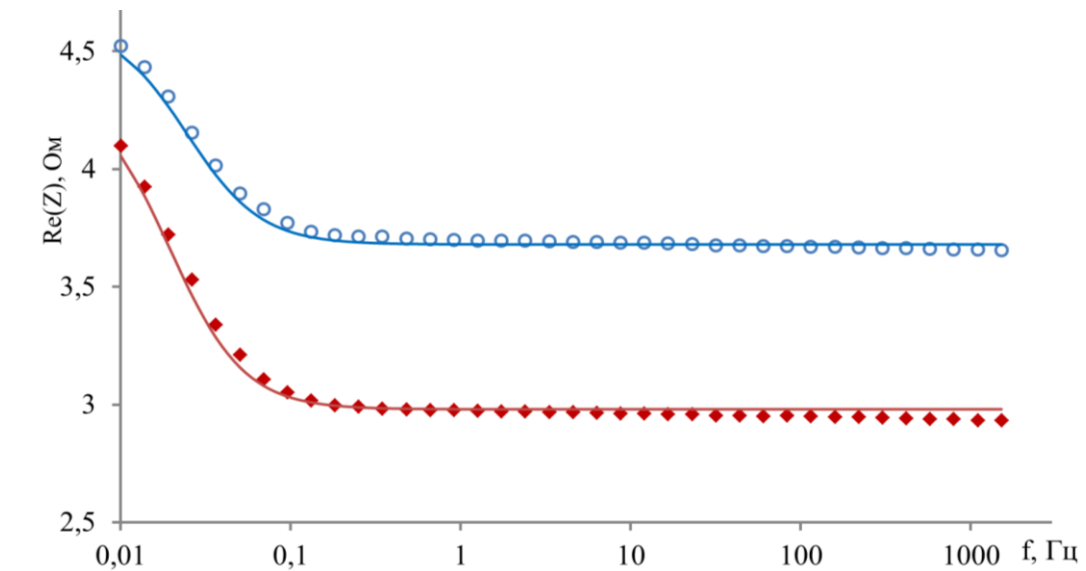
Основний алгоритм вимірювання імпедансу полягає у поділі періоду якій відповідає заданій частоті на парну кількість рівних проміжків n як правило

вибирають кратну степені 2. Для значного зменшення навантаження на мікроконтролер корисним є використання масиву значень синусів, які попередньо заносяться в масив з інтервалом $2\pi/n$. Даліше відбувається генерування синусоїдального сигналу, вимірювання струму і напруги на зразку, з накопиченням значень відліків у масиви, і визначення складових комплексного імпедансу $\text{Re}(Z)$ і $\text{Im}(Z)$.

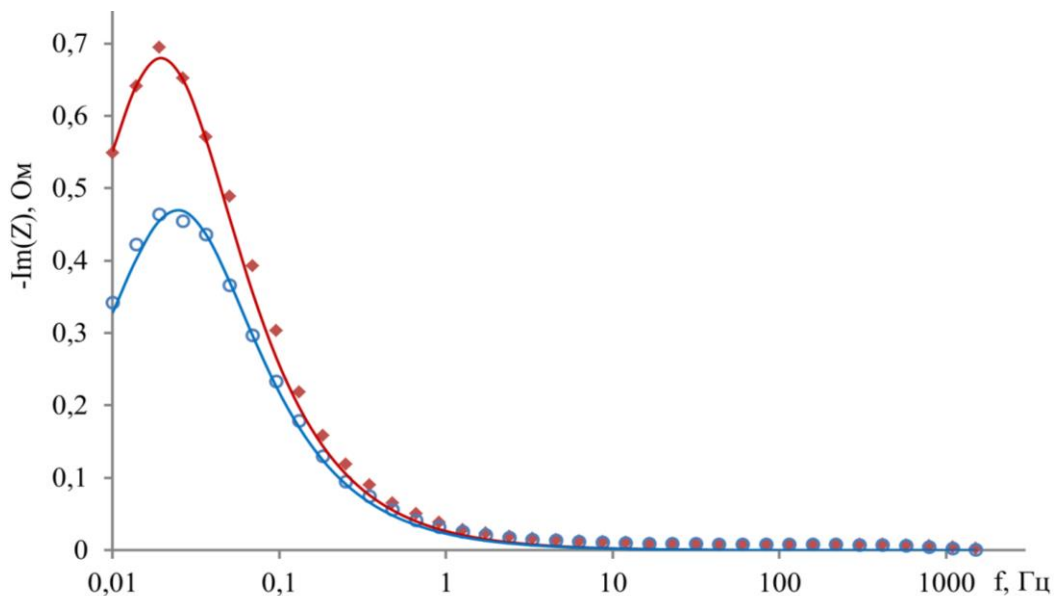
При синхронному вимірюванні спаду напруги на шунті і на зразку визначення комплексної напруга і струму розраховуються як сума добутків виміряних значень на значення синуса або косинуса. Для пришвидшення розрахунків замість розрахунку косинусів виконують зсув масиву отриманих значень на число відліків яке відповідає четверті періоду.

Так як значення внутрішнього опору термоелектричних перетворювачів змінюється в широких межах, для масивних зразків може складати 10 мОм, а для тонкоплівкового зразків до 100 кОм застосовано схему перемикання струмового шунта з використанням аналогового комутатора. Таке рішення є компромісним так як дещо зменшує точність і потребує запису індивідуальних калібрувальних коефіцієнтів для кожного шунта, але дає можливість розширити діапазон вимірювань. А в якості основних операційних підсилювачів з програмно керованим коефіцієнтом підсилення застосовано PGA113. Програмно-апаратний комплекс забезпечує необхідні режими роботи для автоматизованих вимірювань комплексного імпедансу при різних температурах, а також подальшу програмну обробку отриманих спектрів.

На рис. 5.14 наведено отримані імпедансні спектри для промислових термоелектричних модулів TEC1 і SP1848 на основі Bi_2Te_3 . А на рис 5.15 приведена аналогічна залежність для отриманої парофазними методами тонкої плівки PbTe:In на підкладці слюди. Товщина плівки складала 0,5 мкм.



а



б

Рис. 5.14. Імпедансні спектри для промислових термоелектричних модулів TEC1 (●) і SP1848 (◆) на основі Bi_2Te_3 а) – дійсна частина, б) – уявна частина.

При подальшому програмному аналізі даних залежностей з частотної залежності уявної частини комплексного імпедансу, згідно виразу (5.7) знаходимо значення параметрів $C1$, $R1$, а з частотної залежності дійсної частини значення параметра R . Апроксимацію виконували методом найменших квадратів, мінімізацію функції двох змінних, представлені у вигляді суми квадратів відхилень здійснювали квазіньютонівським методом за алгоритмом

Левенберга - Маркуардта. Результати апроксимації представлені на рис. 5.14, рис. 5.15 суцільною лінією.

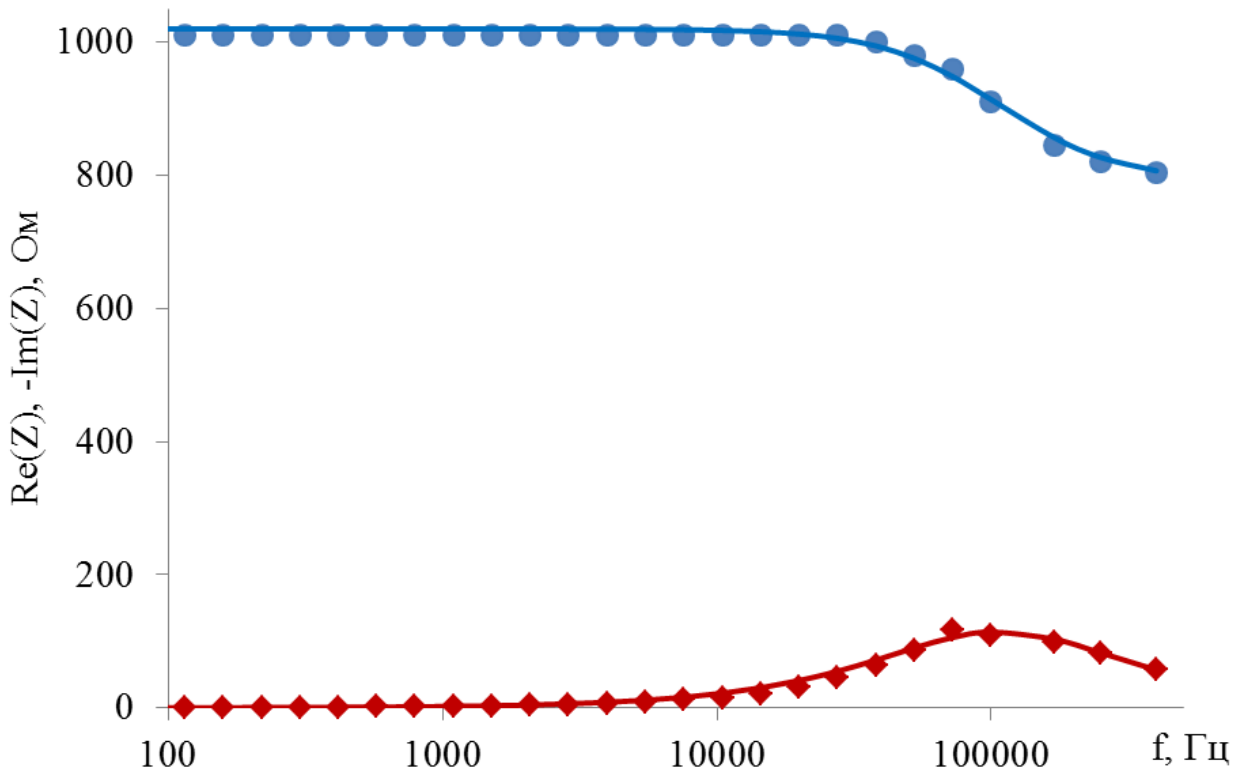


Рис. 5.15. Імпедансні спектри для тонкої плівки PbTe ● – дійсна частина, ◆ – уявна частина.

Для термоелектричного модулів розраховані дані наведено в табл. 5.3. Для тонкоплівкового зразка отримали досить малу термоелектричну добротність $ZT=0,29$, це скоріш за все пов'язано з великим впливом теплопровідності підкладки, а також теплових втрат в навколишнє середовище, теплоємність $0,22$ Вт/К, питома електропровідність склала $74 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Термоелектричні параметри досліджуваних модулів.

Параметр	TEC1	SP1848
Коефіцієнт Зеєбека, В/К	0,05	0,042
Кількість елементів	254	
Коефіцієнт Зеєбека на один елемент, мкВ/К	197	165
Термоелектрична добротність ZT при 300 К	0,26	0,46
Довжина елемента, см	0,14	
Площа елемента, см ²	0,01	
Питома електропровідність, Ом-1см-1	966	1193
Тепловим опором, К/Вт	1,25	2,57
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м К	4,39	2,14
Теплоємність, Вт/К	5,17	3,17

Отримані результати добре співпадають з попередніми дослідженнями методами прямих вимірювань на зразках отриманих при ідентичних умовах з того ж матеріалу, розбіжності не перевищували 3-5 %.

Висновки до розділу 5

Набули подальшого розвитку та вдосконалення неруйнівні методики дослідження термоелектричних параметрів напівпровідникових структур з метою отримання всіх термоелектричних параметрів неруйнівними методами, та проведення експрес діагностики готових термоелектричних перетворювачів енергії.

Визначенні математичні моделі, представлено методику, структурну схему та розроблено засоби, які дозволяють з імпедансних спектрів отримати важливі електричні і теплові характеристики термоелектричного модуля перетворення

енергії, зокрема питому електропровідність, термоелектричну добротність, коефіцієнт теплопровідності, теплоємність.

Розроблено схему стабілізатора знакозмінного струму, в якій заданий струм встановлюється за час не більше 500 нс.

Проведено експериментальні дослідження термоелектричних модулів перетворення енергії та тонкоплівкових зразків, визначено термоелектричну добротність, електропровідність, теплопровідність та інші основні характеристики, що визначають їх експлуатаційні властивості. Показано високу ефективність створеної системи, а розбіжність отриманих результатів з результатами досліджень, проведеними прямим методом не перевищує 3-5 %.

РОЗДІЛ 6

РЕАЛІЗАЦІЯ ТА АПРОБАЦІЯ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ ТА СЕНСОРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР

Розроблено як високоефективні температурні термоелектричні сенсори так і фотоелектричні сенсори, зокрема, сенсор інфрачервоного діапазоні з термоелектричним охолодженням та гібридну сенсорну мікросистему для біомедичних застосувань.

На основі проведених досліджень залежностей термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та факторів отримання розроблено тепловий детектор на основі компактного гнучкого плівкового ТПЕ, який містить три елементи: поглинач, сенсорний і охолоджувальний елементи для розсіювання тепла холодної сторони.

Розроблено конструкцію багат шарової структури термоелектричного елемента, яка поєднує високоефективні при кімнатних температурах матеріали на холодній стороні, та середньотемпературні матеріалів 300-600 °С на гарячій стороні, що дало можливість досягнути коефіцієнта корисної дії 10-14%.

6.1. Високоефективні термоелектричні перетворювачі для застосування в енергетичних системах

Термоелектричні пристрої, засновані на прямому перетворенні тепла в електричну енергію, є важливою частиною розробки економічно ефективних, екологічно чистих джерел енергії та температурних датчиків теплового випромінювання [331]. Для низькотемпературних модулів перетворення енергії розроблені високоефективні матеріали на основі твердих розчинів Bi_2Te_3 . Середньотемпературні матеріали на основі PbTe мають дещо меншу ефективність. Ідеї поєднання низькотемпературних і середньотемпературних матеріалів у багатоступеневих термоелектричних модулях перетворення енергії висловлена професором Дашевським З.М. (Ben-Gurion University of the Negev,

Beer-Sheva, Israel) дала початок пошуку оптимальної структури такого термоелектричного перетворювача. В результаті було розроблено багат шарову структуру твердотільного термоелектричного перетворювача енергії в діапазоні робочих температур 300 - 900 К для створення автономних систем з електричною потужністю до 500 Вт і електричним ККД 10-14 % [332].

Сполуки на основі телуриду вісмуту: тверді розчини $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ для n-типу та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ для p-типу є найбільш ефективними термоелектричними матеріалами, які працюють при температурах до 600 К [333-335].

Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека S , електропровідності, теплопровідності і безрозмірної добротності ZT в діапазоні температур 300 – 600 К для p-типу $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, та n-типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, отриманих методом гарячого пресування, представлені на рис. 6.1. Коефіцієнт Зеєбека S досягає максимуму для всіх зразків $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, а потім зменшується зі збільшенням температури. Рухливість електронів вища, ніж рухливість дірок, а концентрація електронів експоненціально зростає з температурою. У цьому випадку спостерігаємо різке зменшення S . Збільшення теплопровідності κ при $T > 500$ К (рис. 6.1, в) зумовлене появою амбіполярної теплопровідності електронно-діркових пар, яка є слабкою для зразків із найменшою рухливістю неосновних носіїв (електронів) [336].

Для матеріалу на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ температурна поведінка S , σ і κ визначає максимальне значення $ZT \sim 1,2$ для оптимального складу твердого розчину 300 К. Безрозмірна термоелектрична добротності ZT для всіх зразків має максимум при температурі близько 400 К (рис. 6.1, г).

Середньотемпературні (600 - 900 К) термоелектричні матеріали n-типу провідності отримували на основі легованого PbTe , а p-типу на основі сполуки GeTe . Показано, що легування PbTe індієм та йодом, якій є джерелом електронів, що пом'якшує вплив неосновних носіїв (дірок) значно підвищує середню добротність (ZT) в широкому діапазоні температур. Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека (а), електропровідності (б), теплопровідності (в) і

безрозмірної добротності $ZT(\Gamma)$ діапазон температур понад 600–900 К для зразків n-типу $Pb_{1-x}In_xTe_{1-y}I_y$, виготовлених методом іскро-плазмового спікання, представлено на рис. 6.2. [336]

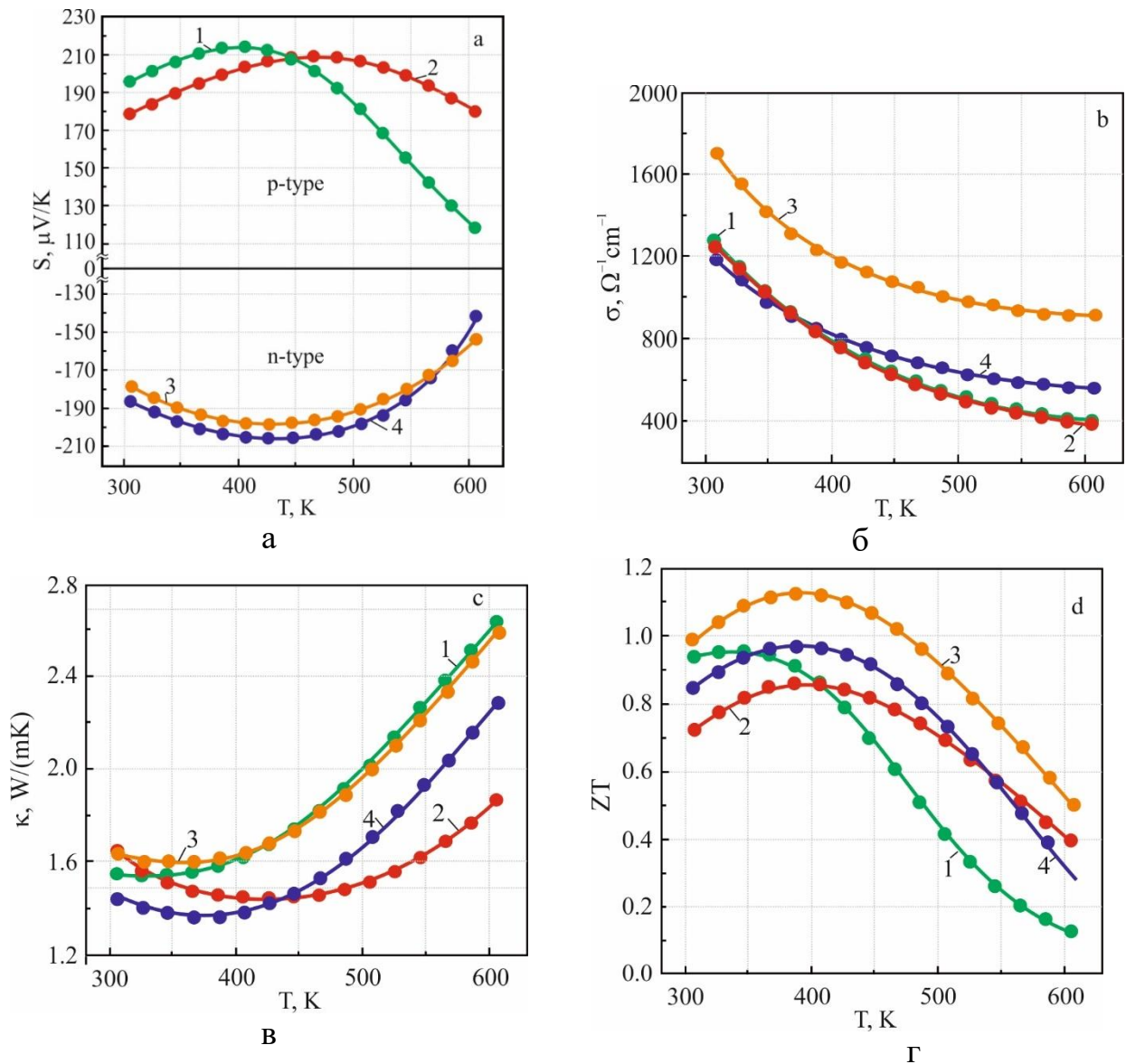


Рис. 6.1. Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека (а), електропровідності (б), теплопровідності (в) і безрозмірної добротності ZT (г) в діапазоні температур 300 - 600 К для термоелектричних матеріалів отриманих методом гарячого пресування: 1 - стехіометричний $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ р-типу. 2 -

Максимальне значення ZT близьке до 1,3 при $T = 750$ К для складу

Для середньотемпературного матеріалу використовували напівпровідникові матеріали на основі $GeTe$, легованого до 5 атомних % Bi , що

дало можливість різко знизити концентрацію дірок, близьку до оптимальної з точкою термоелектричної ефективності [337]. З іншого боку, цей термоелектричний матеріал має задовільні механічні властивості на відміну від високоефективного PbTe р-типу [338], що дуже важливо для реального застосування в термоелектричному модулі [339]. Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека (а), електропровідності (б), теплопровідності (в) і безрозмірної добротності ZT (д) в температурному діапазоні понад 600 - 900 К для р-типу $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Bi}_x\text{Pb}_y\text{Te}$, отриманого методом іскро-плазмового спікання, представлено на рис. 6.3.

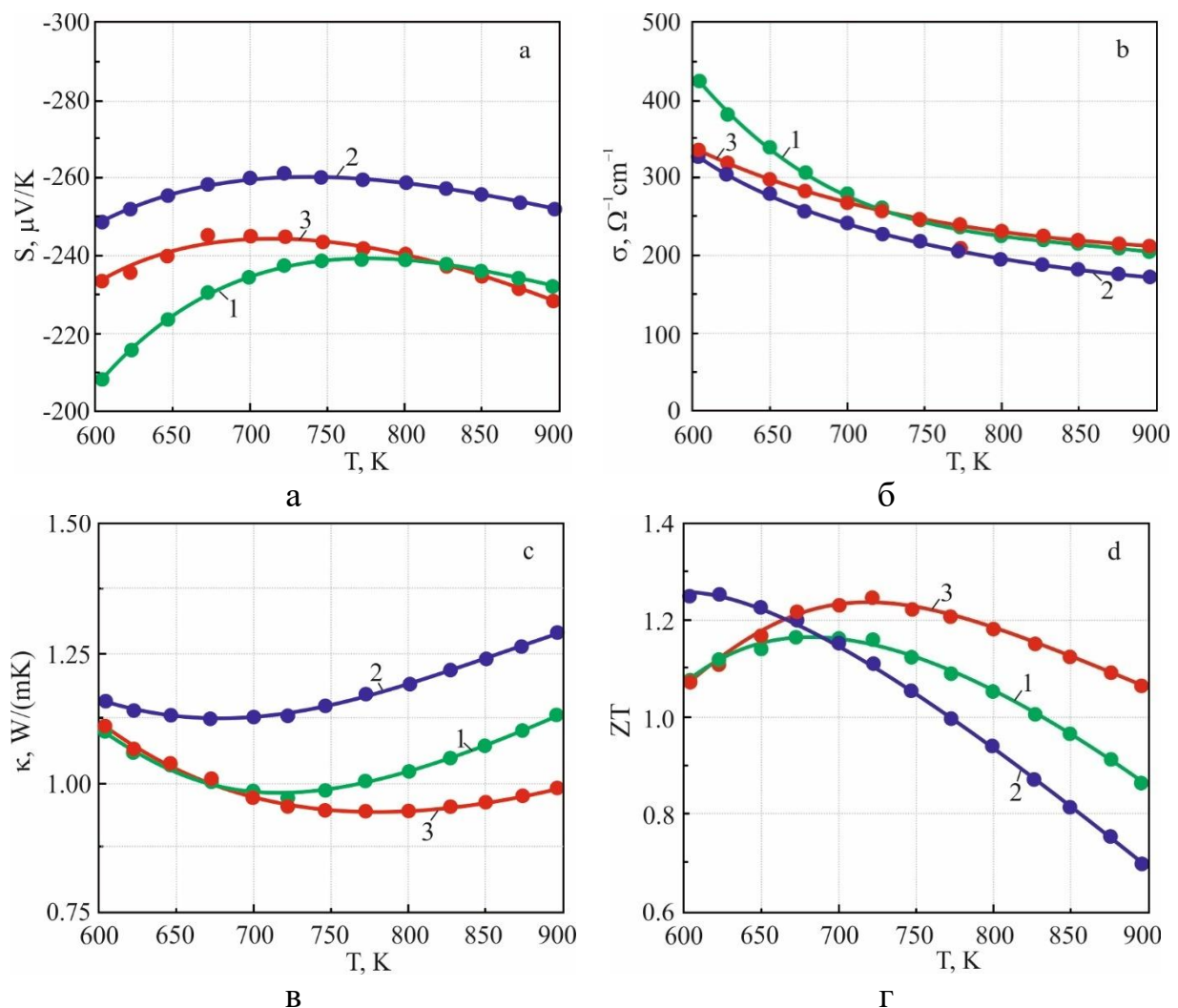


Рис. 6.2. Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека (а), електропровідності (б), теплопровідності (в) і безрозмірної добротності ZT (г) в

д

і

а

п

а

Безрозмірна величина ZT для зразка $\text{Ge}_{0,96}\text{Vb}_{0,04}\text{Te}$ досягає значення $\sim 2,0$ при $T = 700 \text{ K}$ і залишається практично постійною до 900 K , що більш ніж удвічі перевищує значення ZT для чистого GeTe . Отримано середню термоелектричну добротність зразка $\text{Ge}_{0,96}\text{Vb}_{0,04}\text{Te}$ близько $1,3$ для різниці робочих температур $\Delta T = 300 \text{ K}$ ($T_c = 900 \text{ K}$, $T_h = 600 \text{ K}$). Для порівняння термоелектричні властивості вискоелективного $\text{Pb}_{0,94}\text{Pt}_{0,02}\text{Na}_{0,002}\text{Te}$, отриманий методом іскро-плазмового спікання, також представлений на рис. 6.3 [340].

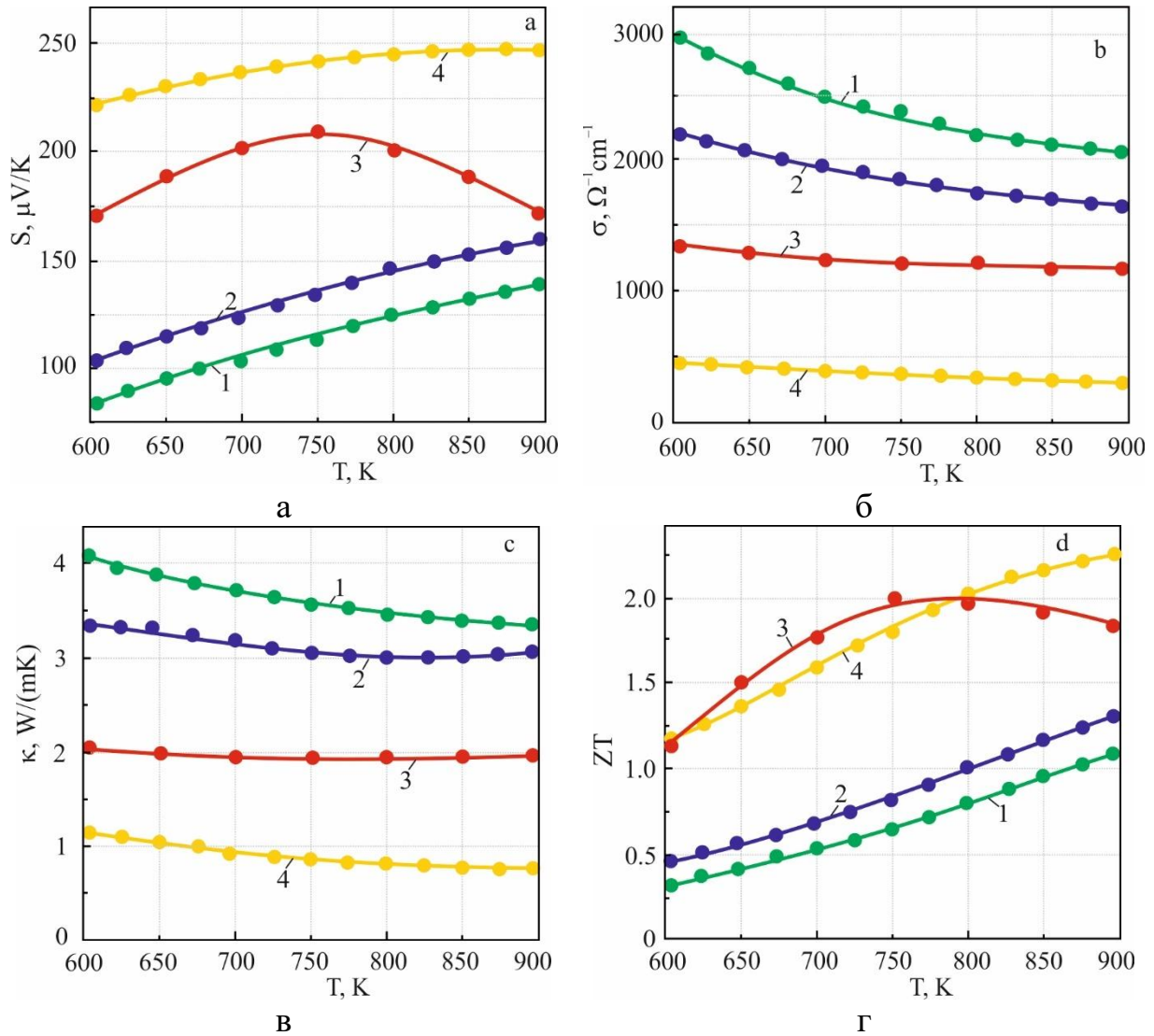


Рис. 6.3. Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека (а), електропровідності (б), теплопровідності (в) і безрозмірної добротності ZT (г) в діапазоні температур 600-900 K для середньотемпературних термоелектричних

М

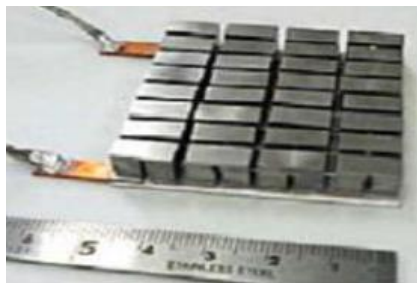
а

Т

е

р

Для отримання максимальної термоелектричної ефективності термоелектричний модуль виконано у вигляді багатошарових пар оптимізованих для заданих температурних градієнтів, як описано в [341]. Кожен матеріал був обраний таким чином, щоб його коефіцієнт термоелектричної добротності ZT був максимальним в діапазоні робочих температур. Матеріал першого шару виготовляють з низькотемпературних (інтервал температур 300 – 600 К) матеріалів на основі матеріалів Bi_2Te_3 n- та p-типу, виготовлених методом гарячого пресування (шари 2 та 5). Другий і третій шари матеріалу для термоелектричної ніжки n-типу були виготовлені з сполуки на основі PbTe : PbTe , легованого йодом (3) і $\text{Pb}_{0,999}\text{InTe}_{0,999}\text{I}_{0,001}$ (4), а також другий шар термоелектричної вітки p-типу з $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ (6). Металеві контакти виконують гарячим пресуванням: кобальтовий шар (1) для контакту між n-типом і p-типом ніжок з холодної сторони та залізний шар (9) для контакту між n-типом і p-типом з гарячої сторони. Тонкий шар сильнолегованого SnTe p-типу (8), застосовано для зменшення контактного опору на гарячій стороні p-вітки.



а

б

в

Рис. 6.4. Схематичний вигляд багатошарової термоелектричної генераторної пари (а) та збірка термоелектричних пар в модуль (б, в): 1 - металевий контакт з Co ; 2 - шар n-типу, отриманий гарячим пресуванням n-шар p-типу $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ орієнтований вздовж осі C ; 6 - тонкий антидифузійний шар CoGe_2 . 7 - шар p-типу $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}$. 8 - тонкий сильнолегований шар SnTe p-типу для поліпшення омичного контакту. 9 - Fe металевий контакт на гарячій стороні.

Виготовлення термоелектричного модуля (рис. 6.4.) проходить в кілька етапів: виготовлення та збірка багатошарових термоелектричних пар в алюмінієву касету, спікання касети при гарячому пресуванні при температурі 700 К при протягом 0,5 год в атмосфері аргону, збірка термоелектричного модуля в захисному корпусі з тонкого листа нержавіючої сталі в атмосфері аргону.

Було виготовлено декілька багатошарових пар, і їх ефективність була виміряна за допомогою установки, описаної в розділі 5. Експерименти показали, що ефективність перетворення енергії досягає значення до 10-14 % при температурі гарячого спаю 900 К, а холодного 320 К. Характеристики термоелектричного модуля: розміри 100x100 мм, висота 10 мм, кількість пар 50, температура гарячого спаю 900 К, температура холодного спаю 320 К, напруга 4 В, струм 10 А, електрична потужність 80 Вт.

.2. Термодетектори на основі гнучкого плівкового термоелектричного модуля

Теплові детектори займають значну нішу на ринку сучасних датчиків [342, матеріалами і відмінними кандидатами для таких застосувань [344]. Розроблено структуру та технологію виготовлення термодетектора на основі високоефективних плівок р-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ та n-PbTe легованого індієм або йодом на тонкій гнучкій поліамідній підкладці. На відміну від сполук на основі BiTeSe які мають високу електропровідність і термоелектричну добротність, що є оптимально для плівкових термоелектричних генераторів, матеріали на основі PbTe легованого In або I мають вищу чутливість. Висока чутливість приладів досягається в результаті високого коефіцієнта Зеєбека і низького значення теплопровідності для тонких термоелектричних плівок. Висока продуктивність забезпечує швидке та чутливе виявлення низьких рівнів теплової потужності та інфрачервоного випромінювання.

Плівки отримували методом флеш-випарювання у вакуумі описаному у розділі 2. Отримано плівки р-типу (Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te + 0,5 мас. % Te та Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te +

1,0 мас. % Te) та n-типу ($\text{Pb}_{0,9995}\text{In}_{0,0005}\text{Te}$ та $\text{PbTe}_{0,9996}\text{I}_{0,0004}$) на тонку гнучку поліамідну підкладку товщиною ~ 5 мкм [288]. На рис. 6.5 представлено температурні залежності питомої електропровідності σ та абсолютного значення коефіцієнта Зеебека S для вищезазначених плівок в діапазоні температур 300 - 600 К. Температурний тренд коефіцієнта Зеебека для плівок p-типу має максимум, а потім знижується через вплив власних носіїв, що характерно для вузькосмугових напівпровідників.

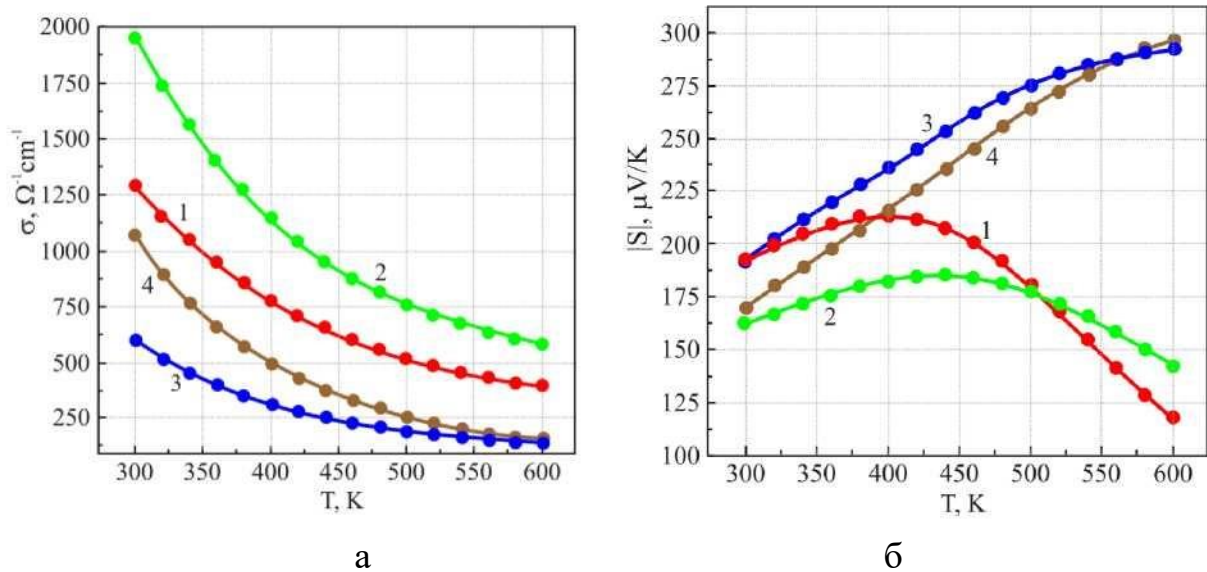


Рис. 6.5. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а) та абсолютного значення коефіцієнта Зеебека S (б) для термоелектричних плівок: 1 - p-тип $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te} + 1,0$ мас. % Te; 2 - p-тип $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te} + 0,5$ мас. % Te; 3 - n-тип $\text{Pb}_{0,9995}\text{In}_{0,0005}\text{Te}$. 4 - n-тип $\text{PbTe}_{0,9996}\text{I}_{0,0004}$.

Електропровідність досліджуваних плівок зменшується в досліджуваному діапазоні температур, що вказує на металевий характер провідності (рис. 6.5, а). Максимальне значення коефіцієнта потужності $S^2\sigma \sim 50$ мкВт/смК² при $T = 300$ К для, а добротність Z плівки з $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te} + 0,5$ мас. % Te досягла значення $Z \sim 3,0 \times 10^{-3}$ К⁻¹ при 300 К, що практично дорівнює значенню для масивних зразків аналогічного хімічного складу [345, 346].

Технологія виготовлення гнучкого плівкового термодетектора включає наступні етапи:

1. Напилення через маску плівки p-віток $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ товщиною ~ 3 мкм з

обох боків поліамідної підкладки товщиною 5-10 мкм.

2. Напилення через маску плівки n-віток $PbTe_{0,9996}I_{0,0004}$ товщиною ~ 3 мкм з обох боків поліамідної підкладки.

3. Виготовлення перфораційних отворів між p- і n-типами віток. Розмір надрізу $\sim 0,2$ мм, а відстань між надрізами ~ 1 мм.

4. Виготовлення електричного з'єднання між ніжками p- і n-типу за допомогою металевих шарів Cr товщиною 0,1 мкм і Au або Ag товщиною 1 мкм) на обох сторони поліамідної підкладки та всередині перфораційних надрізів.

5. Виготовлення тонкого захисного покриття товщиною $\sim 0,5$ мкм з обох боків плазмохімічним методом полімеризації циклогексану.

6. Гнучка поліамідна підкладка згинається вздовж перфорації для створення компактної конструкції плівкового термодетектора.

Плівковий термодетектор складається з трьох елементів: тонкого поглинача, сенсорного термоелектричного елемента і масивного охолоджувального тіла для розсіювання тепла (рис. 6.6). Завдяки термоелектричному ефекту різниця температур викликає електричну напругу, яка прямо пропорційна потужності вхідного випромінювання.

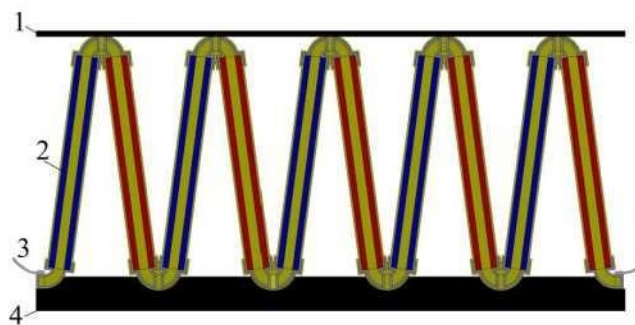


Рис. 6.6. Схематичний вигляд плівкового термоелектричного детектора: 1- абсорбційний шар, 2- сенсорний термоелектричний елемент на гнучкій (поліамідній) підкладці, 3 - електричні контакти, 4 - тепловідвід.

Чутливість і час відклику суттєво залежать від геометричних розмірів термоелектричного детектора, особливо від товщини плівки та висоти вітки (рис. 6.7). Чутливість дорівнює відношенню середнього квадрата значення

напруги вихідного сигналу V , виміряного на основній частоті ω (якщо падаюче випромінювання модулюється частотою) до потужності падаючого випромінювання.

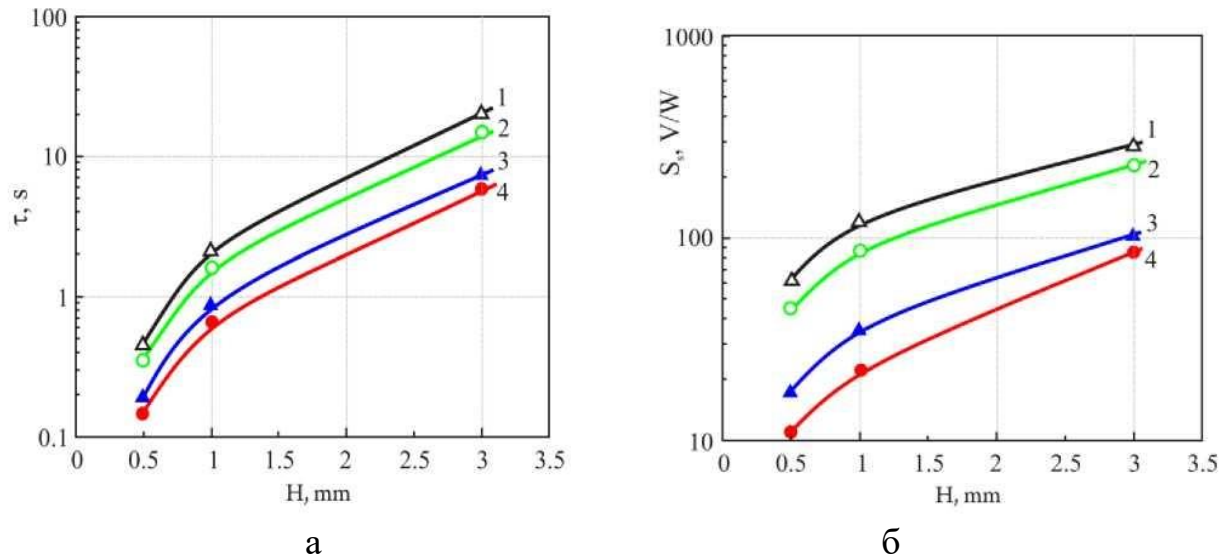


Рис. 6.7. Залежність часу наростання термодетектора τ (а) та чутливості S_s (б) від висоти термоелектричної вітки H . 1- товщина плівки $d = 0,1$ мкм; 2 - $d = 1$ мкм; 3 - $d = 5$ мкм; 4 - $d = 10$ мкм.

Характеристики часу відклику та чутливості термодетектора для оптимальної конструкції термодетектора з максимальною товщиною плівки і мінімальною висотою знаходяться на рівні кращих термоелектричних детекторів. Також як бачимо з рис. 6.7. змінюючи товщину плівки та довжину вітки можна отримувати давачі з потрібними параметрами під конкретну задачу.

6.3. Інфрачервоний сенсор на $\text{PbTe}:\text{In}$ p-n переході з твердотільним термоелектричним охолоджувачем

6.3.1. Інфрачервоний сенсор на $\text{PbTe}:\text{In}$ p-n переході

Фотодіоди на основі сполук InSb є традиційними напівпровідниковими сенсорами в середньому діапазоні інфрачервоних променів через їх заборонену енергетичну зону близьку до 200 меВ при робочій температурі $T = 77$ К (охолоджується рідким азотом) і продемонстрували питому детектуючу

здатність D^* близько 10^{11} смГц^{1/2}/Вт [347, 348]. З іншого боку, напівпровідникова сполука PbTe, яка має практично порівняне значення $E_g = 210$ меВ ($T = 77$ К), також використовується для виготовлення ІЧ-сенсорів [258]. Перевагою PbTe порівняно з InSb є збільшення його енергетичної зони зі зростанням робочих температур. Так, можливе використання PbTe фотодіодів до температури охолодження 180 К [349]. Таким чином, практично вперше з'явилася можливість охолоджувати ці датчики за допомогою твердотільних охолоджувачів на основі багатоступеневих термоелектричних модулів. Інфрачервоні фотодіодні давачі можуть бути, як на основі бар'єру Шоттки [350], так і на рп-переході. Фотодіоди PbTe зазвичай виготовляються з шарів, вирощених на підкладках ВаF₂ [351] або на підкладках Si з використанням фторидних буферних шарів [352, 353].

Монокристали напівпровідника PbTe вирощено методом Чохральського. Синтезований PbTe завантажували в кварцовий тигель, який нагрівали в печі до 1200 °С. Затравковий кристал PbTe з орієнтацією <100> використовувався для витягування кристала з розплаву. Температурний градієнт при кристалізації становив 25 К/см, а швидкість витягування кристала становила 10 мм/год. Кристал і тигель оберталися в протилежних напрямках з кутовою швидкістю 1 с⁻¹ [354, 355]. Вимірювання ефекту Холла проводили на розробленій установці описаній в розділі 2 в постійному магнітному полі $B = 2$ Тл з точністю 5%.

Для формування рп-переходу одну грань монокристала PbTe р-типу полірували, а потім електрохімічно вирощували оксидний шар [356]. Потім проводилась дифузія легуючої домішки In з газової фази In₄Te₃ у кристал PbTe [35]. У цьому процесі кристал PbTe поміщали в кварцову ампулу, відкачували до залишкового тиску 10^{-4} Па, а потім нагрівали в печі до 500 °С. Час дифузії становив 10 год. Поверхневу концентрацію індію визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. В результаті були отримані рп-діоди з відповідною концентрацією дірок і електронів близько 10^{18} см⁻³ ($T = 77$ К). [35].

Схематичний вигляд детектора представлений на рис. 6.8. Вольт-фарадні характеристика рп-переходів PbTe, легованих In, вимірювалася в діапазоні

температур 80-150 К. Ємність вимірювали на змінному струмі 10 або 30 мВ, якій прикладався разом із постійною напругою [353]. Лінійність залежність вольт-фарадних кривих добре узгоджується зі стандартною теорією лінійно градуйованого рп-переходу [357] (рис. 6.9).

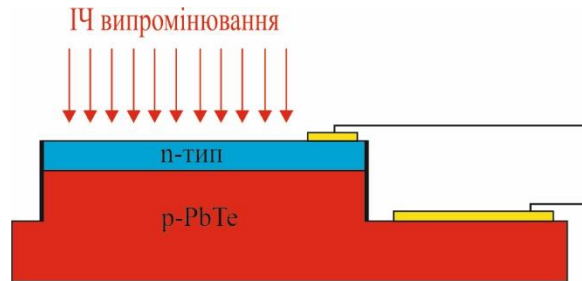


Рис. 6.8. Схематичний вигляд рп-фотодіода РЬТе, легованого Іп.

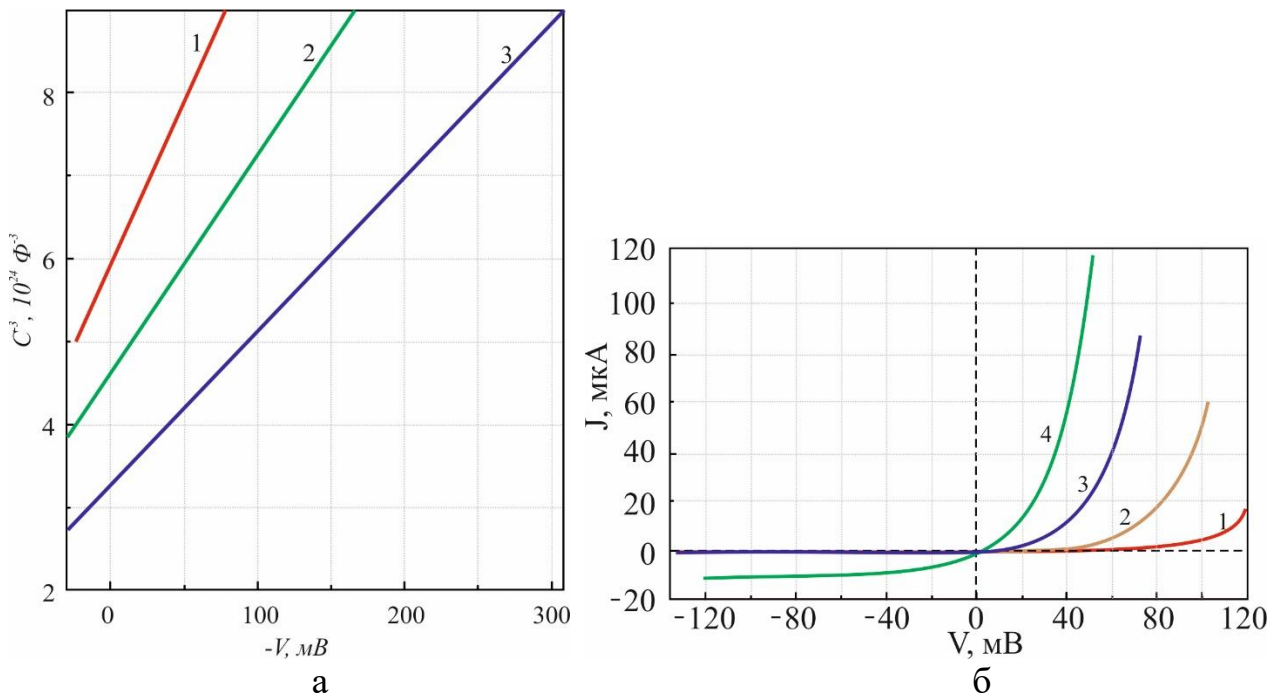


Рис. 6.9. Вольт-фарадні (а) та вольт-амперні (б) характеристики рп-переходу РЬТе при різних температурах: 1 – 80 К; 2 – 100 К; 3–120 К; 4–150 К.

Експериментальні вольт-амперні характеристики рп-структури РЬТе представлені на рисунку 6.9. Ці криві були апроксимовані рівнянням Шоклі [357]:

$$I = I_0 \left[e^{\frac{eV}{nkT}} - 1 \right],$$

де I_0 – струм насичення, а n – коефіцієнт ідеальності. Таким чином, коефіцієнт ідеальності був оцінений рівним 1,7, 1,6, 1,7 і 1,8 при температурах 80 К, 100 К, 120 К і 150 К відповідно [35]. Варто зауважити, що, незважаючи на зростання E_g з підвищенням температури, як зворотний струм, так і пряма напруга включення рп-діодів РbТе залежать від температури так само, як і для діодів класичних напівпровідників, таких як Si, Ge або GaAs.

Детектуючу здатність рп-переходу РbТе, легованого In, вимірювали при 150 К в інфрачервоному діапазоні за методикою [350]. Випромінювання від джерела чорного тіла ($T = 1000$ К), механічно модульоване на частоті 1000 Гц, направлялося на детектор через вікно ВаF₂ у азотному кріостаті. Інтенсивність випромінювання становила $I_R = 10^{-3}$ Вт/см², а середньоквадратичний сигнал напруги V_{rms} вимірювали за допомогою синхронізованого підсилювача (диференційний попередній підсилювач Tektonix ADA400A, Китай) із смугою пропускання $\Delta f = 10$ Гц. Фоновий шум детектора V_n був вимірюється при 300 К і полі зору, що дорівнює 25°. Інтегральну детективність D^* розраховували як [350]

$$D^* = \left(\frac{1}{I_R}\right) \sqrt{\frac{\Delta f}{A} \frac{V_{rms}}{V_n}}$$

де $A = 1 \times 1$ мм² – активна площа детектора.

Значення $D^* \sim 10^{10}$ см Гц^{1/2}/Вт було отримано для фотодіода РbТе при 150 К. Спектральний відгук вимірювали в тій самій установці шляхом розміщення ґратчастого монохроматора між джерелом інфрачервоного випромінювання та детектором РbТе. На рис. 6.10 представлена спектральна характеристика відгуку рп-переходу РbТе, легованого In, при $T = 150$ К. Гранична довжина хвилі 4,2 nm відповідає енергетичній щілині РbТе E_g при $T = 150$ К.

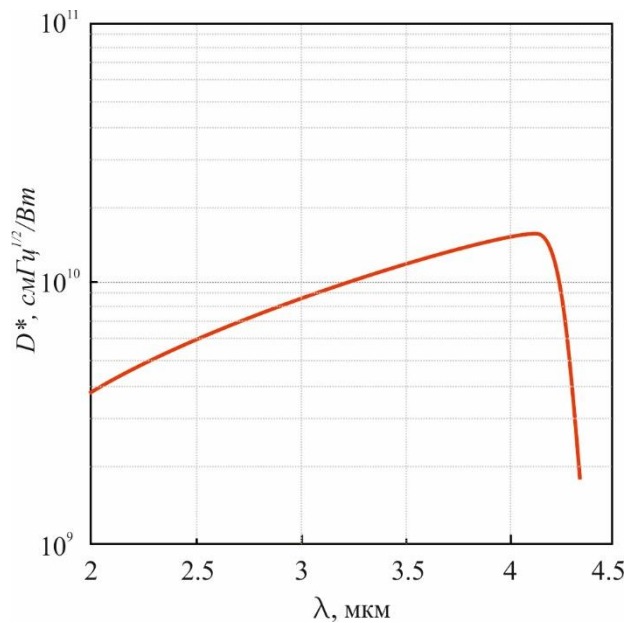
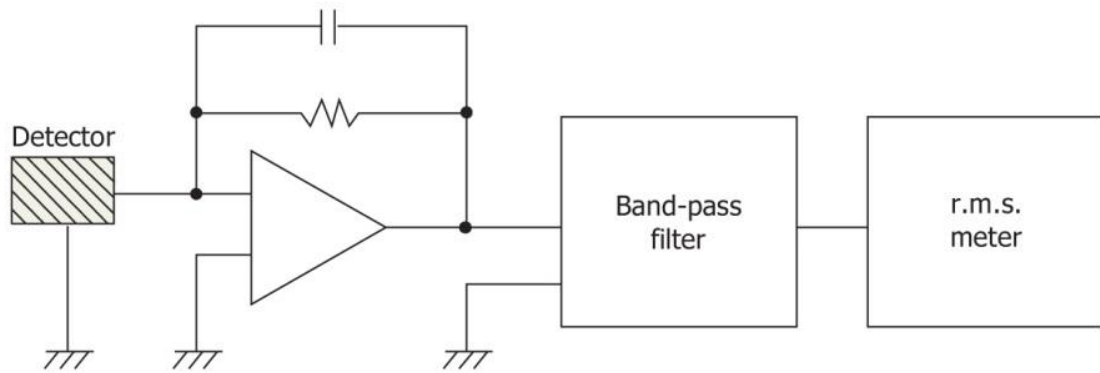


Рис. 6.10. Спектральний відгук легованого InPbTe pn переходу при $T = 150$ К.

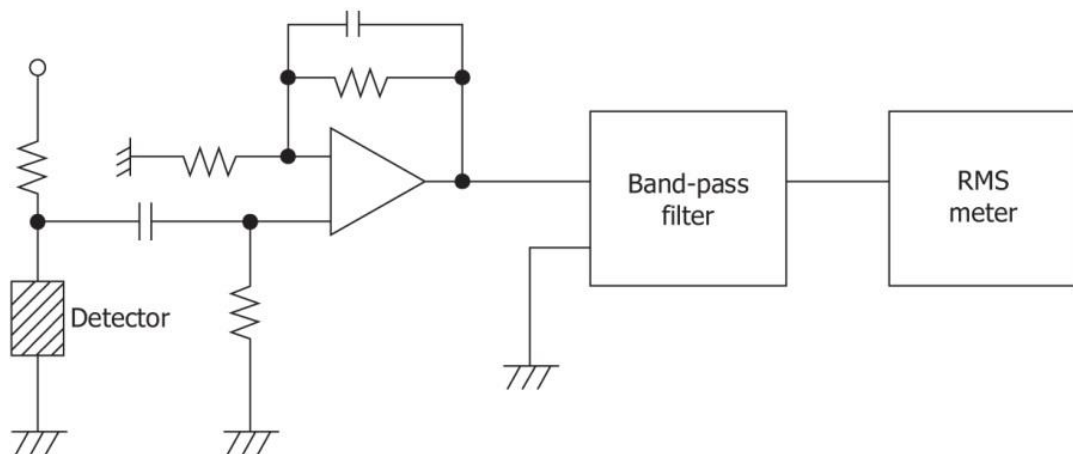
Вимірювання вольтамперної та вольтамперної характеристик датчика проводили в діапазоні температур від 80 К до 150 К. Щільність струму насичення J становила $\sim 10^{-5}$ А/см² при $T = 90$ К, а при $T = 150$ К – становила $\sim 10^{-1}$ А/см².

Оцінені параметри ПЧ-сенсора демонструють його високу ефективність фотодетектування: $J_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ А/см² і $D = 10^{10}$ см Гц^{1/2}/Вт при температурі $T = 150$ К і довжині хвилі $\lambda = 4,2$ мкм. Перевагою нового діода є його успішна робота при температурах, вищих за криогенні, тобто понад 120 К, що відкриває перспективу його застосування з охолодженням твердотільним термоелектричним холодильником.

Підсилювач IR сенсора можливо проектувати по декількох варіантах включення. При фотоелектричному ввімкненні найчастіше використовується схема представлена на рис. 6.11. За своєю суттю ця схема є лінійним перетворювачем струму в напругу. Операційний підсилювач за допомогою зворотного зв'язку перетворює струм діода в вихідну напругу. Таким чином, в цій схемі фотодіод працює при нульовій напрузі на його виводах, що дозволяє запобігти заряд конденсатора і поліпшити лінійність перетворювача. Для підвищення стабільності схеми в ланцюг зворотного зв'язку паралельно резистору ставлять компенсаційний конденсатор.



а



б

Рис. 6.11. Схема підсилювача сигналу ІЧ сенсора у фотопровідному (діодному) ввімкненні (а) та у фотоелектричному ввімкненні (б).

При роботі фотодіода в фотопровідному режимі на нього подається зворотна напруга зсуву. Це веде до розширення збідненої зони, зниження ємності переходу, скорочення часу наростання сигналу і формування лінійної залежності фотоструму від інтенсивності випромінювання в широкому діапазоні вимірюваних значень. Верхня межа смуги пропускання фотодіода в фотопровідному режимі досягає сотень мегагерц, що супроводжується збільшенням відношення сигнал/шум.

6.3.2 Твердотільний кріогенний охолоджувачів на основі багатоступеневих термоелектричних модулів

Сучасні датчики середнього інфрачервоного (ІЧ) діапазону та лазери середнього ІЧ-діапазону на основі вузькосмугових напівпровідників (тобто РbТе) потребують робочих температур 150-180 К [358]. Наявні на ринку твердотільні охолоджувачі на основі багатоступеневих термоелектричних модулів прийнятні лише для потреб охолодження в діапазоні температур 300-200 К. Є потреба в розробці твердотільного охолоджувача, який може забезпечити стабільну та безперервну роботу ІЧ-пристрої.

Очевидно, що робочі температури, необхідні для ІЧ-сенсорів, не можуть бути досягнуті з одноступінчастим термоелектричним модулем. Досягти таких наднизьких температур можна лише за допомогою конструкції багатоступінчастого термоелектричного модуля [359, 360].

При побудові багатокаскадних модулів застосовують різні термоелектричні матеріали, щоб отримати максимальну термоелектричну добротність в кожному діапазоні робочих температур [361].

На рис. 6.12 наведено конструкцію двокаскадного низькотемпературного термоелектричного модуля. Через велику різницю теплового розширення р- і n-гілок жорстка конструкція охолоджувача призводила до руйнування пристрою. Великі механічні напруги n-гілок були усунені шляхом їх гнучкого з'єднання з р-вітками.

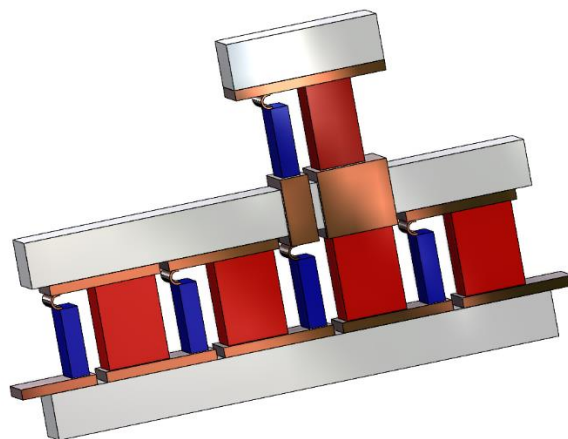


Рис. 6.12. Конструкція кріогенного термоелектричного модуля.

Ніжки термоелектричних пар мають різну довжину та поперечний переріз, які були оптимізовані для досягнення максимальної добротності Z термоелектричних пар при робочих температурах кожного ступеня. Ніжки обох типів провідності жорстко припаяні до гарячої сторони кожного ступеня модуля. Холодна сторона віток р-типу також жорстко припаяна, але ніжки n-типу з'єднані зі основою через механічний демпфер, виготовлений у вигляді гнучкої стрічки з відпаленої міді.

Перша ступінь кріогенного термоелемента складалася з 4 термопар. Розміри віток в мм: n-вітки 0,7 x 4 x 2,7, р-вітки 2,4 x 1,4 x 3,3. Другий каскад складався з однієї термопари з розмірами віток в мм: n-вітка 0,7 x 1,4 x 2,7, р-вітка 1,8x1,4x3,3 мм. Максимальний струм 2 А, максимальна споживана потужність 1,3 Вт. При такій конфігурації максимальна різниця температур $\Delta T = 45-50$ К і максимальна охолоджуюча потужність $Q_c = 85-100$ мВт. У вакуумі цієї потужності достатньо для швидкого охолодження тонкоплівкового зразка площею 50 мм².

У якості матеріалів віток кріогенного охолоджувача вибрано високоефективні матеріали на основі досліджених у попередніх розділах термоелектричних матеріалів.

Для побудова ультранизькотемпературного термоелектричного модуля використовували два типи термоелектричних матеріалів, які при дослідженнях показують найбільше перспективні властивості при температурах $< 150-200$ К. Високоефективними термоелектричними матеріалами, у діапазоні температур $T \leq 150-200$ К, є матеріали на основі твердих розчинів n-Bi-Sb з вмістом Sb 7–15 ат. % отримані методом екструзії. Після підготовки вирощені злитки додатково відпалювали в атмосфері інертного газу під тиском 140–150 кПа і температурі $T_t = 523$ К протягом 100 год. Екструзія була виконується в стисненому рідкому середовищі з тиском робочого тіла від 600 до 800 МПа температура екструзії $T = 300$ К. Дані матеріали характеризуються безрозмірною термоелектричною добротність близько 0,95. У якості матеріалу р-типу досліджували сполуки $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$. Температурні залежності термоелектричних властивостей наведено

на рис. 6.13. Коефіцієнт Зеебека зразків зростає у всьому досліджуваному діапазоні температур 100-300 К. Зразок $p\text{-Bi}_{0,57}\text{Sb}_{1,43}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$ показує високе значення параметра Z $Z > 2,5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в діапазоні температур 140-180 К, що робить цей матеріал перспективним для застосувань при наднизьких температурах для виготовлення р-віток криоенного модуля.

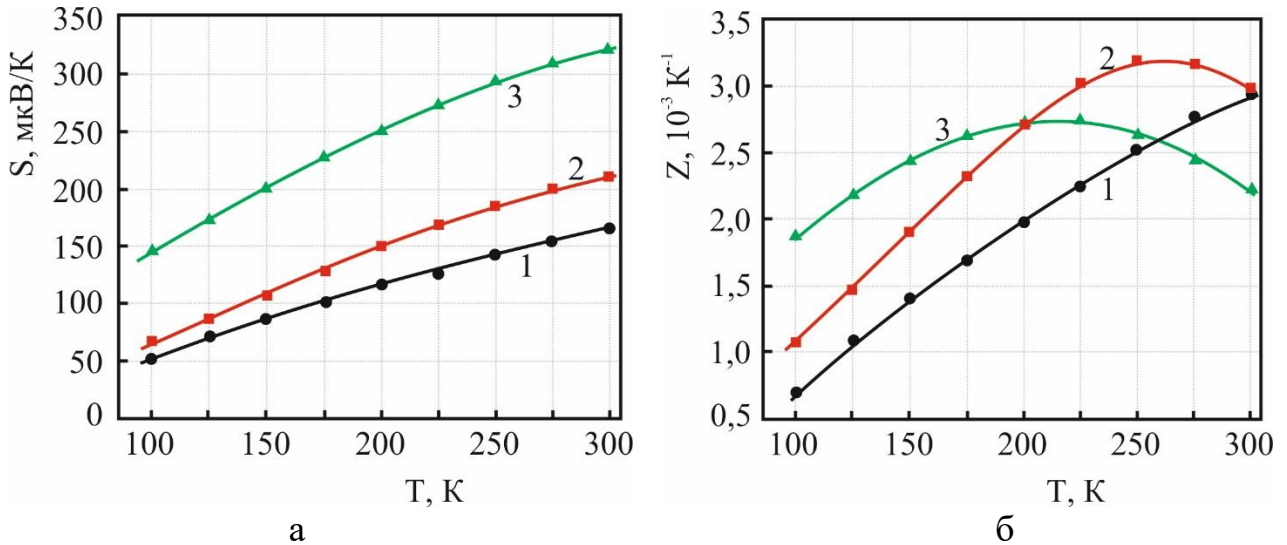


Рис. 6.13. Температурна залежність коефіцієнта Зеебека (а) та термоелектричної добротності (б) як функції температури для зразків р-типу: 1 – $\text{Bi}_{0,3}\text{Sb}_{1,7}\text{Te}_3$; 2 – $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_3$; 3 – $\text{Bi}_{0,57}\text{Sb}_{1,43}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$.

Друга ступінь це звичайний чотири каскадний термоелемент на основі Bi_2Te_3 якій забезпечує температуру 200 К. Максимальний струм $I=6$ А, $U=11.8 - 14.2$ В, максимальна споживана потужність $P=90$ Вт (рис. 6.14).

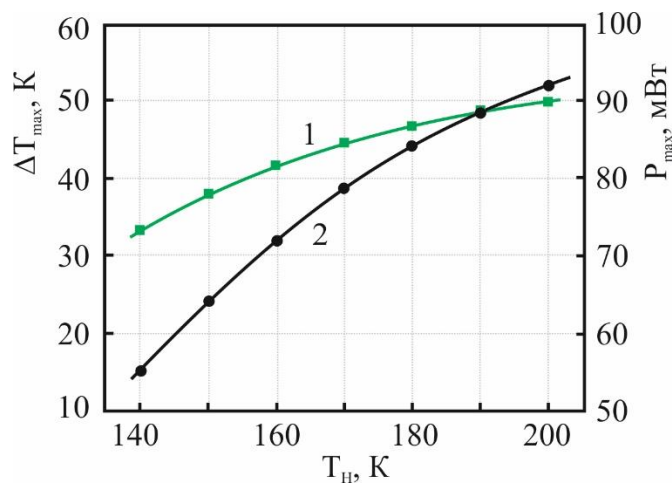


Рис. 6.14. Максимальна різниця температур (1) і максимальна потужність охолодження (2) як функція гарячої температури для наднизькотемпературного двоступеневого термоелектричного модуля.

В цілому конструкція криогенного охолоджувача схематично представлена на рис. 6.15.

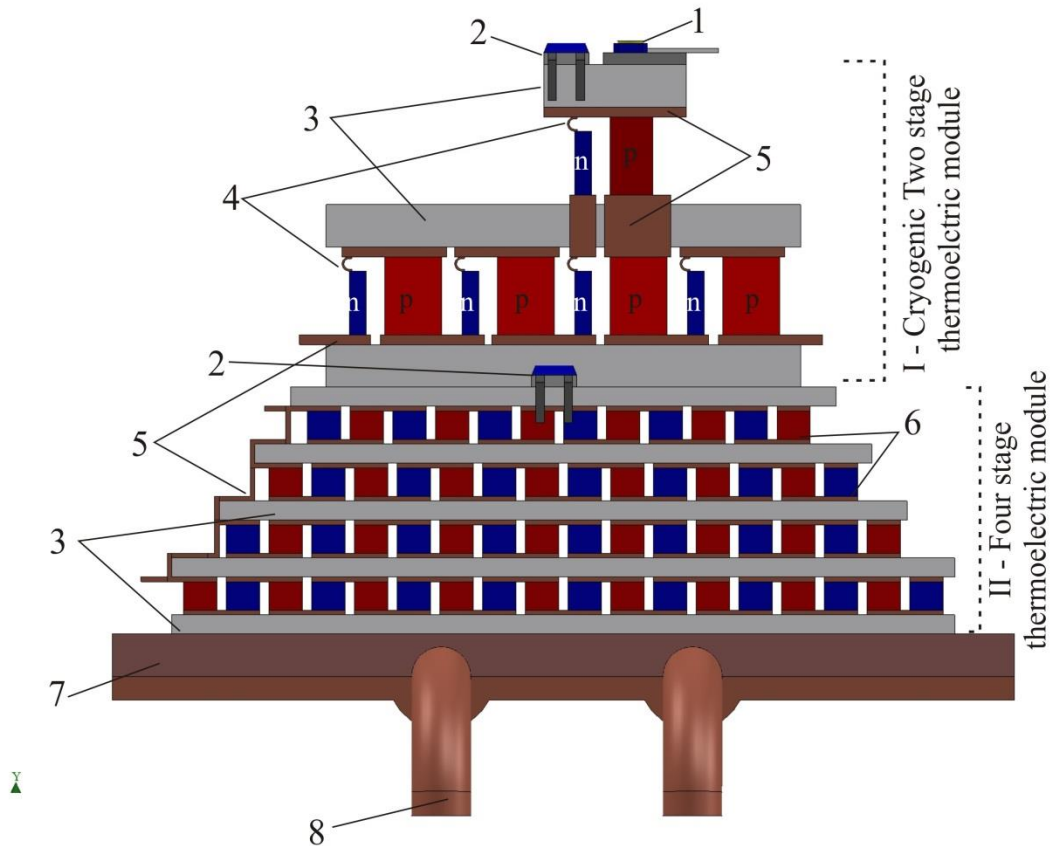


Рис. 6.15. Криогенний термоелектричний охолоджувач. 1- охолоджуваний сенсор, 2 – платинові терморезистори РТ1000, 3 – BeO_2 кераміка, 4 – стрічка із мідної фольги, 5 – мідні комутуючі шини, 6 – р-п вітки багатокаскадного термоелемента, 7 – радіатор, 8 – трубки водяного охолодження або теплові трубки.

Відведення тепла оптимально здійснювати водяним охолодженням, що дасть можливість максимально стабілізувати температуру гарячої сторони і досягти максимальної різниці температур. При використанні таких охолоджувачів в автономному режимі можна відводити тепло за допомогою теплових трубок на повітряний охолоджувач достатньої потужності.

При проектуванні системи керування розробленим охолоджувачем довелося враховувати ряд обмежень які накладає використання багатокаскадного термоелектричного перетворювача. Не допускається

безпосереднє використання широтно-імпульсної модуляції для керування потужністю термоелемента, тому що ударні навантаження значно скорочують термін експлуатації термоелектричного охолоджувача. Дискретна реалізація регулятора для забезпечення потрібної точності потребує використання АЦП з високою роздільною здатністю. Також при проектуванні декількох каскадів, мають місце взаємозв'язок, так як ефективність термоелектричного елемента залежить не тільки від підведеної потужності, а й від температури гарячої сторони і ефективності відведення тепла від неї. Тут паралельно відбуваються два процеси перенесення тепла від холодної сторони до гарячої за рахунок ефекту Пельтьє та зворотне перенесення тепла від гарячої сторони до холодної шляхом теплопровідності через самі р- і n-вітки термоелемента. Що при неконтрольованому збільшенні потужності коли тепло від гарячої сторони не встигає ефективно відводиться призводить до ефекту збільшення температури холодної сторони, що при класичному ПІД алгоритмі призведе до подальшого збільшення потужності. Тому необхідно передбачити додатковий зворотний зв'язок і алгоритм корекції роботи системи з урахуванням температури стику першої та другої ступенів охолоджувача.

Однією із важливих переваг теплових систем на основі термоелектричних перетворювачів є відсутність обмеження нульової потужності охолодження (нагрівання), тобто якщо ПІД регулятор вимагає подати на об'єкт негативний вплив, контролер повинен мати можливість змінити полярність струму термоелемента і перекачування тепла відбувається в зворотному напрямку. Така реалізація значно підвищує швидкість і точність регулювання.

Для регулювання температури було використано ПІД алгоритм схематично показаний на рис. 6.16. якій забезпечує компенсація ефекту інтегрального насичення за допомогою алгоритмічної заборони інтегрування при насиченні, а також враховує температуру гарячого спаю.

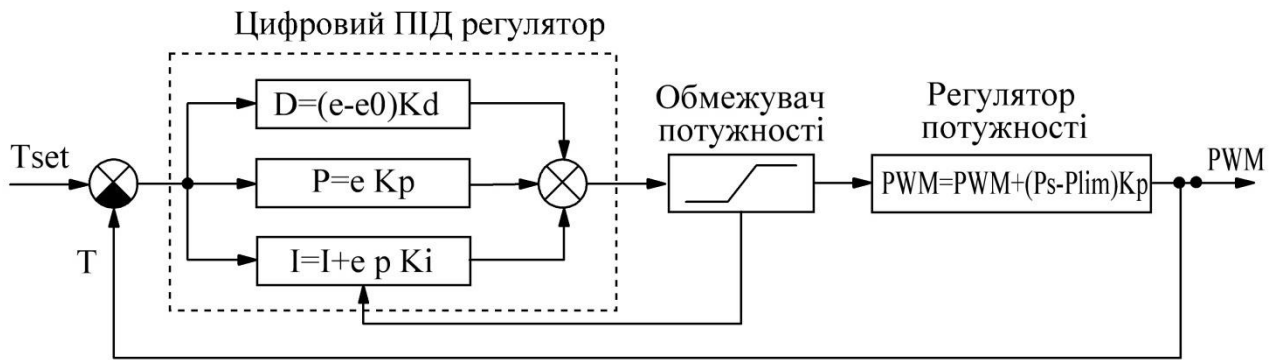


Рис. 6.16. Схема роботи цифрового ПІД регулятора температури на термоелементі.

З огляду на зазначені особливості була розроблена структурна схему системи керування кріогенним термоелектричним охолоджувачем для підтримання температури зразка в діапазоні 150-350 К яка схематично показана на рис. 6.17.

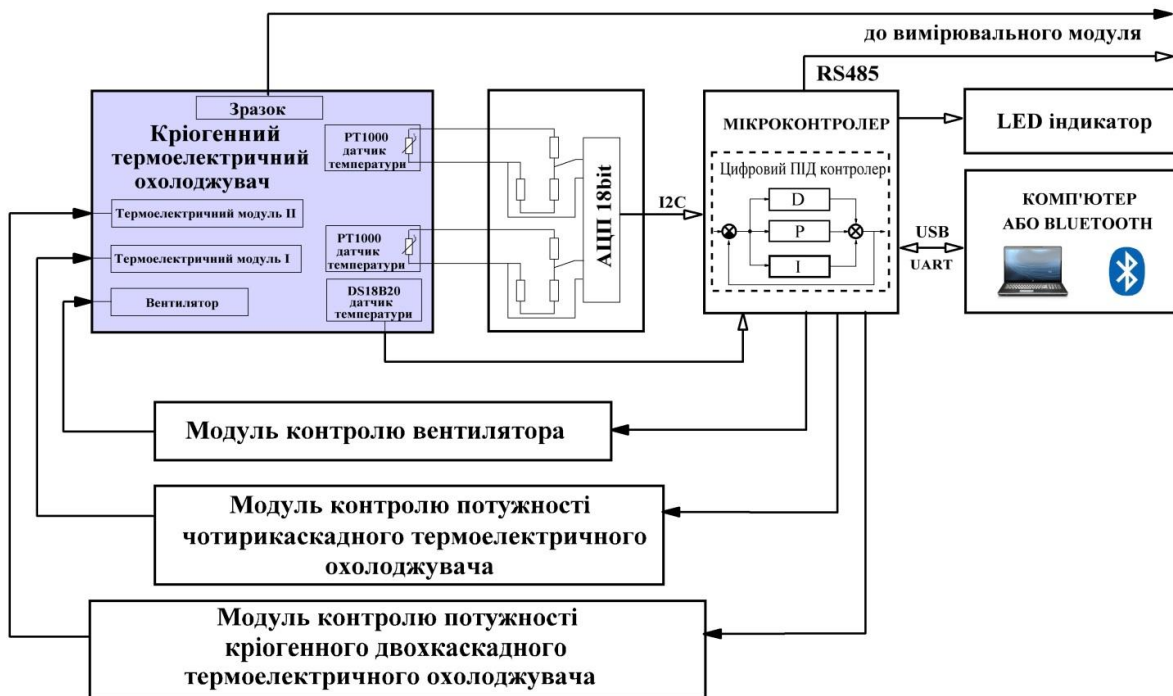


Рис. 6.17. Структурна схема системи керування кріогенним термоелектричним охолоджувачем.

Модуль плавного управління потужністю чотири каскадного термоелектричного охолоджувача реалізований за схемотехнікою DC-DC

перетворювача напруги. Мікроконтролер за допомогою широтно-імпульсної модуляції сигналу через транзистор і силовий дросель дає можливість плавно змінювати напругу на термоелектричному елементі в діапазоні практично від нуля до величини напруги живлення. Напругу через дільник і струм через шунт вимірюються внутрішнім АЦП контролер, таким чином реалізуючи зворотний зв'язок. Така реалізація забезпечує широку діапазон напруг і високій ККД перетворювача, це дає можливість в сталому режимі подавати на термоелемент невелику потужність з мінімальними втратами енергії на силових елементах схеми, по-друге забезпечує безударний режим роботи термоелемента для максимального його терміну експлуатації.

Модуль плавного управління потужністю двоступінчатим кріогенним модулем реалізований за схемою стабілізатора струму на операційному підсилювачі і польовому транзисторі, що дає можливість плавно змінювати потужність.

Температури холодного спаю і інтерфейсу між першою та другою стадією контролюється прецизійними платиновими терморезисторами за мостовою схемою. Дана система має інтерфейс RS-485 для зв'язку з центральним модулем вимірювального комплексу для дослідження термоелектричних і фотоелектричних властивостей напівпровідників і забезпечує точність підтримання температури 0,02 К.

Також кріогенний термоелектричний охолоджувач має практичне застосування для охолодження детекторів інфрачервоного випромінювання для довжини хвилі 4,2 мкм на основі легованого РbТе якій працює при температурі 150-180 К і може замінити комерційні ІЧ-детектори на основі InSb які потребують охолодження рідким азотом до температури 80 К.

6.4. Розробка прецизійного термоелектричного термостата

Термоелектричні теплові насоси мають ряд важливих переваг для розробки на їх основі компактних прецизійних термостатів, зокрема для наукових досліджень. Один із варіантів такого термостата розроблено для

наукових досліджень. Також актуальними є застосування їх в мініатюрних холодильниках з високим часом автономності для біомедичних застосувань, випромінювачах у вигляді моделі абсолютно чорного тіла для калібрування тепловізорів та пірометрів.

Основними перевагами систем на основі твердотільних термоелектричних перетворювачів енергії є їх компактний розмір, висока надійність та тривалий термін неперервної експлуатації без сервісного обслуговування. Також слід відзначити малу інертність і можливість досить швидко перемикатися між режимом виділення та поглинання тепла.

Термоелектричні елементи зібрані за класичною схемою і містять 254 елементи висотою 2 мм, та розмірами 1,5 x 1,5 мм. Застосування розробленого високоефективного термоелектричного матеріалу на основі n- $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_3$ та p-типу $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ дало можливість розширити робочий діапазон температур до 260 – 500 К у порівнянні з промисловими елементами на основі Bi_2Te_3 . Безрозмірна термоелектрична добротність даних матеріалів в діапазоні температур 260 – 500 К складає не менше $\sim 0,8$ і демонструє максимум 1,1 при 380-400 К (рис. 6.1, г).

Розроблена вище система керування кріогенним охолоджувачем з незначними змінами адаптована для керування системи термостабілізації прецизійного термоелектричного термостата. Так як, в прецизійних системах виникає необхідність підтримувати задану температуру з точністю до 0,01 °C, то важливими факторами є: форма відгуку на зовнішні збурення, зокрема величина перерегулювання, а також час встановлення заданої температури. Також важливими є форма відгуку на шуми вимірювань та їх мінімізація, а у випадку автономних застосувань і мінімальне споживання в режимі підтримання заданої температури. З іншого боку використання твердотільних термоелектричних перетворювачів накладає ряд обмежень, зокрема, невеликій динамічний діапазон змін в системі та необхідність плавного безударного перемикання режимів регулювання. Так, наприклад, не рекомендується на пряму використовувати широтно-імпульсну модуляцію управління потужністю термоелемента так як

ударні навантаження які при цьому виникають значно скорочують термін експлуатації термоелемента. А дискретна реалізація ПІД регулятора, для забезпечення потрібної точності, потребує використання аналого-цифрового перетворювача з високою роздільною здатністю. Оскільки, ефективність термоелемента залежить не тільки від підведеної електричної потужності, а і від температури протилежного спаю, а отже і ефективності відведення тепла від нього, необхідно передбачити додатковий зворотній зв'язок та алгоритм корекції роботи системи з урахуванням температури протилежного спаю термоелектричного елемента.

Важливою перевагою теплових систем побудованих на основі термоелектричних перетворювачів енергії є відсутність обмеження нульової потужністю охолодження (нагріву), тобто якщо ПІД алгоритм вимагає подати на об'єкт від'ємний вплив, контролер відповідно змінює полярність термоелемента і перекачування тепла відбувається в зворотному напрямку. Практична реалізація такого алгоритму значно підвищує точність та швидкість регулювання [362].

Ураховуючи зазначені особливості розроблено структурну схему системи керування прецизійним термоелектричним термостатом (рис. 6.18).

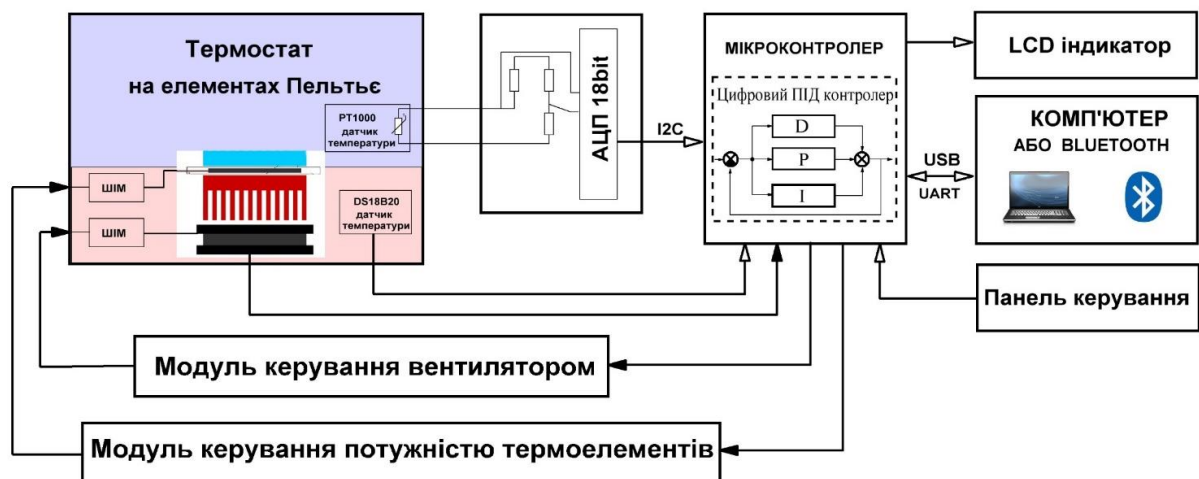


Рис. 6.18. Структурна схема системи керування прецизійним термоелектричним термостатом.

Оскільки цифровий регулятор опрацьовує дискретні значення температури то на точність регулювання сильно впливає роздільна здатність вимірювання температури. Тому, для забезпечення високої точності як давач температури застосовано прецизійний платиновий терморезистор RT1000 увімкнений в мостову схему (рис. 6.19), а інші плечі вимірювального моста побудовані на термостабільних високоточних резисторах. Вимірювальний міст живиться від інтегрального прецизійного джерела опорної напруги. Отримана напруга розбалансу потенціометричного моста подається на диференціальний вхід 18 розрядного АЦП, якій має вбудований програмнокерований підсилювач вхідного сигналу. При правильно підібраних компонентах отримаємо дискретність вимірювання температури не менше $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

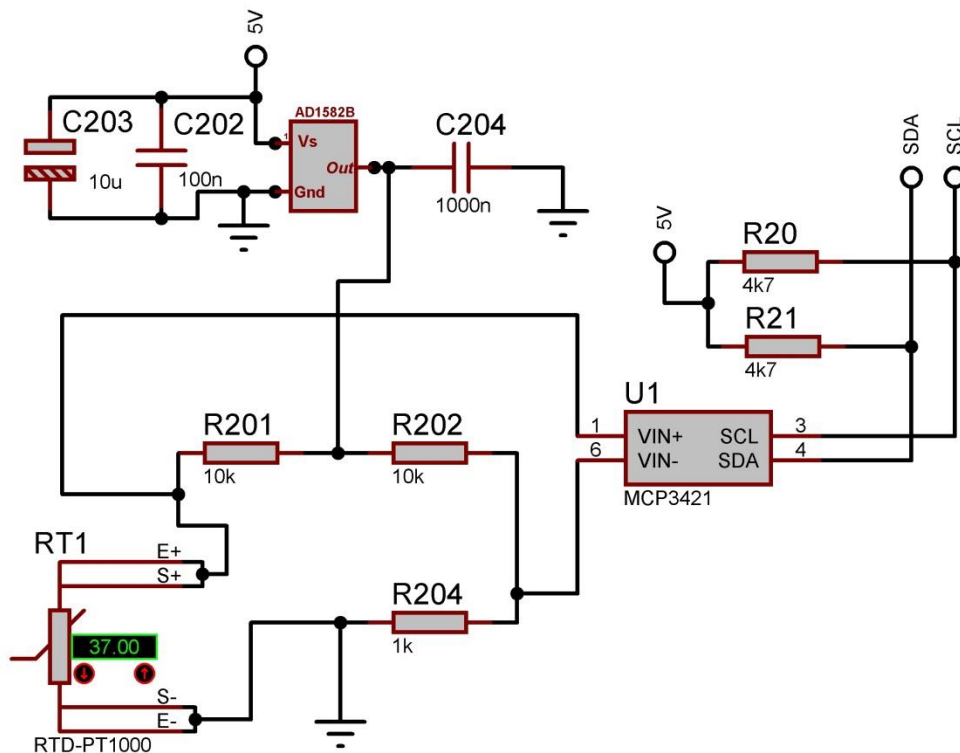


Рис. 6.19. Принципова схема вимірювання температури.

Модуль плавного безударного керування потужністю термоелектричного модуля реалізовано за схемотехнікою DC-DC перетворювача напруги. Керуючий мікроконтролер за допомогою широтно-імпульсно модульованого сигналу через силовий транзистор і дросель може плавно змінювати напругу на термоелементі

в широкому діапазоні практично від нуля до напруги живлення. За допомогою АЦП контролер вимірює величину напруги і через шунт силу струм, таким чином реалізовано зворотній зв'язок по потужності. Зміна режимів роботи охолодження-нагрів термоелектричного елемента реалізовано по класичній схемі Н-моста на опторозв'язаних збірках TLP5752. Така реалізація не тільки забезпечує широкий діапазон вхідних напруг та високій ККД перетворювача, якій дає можливість в усталеному режимі роботи подавати на термоелемент невелику потужність (3-7 Вт) з невеликими втратами енергії на силових елементах схеми, а і забезпечує плавний безударний режим роботи термоелектричного елемента для максимального його терміну експлуатації.

Розроблена система керування показала високу точність підтримання температури, і на їх основі було спроектовано прецензійний термостат для наукових досліджень зразків в діапазоні температур 260 – 350 К , який може тривалий час підтримувати температуру з точністю не гірше 0,02 °С.

Конструкція термоелектричного термостата зображена на рис. 6.20, а загальний вигляд рис. 6.21.

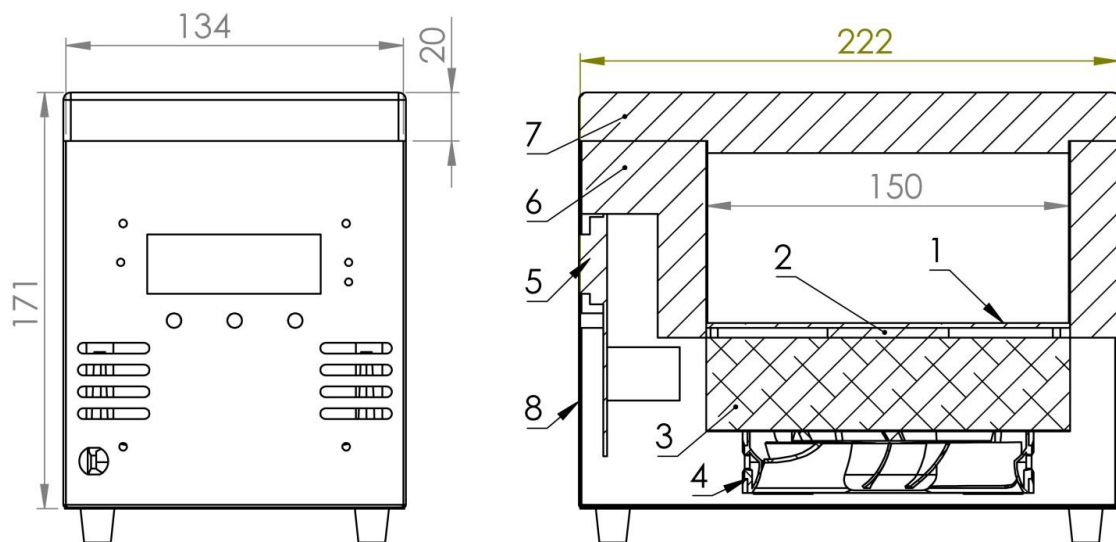


Рис. 6.20. Конструкція термоелектричного термостата. 1 – внутрішня камера (мідь або алюміній), 2 – термоелектричний елемент, 3 – алюмінієвий радіатор, 4 – вентилятор, 5 – плата керування, 6 – термоізоляція , 7 – кришка (пінополістирол), 8 – корпус (нержавіюча сталь).



Рис. 6.21. Загальний вигляд діючого прототипу термоелектричного термостата.

Перевагами такої конструкції є її простота та висока надійність, компактність і портативність. При вазі конструкції 1-1,5 кг корисний об'єм внутрішньої термостатованої камери складає 1,125 л. Точність підтримання температури $\pm 0,02$ °C. Вихід на режим займає близько 10 хвилин, і зображений на рис. 6.22.

Як видно з графіка у усталеному режимі роботи потужність яка споживається термоелементом складає не більше 5 Вт при температурі зовнішнього середовища 25 °C.

При реалізації живлення цифрової частини через понижуючий DC-DC перетворювач напруги та схеми захисту від шумів та викидів бортової мережі автомобіля дана схемотехніка дає можливість спроектувати малогабаритний прецизійний холодильник для біомедичних застосувань, з широким діапазоном вхідних електричних напруг 12-24 В для використання в автотранспорті, з можливістю автономної роботи при живленні від портативного Li-ion акумулятора.

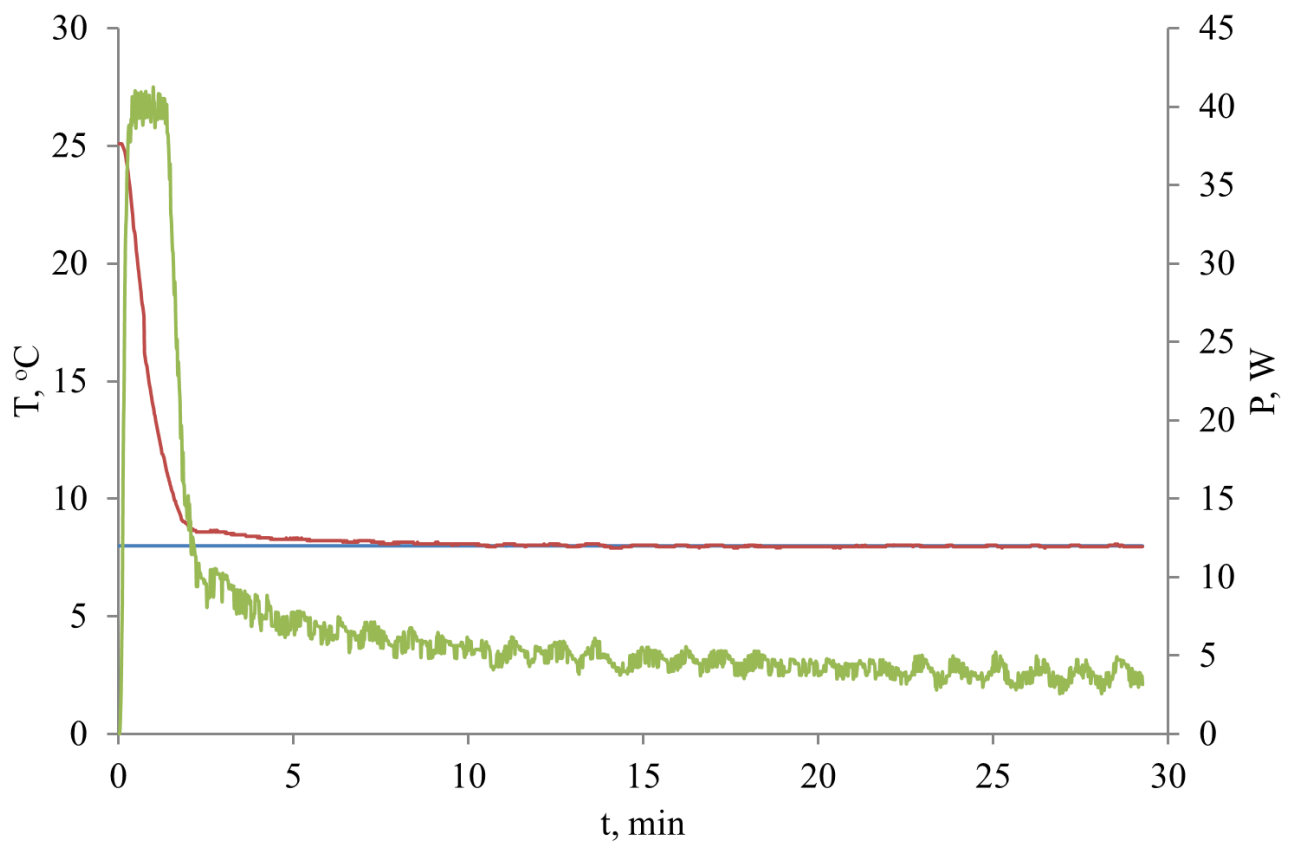


Рис. 6.22. Графік виходу термоелектричного термостата на робочий режим. Задана температура – синя крива, фактична температура в камері – червона крива, потужність термоелемента – зелена крива.

Основним недоліком використання даної конструкції термостата на термоелектричних елементах в якості холодильника є швидке зростання температури в робочій камері при припиненні електроживлення. Це викликано перетіканням тепла, запасеного в радіаторі охолодження гарячої сторони, через термоелементи не залежно від термоізоляції корпусу. Враховуючи цей недолік автономне живлення для роботи таких приладів в багатьох випадках є обов'язковим.

6.5. Принципи побудови гібридних мікросистем для біомедичних застосувань

Швидкій розвиток електроніки та інформаційних технологій спричинив появу нових засобів для клінічних досліджень та створив додаткові можливості для віддаленого моніторингу стану здоров'я пацієнта. Проте, для дослідження

параметрів крові на даний час застосовуються в основному інвазивні методи, які хоч і не значно, але травмують пацієнта, також є не нульова ймовірність інфікування, а процедура отримання результату є досить тривалою. Перевагою інвазивних методів перед неінвазивними є значно вища точність та достовірність результатів. Проте, останнім часом, значна кількість публікацій [363-366] присвячена розробці та впровадженню неінвазивних методів, що дають можливість неперервного моніторингу частоти серцевих скорочень (ЧСС), сатурації крові, рівня глюкози крові людини (РГКЛ) та інших параметрів, що незважаючи на меншу точність, значно перевищують класичні інвазивні методи за ефективністю.

Зокрема, набули широкого поширення неінвазивні методи пульсоксиметрії, такі прилади присутні на ринку, як у вигляді стаціонарних медичних приладів, так портативних приладів неперервного моніторингу сатурації [367]. Фізичні принципи фотометрії розглянуто в роботі [368]. Показана можливість методами фотоплетизмографії (ФПГ) обчислювати співвідношення оксигенованих та неоксигенованих фракцій гемоглобіну в крові. Також робляться активні спроби розширити дані методики на неінвазивний моніторинг рівня гемоглобіну, білірубіну та РГКЛ [369, 370]. Але використання лише однієї довжини хвилі 940 нм не дозволило досягти необхідної точності визначення РГКЛ, оскільки на цій довжині хвилі коефіцієнти поглинання глюкози та води практично однакові.

Використовуються також інші неінвазивні методи, зокрема у роботі [371] показано взаємозв'язок між змінами діелектричної проникності крові, викликаних змінами РГКЛ та змінами резонансної частоти електромагнітного випромінювання, зроблена спроба розробки глюкометра на основі мікрохвильового резонаторного давача, але відзначається недостатню точність методу і необхідність подальших досліджень.

Фотоплетизмографія є одним із найпоширеніших неінвазивних методів, який полягає у реєстрації змін інтенсивності світла. Дані зміни виникають при просвічуванні ділянки тканини, наприклад пальця, мочки вуха [372] завдяки

наповненні дрібних судин кров'ю залежно від фази кардіоциклу. Величина інтенсивності світла, яке пройшло через тканину, пропорційна зміні кровонаповнення тканини при скороченні та розслабленні серцевого м'яза, і визначається розміром судини та об'ємом крові на досліджуваній ділянці (рис. 6.23). Відношення змінної складової АС до постійної DC дає можливість визначити індекс перфузії. Цей індекс залежить від інтенсивності кровотоку в місці виміру, кількості працюючих капілярів і заповнення судин кров'ю. Індекс перфузії має значення від 0,3 % до 20 % та є індивідуальний і змінюється в залежності від фізичного стану пацієнта та місця проведення вимірювання. Дуже низьке значення, менше кількох відсотків, може свідчити, наприклад, про переохолодження пальця, або про наявність хвороб судин та спотворити результати вимірювання.

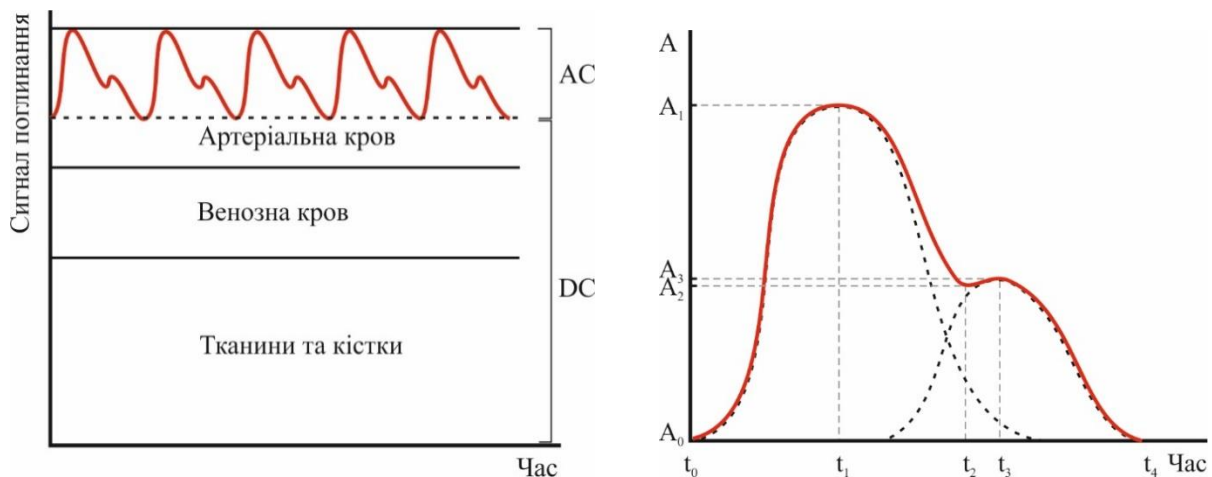


Рис. 6.23. Сигнал з фотодетектора (а) і фотоплетизмограма (б), яка відображає пульсову хвилю.

Фотоплетизмограма (рис. 6.23, б) отримується після підсилення та обробки сигналу фотоприймача і характеризує стан кровотоку у місці розташування давача. Перший пік кривої відповідає фазі найбільшого скорочення серцевих м'язів (анакротичний періоду пульсової хвилі яка утворюється в період систоли). Амплітудне значення на графіку пульсової хвилі відповідає ударному об'єму крові при серцевому скорочення. Другий пік пульсової хвилі (дикротичний

періоду пульсової хвилі) утворюється завдяки тому, що аорта і великі магістральні артерії пружно розтягуються в період систоли, а коли систолічний тиск спадає повертаються в початковий стан, віддаючи при цьому накопичений обсяг крові. Цей пік на кривій відповідає діастолічному періоду серцевого циклу і несе корисну інформацію про тонус судин. Вершина пульсової хвилі A_1 відповідає найбільшому об'єму крові, а її впадина A_0 – мінімальному об'єму крові в досліджуваній ділянці тканини. Амплітудні характеристики ФПГ є відносними, проте їх аналіз в динаміці надає певну інформацію про величину судинної реакції. Часові характеристики пульсової хвилі є абсолютними і надають інформацію про тривалість серцевого циклу, тривалість анакротичної і дикротичної фази пульсової хвилі, час наповнення, який відповідає проміжку часу від початку пульсової хвилі до вершини анакротичної хвилі, часу розслаблення міокарда, ЧСС.

Метод ФПГ став основою для багатьох спектральних методів неінвазивного дослідження крові, зокрема, визначення рівня сатурації, гемоглобіну, глюкози. Спектральні методи базуються на відмінностях поглинаючої здатності певних компонентів крові для різних довжини світлової хвилі.

На рис. 6.24 наведено спектри поглинання різних компонентів крові, з яких

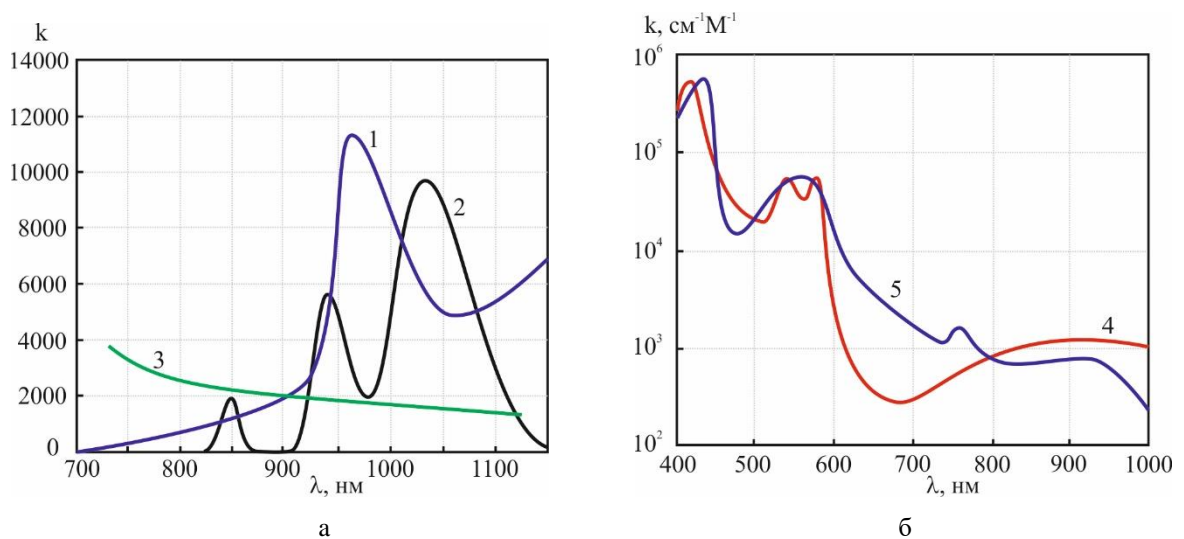


Рис. 6.24. Спектри поглинання: води (1), глюкози (2), меланіну (3) (а), оксигемоглобіну (4), дезоксигемоглобіну (5) (б) [370, 373].

можна визначити оптимальні довжини хвиль поглинання для конкретного аналізованого компоненту крові.

Для підвищення точності визначення сатурації чи інших компонентів крові методом ФПГ виконують нормування сигналів поглинання, для цього визначають постійну складову в моменти діастолі A_{DC} і знаходиться відношення амплітуд змінної A_{AC} та постійної складових A_{DC} :

$$A_n = \ln(A_{AC}/A_{DC}). \quad (6.1)$$

Процедуру нормування виконують для кожної довжини хвилі. Нормована величина поглинання уже не залежить від інтенсивності випромінювання світлодіодів, і визначається лише оптичними властивостями досліджуваної тканини наповненою пульсуючою кров'ю.

Для отримання значень сатурації, рівня гемоглобіну чи глюкози розраховують відношення нормованих величин поглинання світла для двох довжин хвиль:

$$R = A_{n1}/A_{n2}. \quad (6.2)$$

Величина R емпірично пов'язана зі значеннями вимірювальної величини певною калібрувальною залежністю, яку отримують порівнюючи визначені дані з даними лабораторних досліджень.

Основною проблемою, яка досі остаточно не вирішена, є розділення впливу окремих компонентів крові через перекривання спектрів поглинання для різних компонентів, а також значний вплив інших факторів, зокрема, температури тіла, індексу перфузії, умов навколишнього середовища, дрейфу пристрою. Наприклад, концентрація глюкози в крові досить незначна, при її визначенні оптичними методами суттєвий вплив чинять зміни концентрації інших компонентів, таких як, оксигемоглобін, оскільки клінічно значущі зміни РГКЛ викликають дуже малі зміни сигналу фотоплетизмографії. Клінічно

значущі показання ставлять вимоги до відношення сигнал/шум порядку 10^5 , що суттєво ускладнює розробку приладів неінвазивного дослідження крові. Вимірювання РГКЛ в середньому інфрачервоному діапазоні, завдяки значно сильнішому піку поглинання глюкози, виглядає досить перспективно, але світло в цьому діапазоні сильно поглинається водою та тканинами і може проникати лише на кілька десятих міліметра, що робить його мало придатним для неінвазивних вимірювань *in vivo*. Суттєвого підвищення точності можна досягти за допомогою сучасних програмних можливостей обробки даних, наприклад, періодичного коригування калібрувальної кривої конкретного користувача, введення даних неінвазивних і лабораторних досліджень та визначення поправочних коефіцієнтів.

Проектування програмно-апаратних засобів виконано в декілька етапів, кожен з яких вирішує конкретні задачі розробки фотоплетизмографа. Спочатку проведено вибір частот і джерел світла, фільтрів та фотоприймачів, розробка схемотехніки, алгоритмів фільтрації та попередньої обробки даних, а також розробка програмного забезпечення для неперервного моніторингу з можливістю ручного введення даних, отриманих іншими методами, та корегування калібрувальних кривих.

Частоти вибиралися так, щоб отримати максимальну різницю коефіцієнтів поглинання для конкретного компоненту крові, а частоти на яких коефіцієнти поглинання близькі до мінімальних використовувалися як опорні.

Вибір довжин хвиль, оптимальних для визначення насичення крові киснем, проведено аналізуючи спектри поглинання оксигемоглобіну і дезоксигемоглобіну (рис. 6.24, б): область мінімуму поглинання оксигемоглобіну – 630-670 нм, максимум поглинання оксигемоглобіну і мінімум дезоксигемоглобіну – близько 940 нм, опорна частота знаходиться на перетині кривих поглинання – 780-800 нм. Для глюкози з рис. 6.24, а визначили довжини хвиль: 880-900 нм як область практично повної прозорості глюкози та близького коефіцієнта поглинання води і меланіну, 940 нм у області практично однакового поглинання глюкози та води, 970-980 нм на піку поглинання води та мінімуму

поглинання глюкози, 1030-1045 нм на піку поглинання глюкози та мінімуму поглинання води та меланіну .

З аналізу спектрів поглинання бачимо, що для реалізації досить універсального приладу необхідно одночасно використовувати 5-7 частот оптичного випромінювання. Тут можливі два шляхи реалізації фотоплетизмографа. Перший метод, який найбільш широко використовується в пульсоксиметрії – це застосування мініатюрних світлодіодів або лазерних діодів на необхідні частоти і одного ширококутового фотоприймача. Серед переваг такого методу варто відзначити простоту оптичної системи, відсутність необхідності в дорогих вузькосмугових фільтрах на вибрані частоти, низьке споживання енергії. Недоліками є суттєві габарити джерел світла, а також проблема доступності вузькосмугових світлодіодів на певні частоти випромінювання.

Другим варіантом реалізації є застосування одного джерела світла з широким і рівномірним спектром випромінювання та лінійки фотоприймачів з інтерференційними смуговими фільтрами на необхідні частоти. Як джерело можна застосовувати вольфрам-галогенну або звичайну мініатюрну лампу розжарювання з широким спектром. Перевагами такої системи є можливість інтегрального виконання фотоприймача і фільтрів, що зменшить розкид параметрів, шуми і завади та більш точне виділення потрібних частот інтерференційними фільтрами. Суттєвими недоліками такої реалізації є високе енергоспоживання лампи розжарення, а також складність технології виготовлення оптичних інтерференційних фільтрів та їх висока вартість.

З метою відпрацювання алгоритмів обробки сигналу фотоприймача та оцінки можливостей практичного застосування при проектуванні прототипу вибрано перший метод з використанням ширококутового фотоприймача, або декількох фотоприймачів на відповідні діапазони і декількох вузькосмугових джерел світла. Як ширококутовий приймач застосовано високоточний мініатюрний давач освітлення VEMML6030 (Vishay Semiconductors, США), який має достатньо рівномірну чутливість в діапазоні 400-800 нм, і дає можливість

проводити вимірювання до 900 нм. Недоліком даного сенсора є невелика частота вимірювання рівна 10 Гц, цього не достатньо для повного аналізу характеристик пульсової хвилі особливо при великих значеннях ЧСС. Тому як основний сенсор застосовано височастотні фотодіод OPT101 (Texas Instruments Incorporated, США), а для розширення діапазону в інфрачервоній області спектру – фотодіод BPW34 (OSRAM, Німеччина). Спектральна чутливість давачів наведена на рис. 6.25, і забезпечує високу швидкодію та спектральну чутливість у всьому робочому діапазоні частот. Використання декількох фотоприймачів має ще одну перевагу даючи можливість більш точно розміщувати їх навпроти відповідного джерела світла.

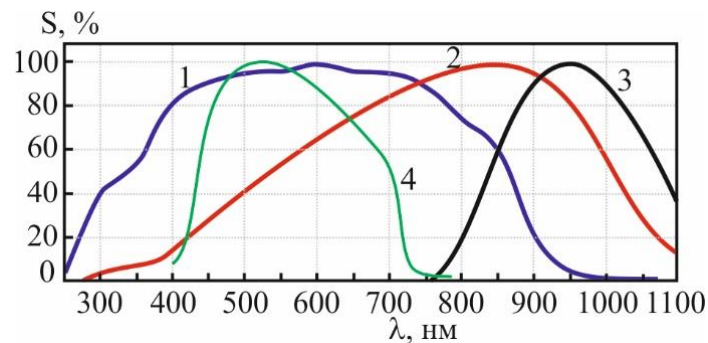


Рис. 6.25. Спектральна чутливість промислових фотоприймачів: VEML6030 (1), OPT101 (2), BPW34 (3), TMD37003M (4).

Як джерела світла у прототипі застосовували світлодіоди компаній Foryard Optoelectronics, OptoSupply, Vishay Semiconductors, які доступні на довжини хвиль до 940 нм, і компанії AMS Osram на частоту 1050 нм. Перевагою застосування світлодіодів є мініатюрні SMD корпуси, дешевизна і низьке споживання енергії при достатній інтенсивності випромінювання. Основним недоліком є відносно широка смуга випромінювання. Лазерні діоди мають значно вужчу смугу випромінювання, але і значно більші габаритні розміри.

Загальна структурна схема розробленої сенсорної мікросистеми для медичних застосувань показана на рис. 6.26 [374]. Як керуючий мікроконтролер застосовано STM32WB (STMicroelectronics), який в мініатюрному корпусі поєднує ядро Cortex-M4 з дуже низьким енергоспоживанням, а також

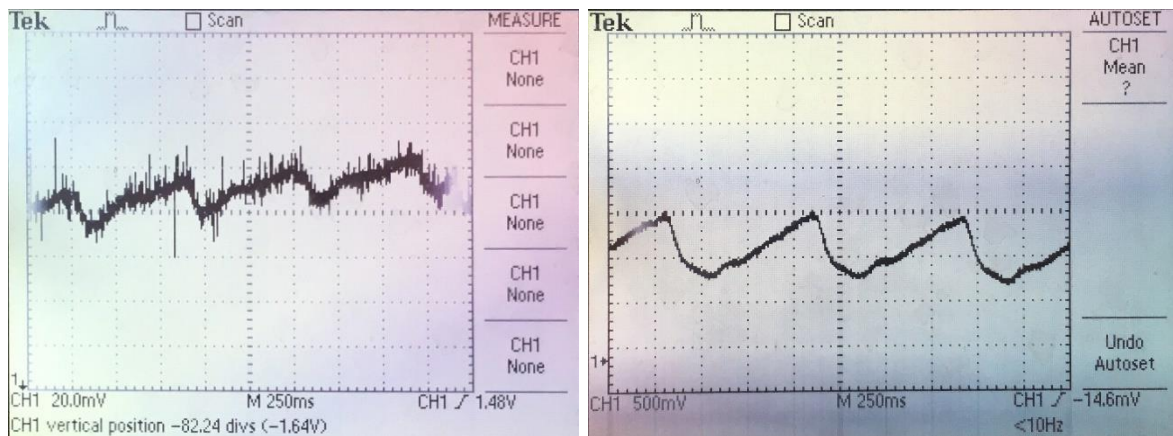
безпроводний інтерфейс Bluetooth Low Energy 5.2. Дані мікроконтролери мають розвинуту периферію, зокрема апаратний USB та 12 бітний АЦП з можливістю диференціальних вимірювань, інтегровані апаратні функції шифрування та безпеки. Це дозволило зменшити розміри пристрою, а також максимально збільшити термін служби акумулятора, зокрема за рахунок підзарядки від розробленого у розділі 2 плівкового термоелектричного перетворювача який працює на різниці температур між тілом людини і навколишнім середовищем. Це важливо при його компактному виконанні, наприклад, у вигляді кліпси на мочку вуха для неперервного моніторингу біомедичних показників. При виконанні пристрою у вигляді прищипки на палець вимоги до мініатюризації значно менші, проте такі пристрої досить не зручні для неперервного моніторингу. Для розробки прототипу вибрано саме таке виконання, так як воно дає можливість застосувати більшу кількість джерел випромінювання та більш зручні варіанти налагодження.



Рис. 6.26. Структурна схема гібридної сенсорної системи для біомедичних застосувань.

ЧСС людини може змінюватися в межах 50-180 ударів за хвилину, відповідно фільтр розраховують на пропускання частот в інтервалі від 0,5 Гц до 10 Гц, це дозволяє усунути завади промислової частоти, а також високочастотні завади та низькочастотний дрейф.

Сигнал пульсації крові від фотодіода отриманий через перетворювач струм-напруга на операційному підсилювачі є достатньо слабким і сильно зашумленим, та містить велику постійну складову (рис. 6.27, а) і без попередньої обробки не придатний для прямого цифро-аналогового перетворення з необхідною роздільною здатністю.



а

б

Рис. 6.27. Осцилограма сигналу з давача (а) та після апаратної обробки і фільтрації (б).

Амплітуда сигналу досить мала, і складає менше 2% від постійної складової, а також присутні високочастотні шуми. Величина постійної складової наперед не відома, і суттєво залежить від багатьох факторів, як от прозорість і товщина просвічуваної тканини, та може змінюватися в процесі вимірювання через рухи людини. Для усунення постійної складової, запропоновано диференціальну схему на операційних підсилювачах (рис. 6.28), з можливістю динамічно змінювати рівень компенсації постійної складової за допомогою цифро-аналогового перетворювача мікроконтролера. Такій підхід дав можливість компенсувати постійну складову будь якої величини, і при цьому

корисний сигнал від сенсора попередньо підсилити та розширити на весь динамічний діапазон АЦП.

Сигнал після усунення постійної складової проходить через RC фільтр для очищення від наведень та високочастотних завад. Вихід SENS1 також підключено на канал АЦП, що дає можливість регулюючи струм світлодіода отримати сигнал у всьому робочому діапазоні АЦП незалежно від прозорості та товщини тканин. Осцилограму сигналу з виходу SENS2 наведено на рис. 6.27, б, з якої бачимо що отриманий сигнал уже може бути оцифрований з достатньою точністю для подальшої математичної обробки. Отриманий сигнал оцифровується з частотою 200 герц після чого зберігається в масив (рис. 6.29). Пульсову хвилю досліджують за допомогою світлодіода на довжину хвилі 570 нм, на який поглинаюча здатність крові найбільша. Для інших частот аналізують тільки нормовану амплітуду для визначення сатурації та інших компонентів крові.

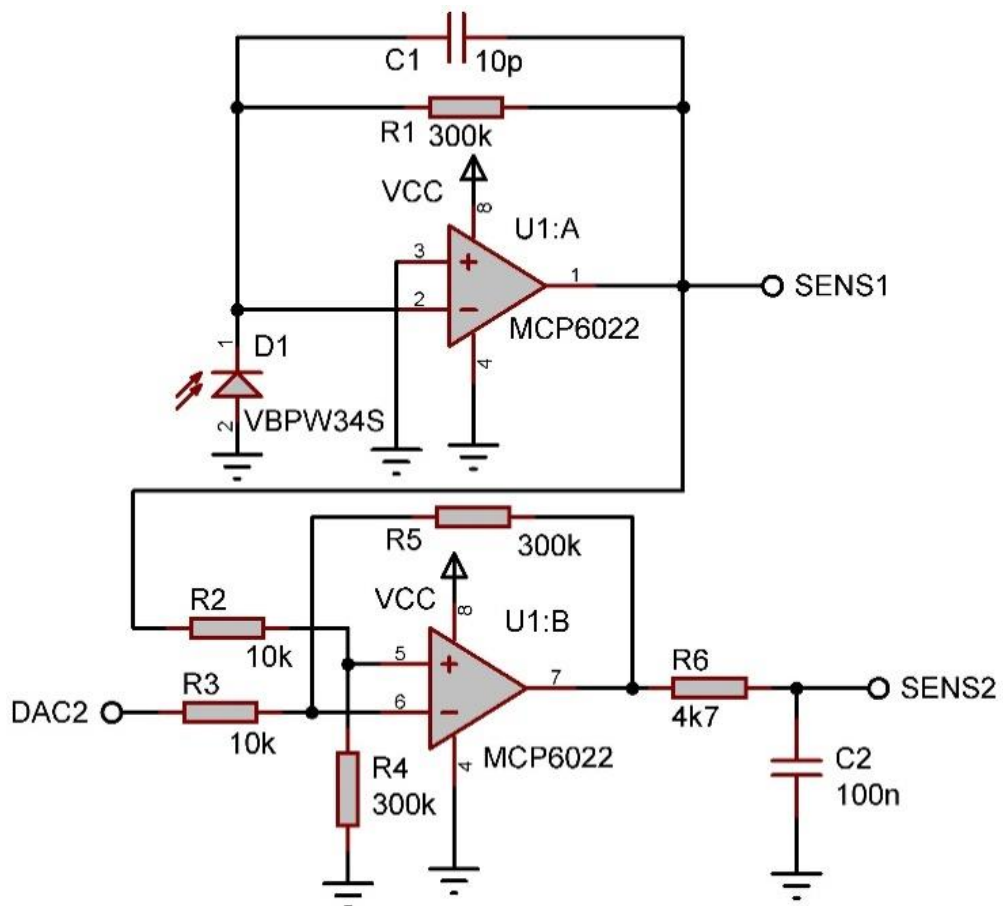


Рис. 6.28. Електрична схема апаратної обробки сигналу фотоприймача.

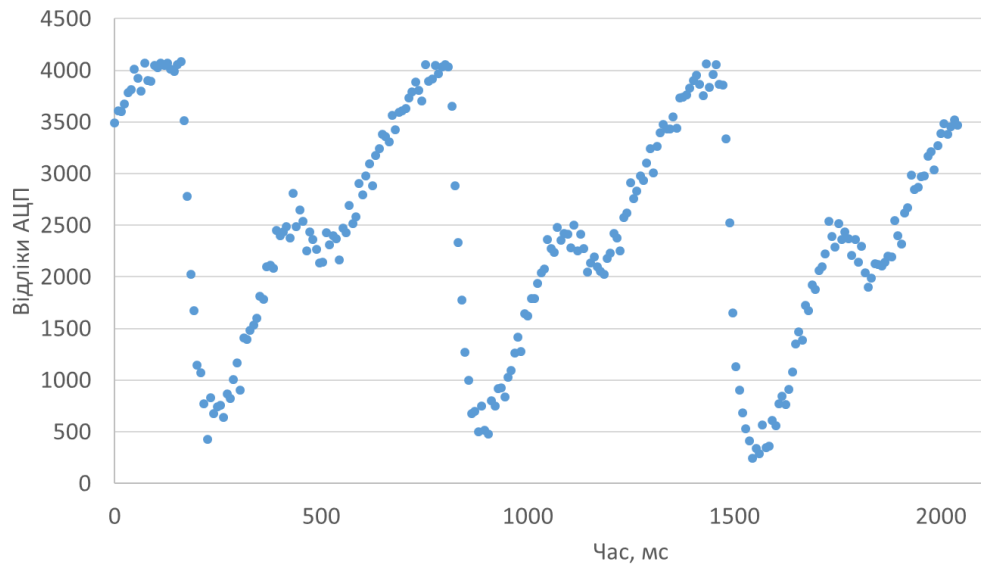


Рис. 6.29. Оцифрований 12 бітним АЦП мікроконтролера сигнал фотоплетизмограми.

Дані оброблятися мікроконтролером для визначення параметрів пульсової хвилі, рівня сатурації та інших параметрів, які необхідні для роботи сигналізації і ведення моніторингу, після чого дані передаватися через Bluetooth, для програмної обробки та зберігання в базі даних.

На рис. 6.30. приведено фотоплетизмограму за декілька циклів вдих-видих. Оранжева крива відображає усереднені дані за три періоди частоти серцевих скорочень.

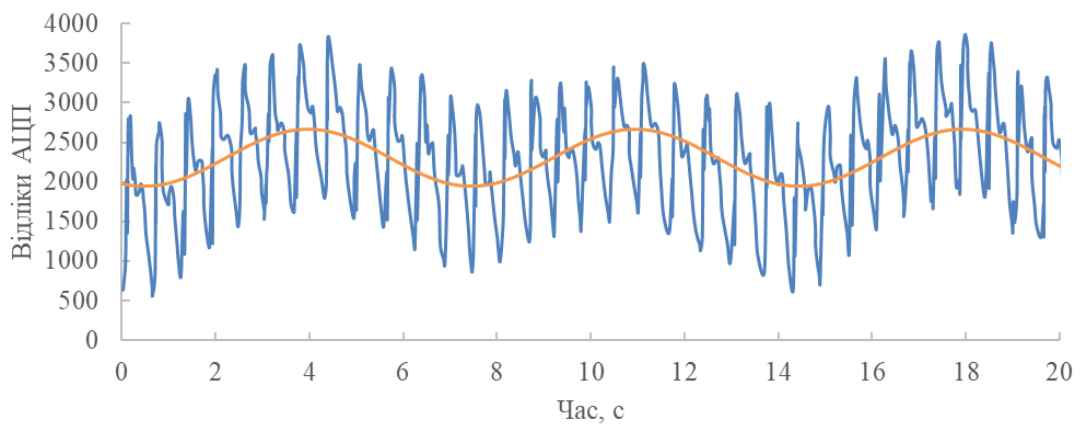


Рис. 6.30. Фотоплетизмограма промодульована диханням (синя крива), та її апроксимація (оранжева крива).

Бачимо що дані відображають періодичну функцію, яку наближено можна апроксимувати формулою:

$$Y = A \sin(2\pi\omega t + \varphi) + B, \quad (6.3)$$

Основним параметром є частота дихання ω . Інші параметри позиціонують криву відносно періоду виміру. Параметр A – визначає амплітуду сигналу і залежить від коефіцієнта підсилення, B – задає зміщення по осі абсцис, яке приблизно рівне середньому арифметичному вибірки, зсув фази φ , залежить від часу початку набору даних відносно періоду дихання.

Апроксимуючи дані формулою 4.20 визначаємо частоту дихання, яка для даного набору даних склала приблизно 9 дихальних рухів за хвилину. Відношення частоти серцевих скорочень до частоти дихання дає ще один важливий діагностичний показник індекс Хільдебранта, відхилення якого від значень 4,0 свідчить про ступінь неузгодженості серцево-судинної систем та дихальної.

Цифрова частина схеми складається з низькоспоживаючого 32 розрядного мікроконтролера, OLED дисплея та безпроводного інтерфейсу Bluetooth. Для ще більшої мініатюризації, наприклад у вигляді кліпси на мачку вуха, або годинника на руку, можна застосувати мікроконтролер STM32WB з вбудованим Bluetooth та відмовитися від апаратного дисплея, а всі налаштування та вивід інформації здійснювати через додаток на мобільному телефоні. Така реалізація у поєднанні з плівковим джерелом живлення на основі BiSbTe і BiTeSe розробленим в розділі 3.5 дасть можливість його тривалої автономної роботи. Струм світлодіодів задається мікроконтролером і стабілізується стабілізатором струму на операційному підсилювачі. Вибір частоти світлового випромінювання здійснюється увімкненням мікроконтролером потрібного світлодіода (рис 6.31).

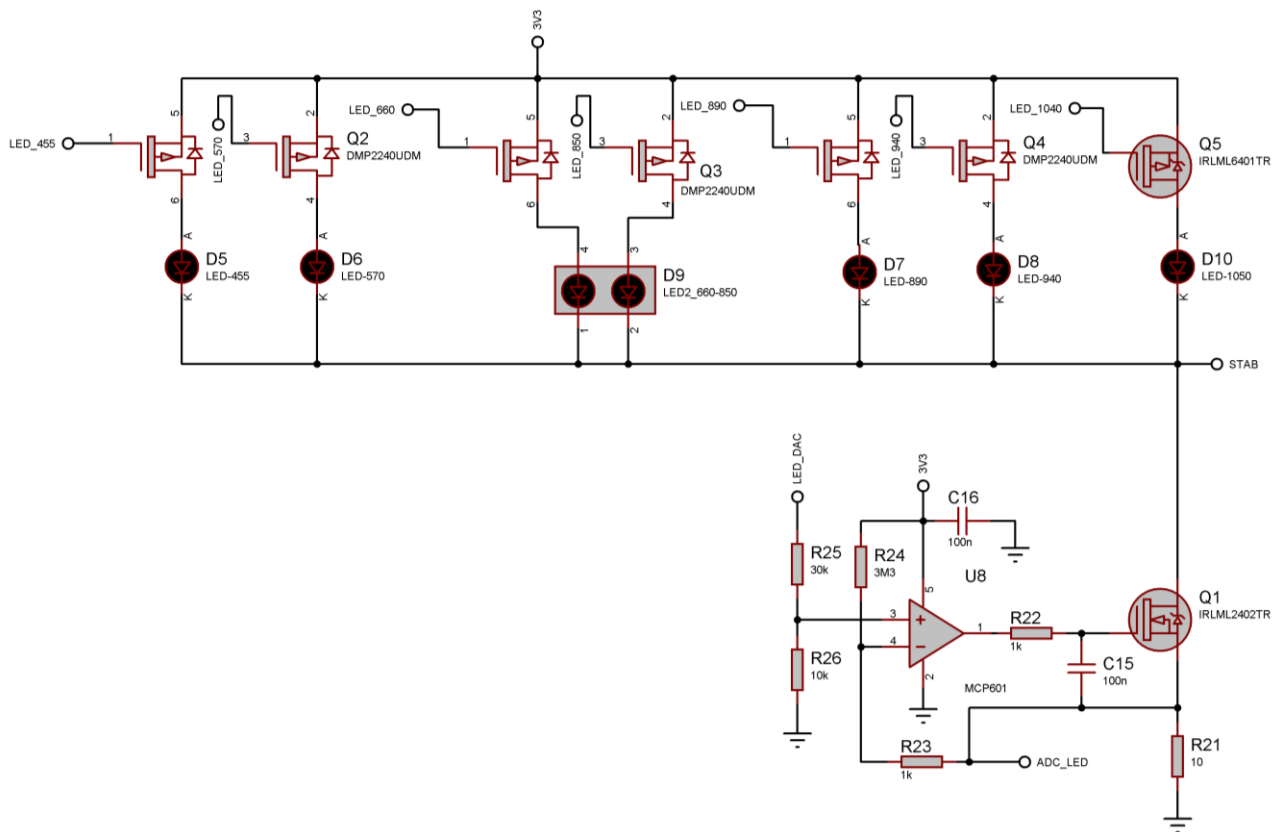


Рис. 6.31. Принципова схема плати світлодіодів та стабілізатора струму світлодіода.

Поєднання декількох світлодіодів і фотоприймачів на відповідні частоти дало можливість проводити фотоплетизмографічні дослідження на необхідних довжинах хвиль. У прототипі також передбачено можливість підключення модуля електрокардіограми серця на мікросхемі AD8232, яка дає можливість знімати сигнал відведення рука – рука для його порівняння з сигналом фотоплетизмографії. Загальний вигляд розробленого прототипу фотоплетизмографа наведено на рис 6.32.

В цілому метод фотоплетизмографії та розроблений на його основі прототип гібридної біомедичної мікросистеми показали хороші результати. Вдалося отримати достатньо чіткий і стабільний сигнал фотоплетизмограми, з якого з достатньою точністю визначаються параметри пульсової хвилі.

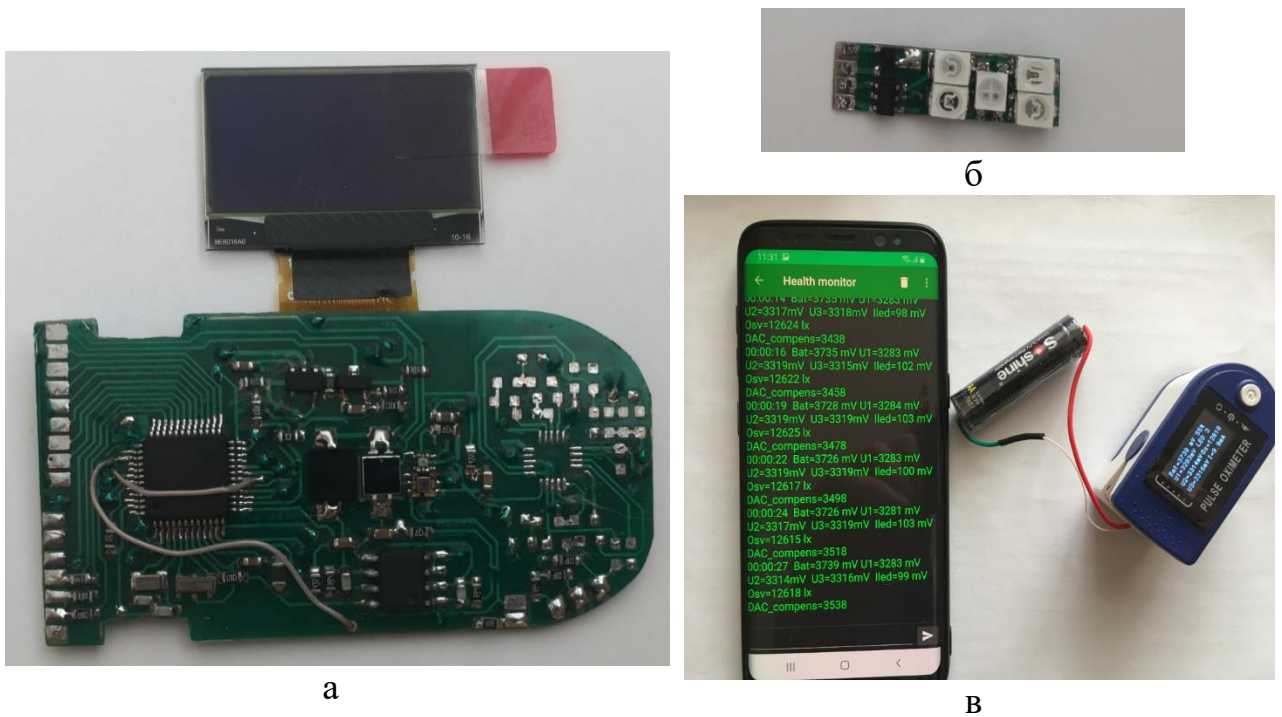


Рис. 6.32. Основна плата прототипу фотоплетизмографа (а) плата джерел випромінювання (б) та загальний вигляд пристрою з розробленим додатком в режимі налагодження.

Реалізований метод фотоплетизмографії дає можливість неінвазивно та в режимі реального часу отримати інформацію про роботу серця, кровоносної системи та дихання. Аналіз отриманого сигналу на довжинах хвиль 570, 630 і 940 нм дав можливість визначити параметри пульсової хвилі та насиченість крові киснем з точністю не нижчою ніж дають портативні та стаціонарні комерційні пульсоксиметри. Закладено можливість вимірювання електричних імпульсів кардіограми серця з використання двох електродів (необхідний контакт зовнішнього електрода з другою рукою), плануються подальші дослідження, зокрема, швидкості поширення пульсової хвилі та визначення артеріального тиску за методикою, описаною в роботах [375, 376]. Що стосується неінвазивного визначення рівня глюкози, то через низькі концентрації і впливи поглинання інших компонентів та зовнішніх факторів точність визначення рівня глюкози в крові значно уступає класичним інвазивним глюкометрам.

6.6. Інтегральний перетворювач сигналів для біомедичних сенсорних мікросистем

Ідея, над якою проводяться подальші дослідження, це розробка інтегрального приймача світлового випромінювання, де на одному кристалі міститиметься декілька світлочутливих сенсорів, а потрібна частота виділятиметься вузькосмуговими тонкоплівковими оптичними інтерференційними фільтрами, які нанесені на поверхню сенсорів, або застосуванням вузькосмугових джерел випромінювання. Крім того, передбачається реалізувати на кристалі операційні підсилювачі та налаштовувані смугові фільтри електричних сигналів, а також сенсор температури.

Запропоновано електричну схему інтегрального перетворювачів сигналів (ІПС) від світлочутливих елементів на основі КМОН-операційних підсилювачів, яка може бути застосована для побудови елементної бази гібридних сенсорних мікросистем для фотоплетизмографії та інших застосувань. Особливістю розробленої схеми ІПС є можливість фільтрації та регулювання амплітуди постійної складової у підсиленому інформаційному сигналі від діодного фотосенсора в діапазоні хвиль 400 – 1040 нм.

Сигнал, який викликаний пульсацією крові та отриманий з фотодіодного сенсора є достатньо слабким і сильно зашумленим, а також містить постійну складову (рис. 6.27,а.) яка в десятки разів перевищує змінну складову. Такий сигнал без попередньої обробки непридатний для прямого цифро-аналогового перетворення з необхідною роздільною здатністю. Величина постійної складової наперед не відома, і суттєво залежить від багатьох факторів, зокрема, товщини і прозорості просвічуваної тканини, також вона може суттєво змінюватися в процесі вимірювання через рухи людини та зміну зовнішніх факторів. Для усунення постійної складової, вище описано запропоновану диференціальну схему на операційному підсилювачі (рис. 6.28), яка дає можливість динамічно

змінювати рівень компенсації за допомогою сигналу що генерується ЦАП мікроконтролера. Це дало можливість компенсувати постійну складову будь якої величини, корисний сигнал попередньо підсилити щоб розширити на весь динамічний діапазон АЦП. Точно знаючи величину компенсації і коефіцієнт підсилення можна за формулами (6.1), (6.2) вирахувати відповідні коефіцієнти на вибраних довжинах хвиль необхідні для визначення параметрів крові.

Після усунення постійної складової та підсилення сигнал проходить через RC фільтр. Також на канал АЦП заведено вихід SENS1, що дає можливість регулюючи струм світлодіода отримати сигнал у всьому діапазоні АЦП незалежно від прозорості та товщини біологічної тканин. Осцилограму сигналу з виходу SENS2 наведено на рис. 6.27,б, з якої бачимо, що даний сигнал уже може бути оцифрований з потрібною точністю для подальшої математичної обробки. Сила струму світлодіода стабілізується стабілізатором струму на ОП, та задається цифро-аналоговим перетворювачем мікроконтролера (LED_DAC). Величина сили струму вибирається так щоб максимум сигналу на виході SENS1 був дещо менший від верхньої межі роботи АЦП (2,5 В). Цим досягається максимальна амплітуда корисного сигналу яка не залежить від товщини та прозорості біологічної тканини.

Оскільки для визначення різних параметрів крові необхідні джерела світлового випромінювання в досить широкому діапазоні довжин хвиль, то і фотоприймач повинен мати високу чутливість і рівномірність в широкому діапазоні довжин хвиль від 450 до 1040 нм [374]. Тому можлива дещо простіша реалізація з застосуванням окремих фотоприймачів зі своїми схемами обробки сигналу, наприклад, у видимому діапазоні і в інфрачервоному діапазоні. Така реалізація значно зменшує вимоги до широкодіапазонності фотоприймача і що не менш важливо дає можливість позиціонувати фотоприймач точно навпроти відповідного світлодіода без застосування складних оптичних систем. Для зменшення температурних дрейфів, наведень та завад краще розміщувати схему апаратної обробки сигналу на одному кристалі.

Пропоновану електричну принципову схему для операційного

підсилювача в інтегральному виконанні показано на рис. 6.33, розміри n - і p - каналних МОН-транзисторів наведено в табл. 6.1. Двоканальний ПС будується на чотирьох таких ОП розміщених на одному кристалі.

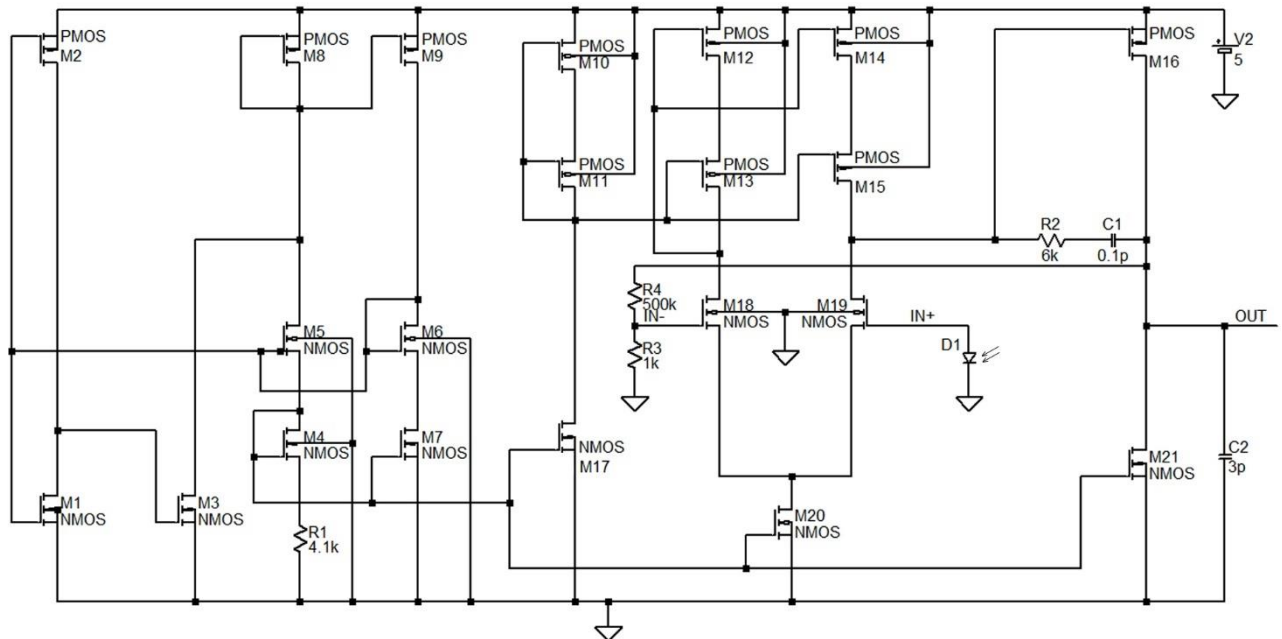


Рис. 6.33. Частина електричної принципової схеми інтегрального перетворювача сигналів (розміри n- і p-каналних МОН-транзисторів наведено в табл. 6.1).

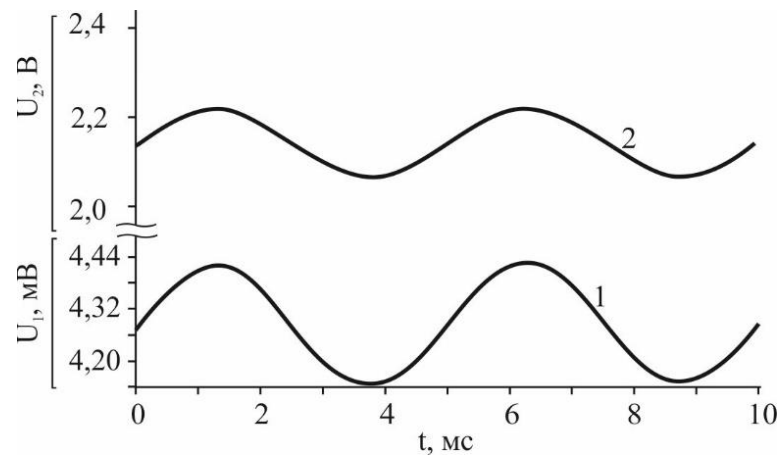
Конструкторсько-технологічні норми проектування топології та технологія виготовлення засновані на 1,2-мікронному техпроцесі на підкладках р-типу провідності для n-каналних МОН транзисторів та кишнями n-типу для p-каналних МОН транзисторів. Схеми запуску реалізовані на транзисторах М1-М3. Вхідний каскад операційного підсилювача побудований на диференціальній парі n-каналних МОН транзисторів М18, М19. Транзистори М4-М9 задають постійне зміщення та контролюють всі джерела електричного струму. Транзистори М10, М11, М17 задають напругу струмового дзеркала на транзисторах М12-М15. Вихідний каскад сформовано на парі транзисторів М16, М21.

Розміри р- і n-канальних МОН-транзисторів

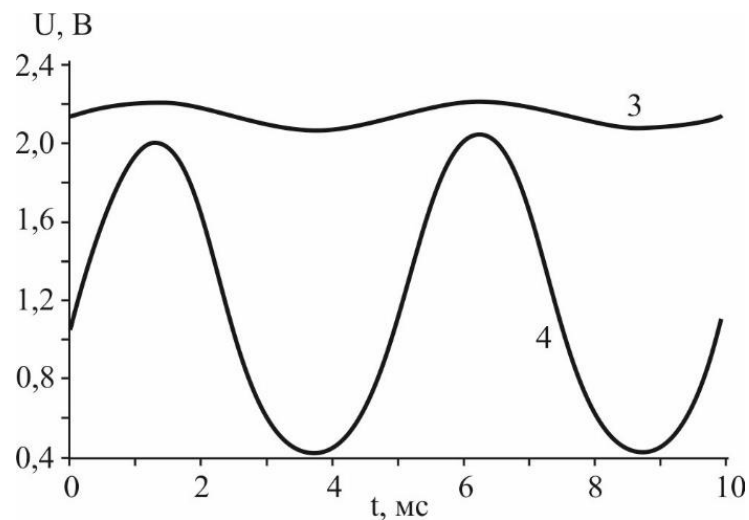
Номер	Тип	Проектні топологічні розміри каналів	
		Довжина, мкм	Ширина, мкм
M1	n-канал	3,2	10
M3	n- канал	20	4
M4	n- канал	4	240
M5, M6, M18, M19	n- канал	4	70
M7, M17, M20	n- канал	4	60
M21	n- канал	4	80
M2	p- канал	16	4
M8, M9, M11, M136 M15	p- канал	4	120
M10, M126 M12	p- канал	4	30
M16	p- канал	4	115

На основі спроектованої схеми ОП, а також результатів її комп'ютерного моделювання (рис. 6.34, 6.35) отримано конструктивно-технологічні параметри (табл. 6.1) для проектування топології ІПС багатоканального приймача сигналів фотоплетизмографії.

Після виділення змінної складової та фільтрування сигналу отримали вихідний сигнал у всьому робочому діапазоні АЦП з мінімальними спотвореннями, який зберігає більшу частину корисної інформації, що міститься в вихідному сигналі фотоплетизмографії.



а



б

Рис. 6.34. Часові діаграми моделювання функціонування ПС в програмі LT SPICE. а – для підсилення вихідного сигналу фотоприймача, б – робота першого ОП для компенсації постійної складової, фільтрування і підсилення корисного сигналу на весь динамічний діапазон роботи АЦП. 1 – вхідний сигнал з фотодіода, 2 – вихід SENS1 першого ОП, 3 – вихід SENS2 другого ОП.

Для розробленої схеми моделюванням отримали амплітудно-частотну характеристику, з якої бачимо стабільність коефіцієнта підсилення та фази сигналу аж до частот порядку 10 МГц. (рис. 6.35).

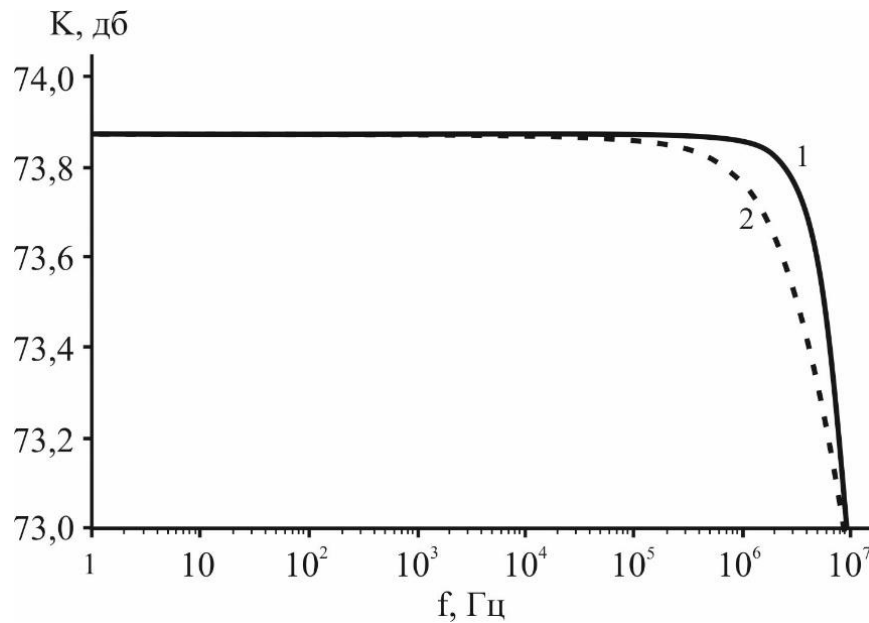


Рис. 6.35. Амплітудно-частотна характеристика розробленої схеми ПС: 1 – амплітуда, 2 – фаза.

Розроблено функціонально-електричну схему ПС від діодних фоточутливих сенсорів в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1040 нм, а також реальний прототип на дискретних операційних підсилювачах для фотоплетизмографії. Наведено результати осцилографічних досліджень запропонованого прототипу, проведено комп'ютерне моделювання його функціонування, визначено складові компоненти та здійснено їх параметричну оптимізацію. Результати досліджень і комп'ютерного моделювання добре співпадають, що додатково підтверджує правильність функціонування розробленого перетворювача сигналів від фоточутливих сенсорів.

Для подальшого розвитку та практичного впровадження неінвазивного фотоплетизмографа планується його інтегральне виконання, що передбачає розроблення та моделювання топології, врахуванням конструктивно-технологічних параметрів інтегральних КМОН-структур, їх топологічних особливостей та впливу інтегральних паразитних елементів і зв'язків.

Висновки до розділу 6

В цілому розроблено високоефективний багатошаровий

середньотемпературний модуль перетворення енергії ефективність якого досягає значення до 10-14 % при температурі гарячого спаю 900 К, а холодного 320 К, електрична напруга при цьому складає 4 В, струм 10 А, електрична потужність 80 Вт.

Розроблено технологію виготовлення термодетектора на основі високоефективних тонких плівок р- $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ та n-PbTe на гнучкій поліамідній підкладці. Висока чутливість детекторів, більше 100 В/Вт, досягається в результаті високого коефіцієнта Зеєбека і низького значення теплопровідності для тонких термоелектричних плівок, що забезпечує швидке та чутливе виявлення низьких рівнів теплової потужності інфрачервоного випромінювання при кімнатній температурі.

Розроблено кріогенний твердотільний термоелектричний охолоджувач якій має практичне застосування для охолодження детекторів інфрачервоного випромінювання для довжини хвилі 4-9 мкм на основі легованого PbTe які працюють при температурі 150-180 К. Така система може замінити комерційні ІЧ-детектори на основі InSb які потребують охолодження рідким азотом.

Запропоновано структурну схему гібридного фотоплетизмографа, апаратна частина якого забезпечують первинну обробку сигналу від оптичних сенсорів, а програмна – обчислення параметрів пульсової хвилі та передачу даних на мобільні пристрої для неперервного моніторингу як серцевого ритму, дихання показників рівня сатурації та інших параметрів крові.

Перевагою розробленого інтегрального перетворювача сигналів є можливість усунення великої постійної складової з динамічною зміною рівня компенсації, що дає можливість компенсувати постійну складову будь якої величини, при цьому корисний сигнал попередньо підсилити на весь динамічний діапазон роботи АЦП. Розроблений перетворювач сигналів є придатним для створення реальних пристроїв, не тільки на основі дискретних компонентів, а і в інтегральному виконанні, зокрема, як елемент сенсорних мікросистем-на-кристалі для біомедичних застосувань.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу та актуальну науково-технічну проблему у галузі твердотільної електроніки, а саме, розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів на основі модифікованих структур телуридів.

1. Проведено аналіз та вдосконалено методи дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників, розроблена структурна схема та сконструйовано діючий вимірювальний комплекс для визначення коефіцієнта Зеєбека, холлівської концентрації носіїв, питомої електропровідності, що дало можливість проводити дослідження на зразку однієї конфігурації в одному технологічному циклі з підвищеною точністю контролю за градієнтами температур та похибкою вимірювати коефіцієнт Зеєбека менше 1%, а похибка вимірювання інших параметрів не перевищувала 2-5 %.

2. Досліджено вплив технологічних факторів, зокрема температури випаровування, температури та часу осадження, роду підкладки на термоелектричні властивості, структуру та морфологію поверхні парофазних тонких плівок отриманих на основі чистого і легованого бісмутом плюмбум телуриду PbTe:Bi та сполук $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність, яка досягає 30-40 $\text{мкВт/К}^2\text{см}$, мають зразки PbTe:Bi при вмісті Bi 1 ат. % товщиною близько 320 – 400 нм отримані на підкладках слюди, що є значно більше ніж у чистому плюмбум телуриді. Для плівок р типу на основі $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ максимум термоелектричної потужності спостерігається при дещо більшій товщині – близько 500 нм.

3. Встановлено, що легування плюмбум та станум телуриду призводить до покращення термоелектричних характеристик в широкому діапазоні температури, що пояснюється ефектом формування резонансного рівня поблизу енергії Фермі. Зокрема, це призводить до збільшення коефіцієнта

термоелектричної потужності до 30-35 мкВт/см·К², що є одним з найвищих для сполук на основі SnTe.

4. Досліджено термоелектричні властивості плівок p-Bi_{2-x}Sb_xTe₃ та n-Bi₂Te_{3-y}Se_y. Оптимізовано технологічні умови отримання і подальшого відпалу, що дало змогу отримати матеріал з термоелектричною добротністю $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для плівок n-типу та $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для p-типу при 300 K, що є співмірним з найкращими масовими зразками подібного складу. На основі отриманого плівкового матеріалу розроблено конструкції гнучкого термоелектричного перетворювача енергії, на тонкій поліамідній підкладці з безрозмірною добротністю ZT з урахуванням усіх тепловтрат, рівною 0,6, і ККД 3,6% при різниці температур 100 K, що перевищує більшість сучасних термоелектричних мікроперетворювачів.

5. Розроблено високоефективний багат шаровий середньотемпературний модуль перетворення енергії ефективність якого досягає значення до 10-14 % при температурі гарячого спаю 900 K, а холодного 320 K, електрична напруга при цьому складає 4 В, струм 10 А, електрична потужність 80 Вт. Шар з холодної сторони виготовляють з низькотемпературних матеріалів на основі матеріалів Bi₂Te₃ n- та p-типу, виготовлених методом гарячого пресування, наступні шари для вітки n-типу виготовляють з матеріалу на основі PbTe легovanого йодом, а для вітки p-типу з Ge_{1-x}Bi_xTe.

6. Вперше продемонстровано концепцію ІЧ-сенсора на основі діода PbTe з довжиною хвилі зрізу $\lambda = 4,2 \text{ мкм}$, що працює при температурах до 150 K, яка забезпечується розробленим кріогенним термоелектричним охолоджувачем. Оцінені параметри ІЧ-сенсора демонструють його високу ефективність фотодетектування: $J_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ і $D = 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}/\text{Вт}$ при температурі $T = 150 \text{ K}$ і довжині хвилі $\lambda = 4,2 \text{ мкм}$. Перевагою нового діода є його успішна робота при температурах, вищих за кріогенні, що відкриває перспективу його застосування з розробленим твердотільним термоелектричним охолоджувачем.

7. Запропоновано програмно-апаратну методику фільтрації та обробки сигналів фотоплетизмографії для обчислення амплітудно-часових параметрів

пульсової хвилі, моніторингу частоти серцевих скорочень, рівня насичення крові киснем. Розроблено інтегральний перетворювач сигналів від діодних фоточутливих сенсорних елементів в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1040 нм, перевагою якого є можливість усунення постійної складової, яка на порядки перевищує низькочастотний корисний сигнал з динамічною зміною рівня компенсації, фільтрування сигналу та приведення його до діапазону АЦП.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Achkari O., El Fadar A. Latest developments on TES and CSP technologies—energy and environmental issues, applications and research trends. *Appl. Therm. Eng.* 2020. No 167. P. 114806-1–31.
2. Pimentel D. Renewable and solar energy technologies: Energy and Environmental Issues. *Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems. Benefits and Risks*. Current Reviews for Academic Libraries: Middletown, USA, 2008. P. 1–17.
3. Zheng X.F., Liu C.X., Yan Y.Y., Wang Q. A review of thermoelectrics research—recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. Vol. 22. P. 486–503.
4. Sedaghat M., Siadatan A., Taheri B. Photovoltaic system with sliding mode control for work on for maximum powerpoint. *Comput. Intell. Electr. Eng.* 2019. Vol. 9. P. 77–90.
5. Dughaish Z.H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation. *Physica B.* 2002. Vol. 322. P. 205–223.
6. Vineis C.J., Shakouri A., Majumdar A., Kanatzidis M.G. Nanostructured thermoelectrics: Big efficiency gains from small features. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 3970–3980.
7. Sadek A., Salem H.G. Controlling the Processing Parameters for Consolidation of Nanopowders into Bulk Nanostructured Material. *Processing of Nanoparticle Structures and Composites*. American Ceramic Society: Westerville, USA, 2009. P. 11–22.
8. Chauhan N.S., Bathula S., Gahtori B., Yury V., Kolenko Y.V., Shyam R., Upadhyay N.K., Dhar A. Spinodal decomposition in (Ti, Zr)CoSb half-Heusler: A nanostructuring route toward high efficiency thermoelectric materials. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126. P. 125110.
9. Liu H., Zhang X., Bu Z., Li W., Pei Y. Thermoelectric properties of $(\text{GeTe})_{1-x}[(\text{Ag}_2\text{Te})_{0.4}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.6}]_x$ alloys. *Rare Met.* 2022. Vol. 41. P. 921–930.

10. Tan X.Y., Dong J.F., Jia N., Zhang H. X., Ji R., Suwardi A., Yan Q.Y. Enhanced near-room-temperature thermoelectric performance in GeTe. *Rare Met.* 2022. Vol. 41. P. 3027–3034.
11. Zhao L.D., Dravid V. P., Kanatzidis M.G. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics. *Energy Environ. Sci.* 2014. No 7. P. 251–268.
12. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 8616 – 8639.
13. Горічок І.В., Ліщинський І.М., Мудрий С.І., Оберемок О.С., Семко Т.О., Хацевич І.М., Матківський О.М., Матеїк Г.Д., Дзумедзей Р.О. Технологічні аспекти отримання термоелектричного PbTe. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.* 2017. Т.14, № 3. С. 53-64.
14. Freik D., Ahiska R., Gorichok I., Nykyruy L., Dykun N., Aktas K., Acar S., Ahiska G. Synthesis and Analyses of Thermoelectric Lead Telluride. *Journal of Materials Science and Engineering.* 2013. Vol. 3, No 1. P. 32- 39.
15. Ma Y., Heijl R., Palmqvist A. Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 2762-2778.
16. Lu K., Wang Y., Liu Z., Han L., Shi G., Fang H., Chen J., Ye X., Chen S., Yang F., Shulga A.G.; Wu T., Gu M., Zhou S., Fan J., Loi M.A., Ma W. High-Efficiency PbS Quantum-Dot Solar Cells with Greatly Simplified Fabrication Processing via “Solvent-Curing. *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. P. 1707572.
17. Wang H., Liu X., Zhou Z., Wu H., Chen Y., Zhang B., Wang G., Zhou X., Han G. Constructing n-type Ag₂Se/CNTs composites toward synergistically enhanced thermoelectric and mechanical performance. *Acta Mater.* 2022. Vol. 223. P. 117502.
18. Cao J., Dong J., Saglik K., Zhang D., Solco S.F., You I.J., Liu H., Zhu Q., Xu J., Wu J., Wei F. Non-equilibrium strategy for enhancing thermoelectric properties and improving stability of AgSbTe₂. *Nano Energy.* 2023. Vol. 107. P. 108118.
19. Parashchuk, T.; Kostyuk, O.; Nykyruy, L.; Dashevsky, Z. High thermoelectric performance of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ films on flexible substrate. *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 253. P. 123427.

20. Dobrovolsky A., Komissarova T., Akimov B., Khokhlov D., Ryabova L., Dashevsky Z. Charge transport in photosensitive nanocrystalline PbTe (In) films an alternating electric field. *Int. J. Mater. Res.* 2009. Vol. 100. P. 1252–1254.
21. Dobrovolsky A., Ryabova L., Khokhlov D., Dashevsky Z., Kasiyan V. Low temperature charge transport in photosensitive nanocrystalline PbTe(In) films. *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. Vol. 150. P. 220–225.
22. Dashevsky Z., Kreizman R., Shufer E., Kasiyan V., Flitsiyan E., Shatkhin M., Chernyak L. Nanocrystalline PbTe films. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2009. No 4. P. 296–301.
23. Radovsky G., Dashevsky Z., Kasiyan V., Auslender M., Hava S. Polycrystalline PbSe on a Polyimide substrate. *J. Alloy. Compd.* 2010. Vol. 501. P. 6–13.
24. Kovalyuk V., Sheveleva E., Auslender M., Goltsman G., Shneck R., Dashevsky Z. Polycrystalline PbTe: In films on amorphous substrate. Structure and physical properties. *Materials.* 2022. Vol. 15. P. 8383.
25. Dobrovolsky A., Ryabova L., Khokhlov D., Dashevsky, Z., Kasiyan V. Photoconductivity of oxidized nanostrucrued PbTe (In) films. *Semicond. Sci. Technol.* 2009. Vol. 24. P. 750–755.
26. Bode D.E., Levinstein H. Effect of oxygen on the electrical properties of lead telluride films. *Phys. Rev.* 1954. Vol. 96, No 2. P. 259–265.
27. Shufer E., Dashevsky Z., Kasiyan V., Flitsiyan E., Chernyak L., Gartsman K. Electrical conductivity and minority carrier diffusion in thermally oxidized PbTe thin films. *Phys. B Condens. Matter.* 2010. Vol. 405. P. 1058–1061.
28. Jost S. Identifying the physical mechanisms of polycrystalline lead salt photoconductors. *J. Appl. Phys.* 2022. Vol. 132. P. 064503.
29. Ioffe A.F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. Info-search: London, 1956. 103 p.
30. Mahan, G., Sales, B., Sharp, J. Thermoelectric Materials: New Approaches to an Old Problem. *Phys. Today.* 2008. Vol. 50. P. 42–47.
31. Ravich Y.I. Semiconducting Lead Chalcogenides. Plenum Press: New York, NY, USA, 1970. 377 p.

32. Tabassum S., Rahman T., Islam A.U., Rahman S., Dipta D.R., Roy S., Mohammad N., Nawar N., Hossain E. Solar energy in the United States: Development, challenges and future prospects. *Energies*. 2021. Vol. 14. P. 8142.
33. Dashevsky Z., Mamykin S., Dzundza B., Auslender M., Shneck R.Z. A Review of Nanocrystalline Film Thermoelectrics on Lead Chalcogenide Semiconductors: Progress and Application. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 3774.
34. Dariel M.P., Dashevsky Z., Jarashnely A.; Shusterman S.; Horowitz A. Carrier concentration gradient generated in p-type PbTe crystals by unidirectional solidification. *J. Cryst. Growth*. 2002. Vol. 234. P. 164–170.
35. Dashevsky Z., Shusterman S., Dariel M.P., Drabkin I. Thermoelectric efficiency in graded indium-doped crystals. *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92. P. 1425–1430.
36. Neophytou N., Kosina H. Optimizing thermoelectric power factor by means of a potential barrier. *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114. P. 044315.
37. Kaidanov V.I., Ravich Y.I. Deep and resonance states in AIV BVI semiconductors. *Sov. Phys. Usp.* 1985. Vol. 28. P. 31–53.
38. Volkov B.A., Ryabova L.I., Khokhlov D.P. Mixed-valence impurities in lead telluride-based solid solutions. *Phys. Usp.* 2002. Vol. 45. P. 819.
39. Karthikeyan V., Surjadi J.U., Wong J.C., Kannan V., Lam K.H., Chen X., Lu Y., Roy V.A. Wearable and flexible thin film thermoelectric module for multi-scale energy harvesting. *J. Power Sources*. 2020. Vol. 455. P. 227983.
40. Venkatasubramanian R., Siivola E.; Colpitts T., O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*. 2001. Vol. 413. P. 597–602.
41. Fan P., Zheng Z., Cai Z., Chen, T., Liu P., Cai X., Zhang D., Liang G., Luo J. The high performance of a thin film thermoelectric generator with heat flow running parallel to film surface. *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 033904.
42. Tappura K., Jaakkola K. A Thin-film thermoelectric generator for large-Area Applications. *Proceedings*. 2018. Vol. 2, No 13. P. 779-183.
43. Settaluri K.T., Lo H., Ram R.J. Thin Thermoelectric Generator System for Body Energy Harvesting. *J. Electron. Mater.* 2012. Vol. 41, No 6. P. 984–988.

44. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Korzh I.A., Voinova L.G., Krivulkin I.M., Temperature Dependences of Electrical Resistivity and Thermoelectric. 2001. Vol. 4355. P. 182–187.
45. Le P.H., Luo C.W. Thermoelectric and topological insulator bismuth chalcogenide thin films grown using pulsed laser deposition. *Appl. Laser Ablation - Thin Film Depos. Nanomater. Synth. Surf. Modif.* 2016. P. 55-84.
46. Tang G., Cai K., Cui J., Yin J., Shen S. Preparation and Thermoelectric Properties of MoS₂/Bi₂Te₃ nanocomposites. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, No 16. P. 17972–17977.
47. An C.J., Kang Y.H., Song H., Jeong Y., Cho S.Y. Highly integrated and flexible thermoelectric module fabricated by brush-cast doping of a highly aligned carbon nanotube. *Appl. Energy Mater.* 2018. No 2. P. 1093–1101.
48. Vieira E.M.F., Figueira J., Pires A.L., Grilo J., Silva M.F., Pereira A.M., Goncalves L.M. Enhanced thermoelectric properties of Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ films for flexible thermal sensors. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 774. P. 1102–1116.
49. Morales C., Flores E., Ares J.R., Sanchez C., Ferrer I.J. Improving the efficiency of thin film thermoelectric generators under constant heat flux by using substrates of low thermal conductivity. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* 2018. Vol. 12. P. 1–6.
50. Kong D., Zhu W., Guo Z., Deng Y. High-performance flexible Bi₂Te₃ films based wearable thermoelectric generator for energy harvesting. *Energy*. 2019. Vol. 175. P. 292–299.
51. Bourgault D., Giroud-Garampon C., Caillault N., Carbone L. Thermoelectrical devices based on bismuth-telluride thin films deposited by direct current magnetron sputtering process. *Sensors Actuators A Phys.* 2018. Vol. 273. P. 84–89.
52. Carmo J.P., Goncalves L.M., Wolffenbuttel R.F., Correia J.H. A planar thermoelectric power generator for integration in wearable microsystems. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2010. Vol. 161, No (1-2). P. 199–204.

53. Aswal D.K., Basu R., Singh A. Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Conversion and Management*. 2016. Vol. 114. P. 50–67.
54. Schoolar R.B., Dixon J.R. Optical properties of tin telluride in the visible and infrared regions. *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 58, No 1. P. 119–125.
55. Bala M., Gupta S., Tripathi T.S., Varma S., Tripathi S.K., Asokan K., Avasthi D.K. Enhancement of thermoelectric power of PbTe:Ag nanocomposite thin films. *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. P. 25887–25895.
56. Xu S., Zhu W., Zhao H., Xu L., Sheng P., Zhao G., Deng Y. Enhanced thermoelectric performance of SnTe thin film through designing oriented nanopillar structure. *J. Alloys Compd*. 2018. Vol. 737. P. 167–173.
57. Surjadi J.U., Gao L., Cao K., Fan R., Lu Y. Mechanical enhancement of core-shell microlattices through high-entropy alloy coating. *Sci. Rep*. 2018. Vol. 8. P. 5442.
58. Oh J.Y., Lee J.H., Han S.W., Chae S.S., Bae E.J., Kang Y.H., Choi W.J., Cho S.Y., Baik H.K. Chemically exfoliated transition metal dichalcogenide nanosheet-based wearable thermoelectric generators. *Energy Environ. Sci*. 2016. Vol. 9. P. 1696–1705.
59. Miskin C.K., Deshmukh S.D., Vasiraju V., Bock K., Mittal G., Vaddiraju S., Agrawal R. Lead Chalcogenide Nanoparticles and Their Size-Controlled SelfAssemblies for Thermoelectric and Photovoltaic Applications. *ACS Appl. Nano Mater*. 2019. No 2. P. 1242-1252.
60. Murphy J.E., Beard M.C., Norman A.G., Ahrenkiel S.P., Johnson J. C., Yu P.R., Micic O.I., Ellingson R.J., Nozik A.J. PbTe Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Multiple Exciton Generation. *J. Am. Chem. Soc*. 2006. Vol. 128. P. 3241-3247.

61. Joo J., Pietryga J.M., McGuire J.A., Jeon S.H., Williams D.J., Wang H.L., Klimov V.I. A Reduction Pathway in the Synthesis of PbSe Nanocrystal Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 10620-10628.
62. Saah S.A., Khan M.D., McNaughten, P.D., Revaprasadu N., O'Brien P. Facile synthesis of $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution using bis(N,N-diethyl-N'-naphthoylchalcogenoureato) lead (II) complexes. *New Journal of Chemistry.* 2018. Vol. 42. P. 16602-16607.
63. Munoz A., Melendez J., Torquemada M.C., Rodrigo M.T., Cebrian J., Meneses J., Ugarte M., Lopez F., Vergara G., Hernandez J.L., Martin J.M., Adell L., Montojo M.T. PbSe photodetector arrays for IR sensors. *Thin Solid Films.* 1998. Vol. 317. P. 425-428
64. Torquemada M.C., Rodrigo M.T., Vergara G., Sanchez F.J., Almazan R., Verdu M., Munoz A., Role of halogens in the mechanism of sensitization of uncooled PbSe infrared photodetectors. *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93, No 3. P. 1778–1784.
65. Böberl M., Fromherz T., Roither J., Pillwein G., Springholz G., Heiss W. Room temperature operation of epitaxial lead-telluride detectors monolithically integrated on midinfrared filters. *Applied Physics Letters.* 2006. Vol. 88. P. 041105.
66. Lawson W.D., Nielson S., Putley E.H., Young A.S. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe. *J. Phys. Chem. Solids.* 1959. Vol. 9, No 3-4. P. 325–329.
67. Rogalski A. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook. *Rep. Prog. Phys.* 2005. Vol. 68. P. 2267–2336.
68. Amir Karim, Jan Y Andersson Infrared detectors: Advances, challenges and new technologies. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2013. Vol. 51. P. 012001.
69. Liu H.C, Song C.Y., Shen A., Gao M., Wasilewski Z.R., Buchanan M., GaAs/AlGaAs quantum-well photodetector for visible and middle infrared dual-band detection. *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77, No 16. P. 2437-2439.

70. Shkedy L., Markovitz T., Calahorra Z., Hirsh I., Shtrichman I., Megapixel digital InSb detector for midwave infrared imaging. *Optical Engineering*. 2011. Vol. 50, No 6. P. 061008
71. Suresh Perumal, Subhajit Roychowdhury, Kanishka Biswas High performance thermoelectric materials and devices based on GeTe. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016. Vol. 4, No 32. P. 1-51.
72. Faleev S. V., Leonard F. Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nanoinclusions. *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77. P. 214304.
73. Zhang Q., Liao B., Lan Y., Lukas K., Liu W., Esfarjani K., Opeil C., Broido D., Chen G., Ren Z. High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2013. Vol. 110, No 33. P. 13261–13266.
74. Banik A., Biswas K. High-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes with MoO₃ and PEDOT:PSS composition film as a hole injection layer. *J. Mater. Chem. A*. 2014. No 2. P. 9620-6024.
75. Banik Ananya, Shenoy U. Sandhya, Saha Sujoy, Waghmare Umesh V., Biswas Kanishka. High Power Factor and Enhanced Thermoelectric Performance of SnTe-AgInTe₂: Synergistic Effect of Resonance Level and Valence Band Convergence. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, No 39. P. 13068–13075
76. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47. P. 12727.
77. Biswas K., He J., Zhang Q., Wang G., Uher C., Draid V.P. and Kanatzidis M.G. Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit. *Nature Chemistry*. 2011. Vol. 3, No 2. P. 160-166.
78. Zhao L.D., Hao S., Lo S.H., Wu C.I., Zhou X., Lee Y., Kanatzidis M.G. High Thermoelectric Performance via Hierarchical Compositionally Alloyed Nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135, No 19. P. 7364–7370.

79. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Ren Z. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science*. 2008. Vol. 320, No 5876. P. 634–638.
80. Skrabek E.A., Trimmer D.S. *Thermoelectrics Handbook* / ed. Rowe D.M. CRC Press: Boca Raton, 1995. 701 p.
81. Christakudi T.A., Plachkova S.K., Christakudis G.Ch. Thermoelectric Power of $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ Solid Solutions ($0 < x < 0.05$) in the Temperature Interval 80 to 350 K. *Phys. Status Solidi A*. 1995. Vol. 147. P. 211-220.
82. Gelbstein Y., Dado B., Ben-Yehuda O., Sadia Y., Dashevsky Z., Dariel M.P. Highly Efficient Ge-Rich $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ Thermoelectric Alloys. *J. Electron. Mater.* 2010. Vol. 39. P. 2049-2052.
83. Li S.P., Li J.Q., Wang Q.B., Wang L., Liu F.S., Ao W.Q. Synthesis and thermoelectric properties of the $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{PbTe})_x$ alloys. *Solid State Sciences*. 2011. Vol. 13, No 2. P. 399–403.
84. Perumal S., Roychowdhury S., Biswas K. Reduction of thermal conductivity through nanostructuring enhances the thermoelectric figure of merit in $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2016. Vol. 3. P. 125–132.
85. Hoang K., Mahanti S.D., Kanatzidis M.G. Impurity clustering and impurity-induced bands in PbTe-, SnTe-, and GeTe-based bulk thermoelectrics. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 115106.
86. Cook B.A., Kramer M.J., Wei X., HARRINGA J.L., Levin E.M. Nature of the cubic to rhombohedral structural transformation in $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$ thermoelectric material. *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 053715.
87. Yang S.H., Zhu T.J., Yu C., Shen J.J., Yin Z.Z., Zhao X.B. Improved Thermoelectric Properties of $(\text{GeTe})_{90}(\text{Ag}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_{3-y})_{10}$ by Tuning the Ag-to-Sb Ratio. *Journal of Electron. Mater.* 2011. Vol. 40. P. 1244–1248.
88. Singh K., Kumari S., Singh H. A review on GeTe thin film-based phase-change materials. *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13. P. 95–110.
89. Xie H., Zhang Y., Gao P. Thermoelectric-Powered Sensors for Internet of Things. *Micromachines*. 2023. Vol. 14. P. 31–47.

90. Zhao K., Liu K., Yue Z., Wang Y., Song Q., Li J., Guan M., Xu Q., Qiu P., Zhu H., Are Cu₂Te-Based Compounds Excellent Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31. P. 1903480.
91. Jaziri N., Boughamoura A., Müller J., Mezghani B., Tounsi F., Ismail M.A. Comprehensive Review of Thermoelectric Generators: Technologies and Common Applications. *Energy Rep.* 2020. Vol. 6. P. 264–287.
92. Leonov V., Torfs T., Fiorini P., Van Hoof C. Thermoelectric Converters of Human Warmth for Self-Powered Wireless Sensor Nodes. *IEEE Sens. J.* 2007. Vol. 7. P. 650–657.
93. Rösch A.G., Gall A., Aslan S., Hecht M., Franke L., Mallick M.M., Penth L., Bahro D., Friderich D., Lemmer U. Fully Printed Origami Thermoelectric Generators for Energy-Harvesting. *NPJ Flex. Electron.* 2021. Vol. 5. P. 1–8.
94. Dilhac J.M., Monthéard R., Bafleur M., Boitier V., Durand-Estèbe P., Tounsi P. Implementation of Thermoelectric Generators in Airliners for Powering Battery-Free Wireless Sensor Networks. *J. Electron. Mater.* 2014. Vol. 43. P. 2444–2451.
95. Ho C. Technologies for an autonomous wireless home health care system, *Sixth International Workshop on Wearable and Implantable Body Sensor Networks*, 2009. P. 29–34.
96. Penders J. Pop V., Caballero L., Vullers R. Power optimization in Body Sensor Networks: The case of an Autonomous Wireless EMG sensor powered by PV-cells. *32nd Annual International Conference of the IEEE EMBS*. Buenos Aires, Argentina, 2010. P. 2017–2020.
97. Torfs T. Wearable autonomous wireless electro-encephalography system fully powered by human body heat. *IEEE Sensors*. 2008. P. 1269–1272.
98. Lay-Ekuakille A., Vendramin G., Trotta A., Mazzotta G. Thermoelectric Generator Design Based on Power from Body Heat for Biomedical Autonomous Devices. *Proceedings of the 2009 IEEE International Workshop on Medical Measurements and Applications*. Cetraro, Italy, 2009. P. 1–4.
99. Ye T., Wang X., Li X., Yan A.Q., Ramakrishna S., Xu J. Ultra-High Seebeck Coefficient and Low Thermal Conductivity of a Centimeter-Sized Perovskite

- Single Crystal Acquired by a Modified Fast Growth Method. *J. Mater. Chem. C* 2017, Vol. 5. P. 1255–1260.
100. Torfs T., Leonov V., Vullers R.J.M. Pulse Oximeter Fully Powered by Human Body Heat. *Sens. Transducers J.* 2007, Vol. 80. P. 1230–1238.
 101. Alic Chen, Paul K. Wright Medical Applications of Thermoelectrics // In book: Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics Chapter: CRC Press, 2012, P 26-1 – 26-21.
 102. Van Bavel M., Leonov V., Yazicioglu R.F., Torfs T., Van Hoof C., Posthuma N.E., Vullers R.J.M. Wearable Battery-Free Wireless 2-Channel EEG Systems Powered by Energy Scavengers. *Sens. Transducers J.* 2008. Vol. 94. P. 103–115.
 103. Bartlett J.M.S., Stirling D., Bartlett J.M.S., Stirling D. PCR Protocols, vol. 226, New Jersey: Humana Press, 2003. P. 4–6.
 104. Gibson J.S., Liu X., Georgakopoulos S.V., Wie J.J., Ware T.H., White T.J. Reconfigurable Antennas Based on Self-Morphing Liquid Crystalline Elastomers. *IEEE Access.* 2016. Vol. 4. P. 2340–2348.
 105. Solanki P.M. Materials Selection Criteria for Thermoelectric Power Generators Performance Enhancement: A Critical Review: *International Journal of Science, Spirituality, Business and Technology.* 2014. Vol. 3, No. 1. P. 2277–7261.
 106. Su L., Wang D., Wang S., Qin B., Wang Y., Qin Y., Jin Y., Chang C., Zhao L.D. High Thermoelectric Performance Realized through Manipulating Layered Phonon-Electron Decoupling. *Science.* 2022. Vol. 375. P. 1385–1389.
 107. Chang C., Wu M., He D., Pei Y., Wu C.F., Wu X., Yu H., Zhu F., Wang K., Chen Y. 3D Charge and 2D Phonon Transports Leading to High Out-of-Plane ZT in n-Type SnSe Crystals. *Science.* 2018. Vol. 360. P. 778–783.
 108. Fu Y., Zhang Q., Hu Z., Jiang M., Huang A., Ai X., Wan S., Reith H., Wang L., Nielsch K. Mg₃(Bi,Sb)₂ Based Thermoelectric Modules for Efficient and Reliable Waste-Heat Utilization up to 750 K. *Energy Environ. Sci.* 2022. Vol. 15. P. 3265–3274.
 109. Crispin X., Bubnova O. Towards Polymer-Based Organic Thermoelectric Generators. *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 9345–9362.

110. Sun Y., Qiu L., Tang L., Geng H., Wang H., Zhang F., Huang D., Xu W., Yue P., Guan Y.S. Flexible N-Type High Performance Thermoelectric Thin Films of Poly(Nickel-Ethylenetetra-thiolate) Prepared by an Electrochemical Method. *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 3351–3358.
111. Zhang Y., Gao P. Hybrid Photovoltaic/Thermoelectric Systems for Round-the-Clock Energy Harvesting. *Molecules.* 2022. Vol. 27, No 21. P. 7590.
112. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature.* 2008. No. 451, P. 163–167.
113. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Дзумедзей Р.О., Возняк О.М., Лисак А.В. Оптимізація термоелектричної добротності кристалічних PbX (X = S, Se, Te). *Фізика і хімія твердого тіла.* 2013. Т. 14, № 2. С. 383–389.
114. Johannes de Boor By, Schmidt V. Complete Characterization of Thermoelectric Materials by a Combined van der Pauw Approach. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 4303–4307.
115. Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects. *Solid State Physics: Electrical, Magnetic, and Optical Properties*, 1959. P. 145–170.
116. Gaj J.A. *Physics and Fundamental Theory. Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, 2011. 647 p.
117. Vandamme L.E.J., Oosterhoff S. Annealing of Ion-Implanted Resistors Reduces the 1/f Noise. *J. Appl. Phys.* 1986. Vol. 59, No. 9. P. 3169–3174.
118. Баранський П.І., Беляєв О.Є., Гайдар Г.П. Кінетичні ефекти в багатодолинних напівпровідниках. Київ: Науково-виробниче підприємство «Видавництво “Наукова думка” НАН України», 2019. 447 с.
119. Lee J.H., Cristaloveanu S., Chovet A. Non-Homogeneous Electrical Transport Through Silicon-on-Sapphire Thin Films: Evidence of the Internal Stress Influence. *Solid State Electron.* 1982. Vol. 25, No. 9. P. 947–953.
120. Look D.N. Schottky-Barrier Profiling Techniques in Semiconductors: Gate Current and Parasitic Resistance Effects. *Appl. Phys.* 1985. Vol. 57, № 2. P. 377—383.

121. Yiliang Wu, Yuning Li, Beng S. Ong Printed Silver Ohmic Contacts for High-Mobility Organic Thin-Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, No 13. P. 4202–4203.
122. Lilyana K, Roumen K. Ohmic contacts for high power and high temperature microelectronics. In: Takahata K, editor. *Micro Electronic and Mechanical Systems*. Rijeka: InTech, 2009. P. 293–318.
123. Bazin A.E., Michaud J.F., Cayrel F., Portail M., Chassagne T., Zielinski M., Collard E., Alquier D. High Quality Ohmic Contacts on n-type 3C-SiC. *Obtained by High and Low Process Temperature AIP Conference Proceedings*. 2010. No 1292. P. 51–54.
124. Vandamme L.K.J., Kuijper A.H. Conductance Noise Investigations on Symmetrical Planar Resistors with Finite Contacts. *Solid State Electron.* 1979. Vol. 22, No 11. P. 981–986.
125. Горічок І.В. Дефектна підсистема гетерофазних термоелектричних матеріалів на основі сполук А4В6 та їх властивості: дис. ... д-ра ф.-м. наук: 01.04.07 / Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича. Чернівці, 2019. 382 с.
126. Галушак М.О., Ральченко В.Г., Ткачук А.І., Фреїк Д.М. Методи вимірювання теплопровідності масивних твердих тіл і тонких плівок (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т.14, № 2. С. 317–344.
127. Czichos H., Saito T., Smith L. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Würzburg: Stürtz AG, 2006. 1190 с.
128. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Лудчак І.Ю., Термена І.С. Проектування й технологія генераторних модулів із секційних термоелементів на основі Bi-Te. *Термоелектрика*. 2010. №1. С. 58–69.
129. Beltrán-Pitarch B., Prado-Gonjal J., Powell A.V., García-Cañadas J. Experimental conditions required for accurate measurements of electrical resistivity, thermal conductivity, and dimensionless figure of merit (ZT) using Harman and impedance spectroscopy methods. *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 125, No. 2. P. 025111.

130. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M. J. Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect. *Appl. Phys.* 1959. Vol. 30. P. 1351–1359.
131. Тур Ю.В., Павловський Ю.В., Вірт І.С. Вимірювання термоелектричних параметрів тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів методом Хармана. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 3. С. 306-310.
132. Wang H., Sen M. Analysis of the 3-omega method for thermal conductivity measurement. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009. Vol. 52. P. 2102–2109.
133. Галушак М.О., Ральченко В.Г., Фреїк Д.М., Ткачук А.І. Аналіз методів визначення теплопровідності тонких плівок. *Методи та прилади контролю якості*. 2012. Т. 1, №28. С. 162–167.
134. Курило І.В., Лопатинський І.С., Рудий І.О., Фружинський М.С., Вірт І.С., Шкумбатюк Т.П. Тонкоплівкові термоелектричні модулі на основі вузькощілинних напівпровідників. Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Електроніка. 2009. № 646. С. 17–23.
135. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics*, 1961. Vol. 32. P. 1679–1684.
136. Krali E., Durrani Zahid A.K. Seebeck coefficient in silicon nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 143102.
137. Penco G., Barni D., Michelato P. Pagani C. Thermal properties measurements using laser flash technique at cryogenic temperature. Particle Accelerator Conference. 2001. № 2. С. 1231.
138. Bux S.K., Fleurial J.P., Kaner R.B. Nanostructured materials for thermoelectric applications *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 8311–8324.
139. Favaloro T., Ziabari A., Bahk J.-H., Burke P., Lu H., Bowers J., Gossard A., Bian Z., Shakouri A. High temperature thermoreflectance imaging and transient Harman characterization of thermoelectric energy conversion devices. *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 116. P. 034501-1– 034501-8.

140. Bell L.E., Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*. 2008. Vol. 321. P. 1457–1461.
141. Yang J., Stabler F.R., Automotive applications of thermoelectric materials. *J. Electron. Mater.* 2009. Vol. 38. P. 1245-1251.
142. Allen D.T., Bass J.C., Elsner N.B., Ghamaty S., Morris C.C. Milliwatt thermoelectric generator for space applications. *AIP Conf. Proc.* 2000. Vol. 504. P. 1476–1481.
143. Cataldo R.L., Bennett G.L., Space U.S Radioisotope Power Systems and Applications: Past, Present and Future. *Radioisotopes-Applications in Physical Sciences, InTech*. 2011. № 22.
144. Harman T.C. Special techniques for measurement of thermoelectric properties. *J. Appl. Phys.* 1958. Vol. 29. P. 1373.
145. Тур Ю.В., Павловський Ю.В., Вірт І.С. Вимірювання термоелектричних параметрів тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів методом Хармана. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 3. С. 306-310.
146. Singh R., Bian Z., Shakouri A., Zeng G., Bahk J.-H., Bowers J.E., Zide J.M., Gossard A.C. Effect of nanoparticle scattering on thermoelectric power factor. *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. P. 212508.
147. Bian Z., Zhang Y., Schmidt H., Shakouri A. IEEE Proceedings of 24th International Conference on Thermoelectrics. (IEEE, 2005). 2005. P. 76–78.
148. Mayer P.M., Luerssen D., Ram R.J., Hudgings J.A., Theoretical and experimental investigation of the thermal resolution and dynamic range of CCD-based thermoreflectance imaging. *Journal of the Optical Society of America A*. 2007. Vol. 24. P. 1156–1163.
149. Farzaneh M., Maize K., Luerssen D., Summers J.A., Mayer P.M., Raad P.E., Pipe K.P., Shakouri A., Ram R.J., Hudgings J.A., CCD-based thermoreflectance microscopy: principles and applications. *J. Phys. D:Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 143001.

150. Grauby S., Forget B.C., Hole S., Fournier D. High resolution photothermal imaging of high frequency phenomena using a visible charge coupled device camera associated with a multichannel lock-in scheme. *Rev. Sci. Instrum.* 1999. Vol. 70, P. 3603.
151. Singh R., Shakouri A. Thermostat for high temperature and transient characterization of thin film thermoelectric materials. *Rev. Sci. Instrum.* 2009. Vol. 80. P. 025101.
152. By Johannes de Boor, Volker Schmidt Complete Characterization of Thermoelectric Materials by a Combined van der Pauw Approach. *Adv. Mater.* 2010, Vol. 22. P. 4303–4307
153. Diego Reyes-Romero, Franz Kohl, Thomas Voglhuber-Brunnmaier, Bernhard Jakoby, Thilo Sauter, and Gerald Anton Urban Thermal Properties of a Thin-Film Membrane Embedded in a Multiparameter Wind Senso – On-Device Characterization Utilizing a Transient Measurement Approach Roman Beigelbeck, Samir Cerimovic. *IEEE Sensors Journal.* 2016. Vol. 16, No. 10. P. 3409–3418.
154. Paul O., Ruther P, Plattner L., Baltes H. A thermal van der Pauw test structure *IEEE Transactions on semiconductor manufacturing.* 2000. Vol. 13. P. 159.
155. Iwasaki H., Morita H., Hasegawa Y. Mean free path limitation of thermoelectric properties of bismuth nanowire. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 47. P. 3576.
156. Kobayashi W., Tamura W., Terasaki I. Thermal conductivity of thermoelectric rhodium oxides measured by a modified Harman method. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 77. P. 074606.
157. Johannes de Boor, Volker Schmidt Efficient thermoelectric van der Pauw measurements. *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99, P. 022102-1-3
158. De Boor J., Schmidt V.. Complete Characterization of Thermoelectric Materials by a Combined van der Pauw Approach. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 4303.
159. Adam D., Downey P., Timothy P. Hogan Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments.* 2007. Vol. 78. P. 093904-1-12.

160. Chavez J.A., Ortega J.A., Salazar J., Turo A., Garcia M.J. Proceedings of the *17th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*. 2000. Vol. 2. P. 1019-1023.
161. Simon Lineykin, Shmuel Ben-Yaakov. Modeling and analysis of thermoelectric modules. *IEEE Transactions on Industry Applications*. 2007. Vol. 43, No. 2. P. 505-512.
162. Wesolowski D.E., Goeke R.S., Morales A.M., Goods S.H., Sharma P.A., Saavedra M.P., Reyes-Gil K.R., Neel W.C.G., Yang N.Y.C., Apblett C.A. Development of a Bi_2Te_3 -based thermoelectric generator with high-aspect ratio, free-standing legs. *Journal of Materials Research*. 2012. Vol. 27, No. 8. P. 1149–1156.
163. Lopez L., Grauby S., Dilhaire S., Salhi M., Claeys W., Lefevre S., Volz S., Characterization of the thermal behavior of PN thermoelectric couples by scanning thermal microscope. *Microelectron. J*. 2004. Vol. 35. P. 797–803.
164. Dilhaire S., Patino-Lopez L.-D., Grauby S., Rampnoux J.-M., Jorez S., Claeys W., 21st International Conference on Thermoelectronics Proceedings. 2002. P. 321-324.
165. Maillet D. Thermal Quadrupoles: Solving the Heat Equation Through Integral Transforms. New York: Wiley, 2000. P. 388.
166. Yasuhiro Hasegawa, Mioko Otsuka Temperature dependence of dimensionless figure of merit of a thermoelectric module estimated by impedance spectroscopy. *Aip Advances*. 2018. Vol. 8, P. 075222-1– 075222-11.
167. Mioko Otsuka, Yasuhiro Hasegawa, Taichi Arisaka, Ryo Shinozaki, Hiroyuki Morita. Dimensionless figure of merit and its efficiency estimation for transient response of thermoelectric module based on impedance spectroscopy. *Applied Physics Express*. 2017. Vol. 10. P. 115801-1– 115801-4
168. Jorge Garcia-Canadas, Gao Min Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 116. P. 174510.

169. Andrea De Marchi, Valter Giaretto An accurate new method to measure the dimensionless figure of merit of thermoelectric devices based on the complex impedance porcupine diagram. *Review of Scientific Instruments*. 2011. Vol. 82. P. 104904-1 – 104904-10.
170. Mioko Otsuka, Hiroki Terakado, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Md. Zahidul Islam, Georg Bastian, Alexander Stuck Thermal diffusivity measurement using thermographic method and performance evaluation by impedance spectroscopy for thermoelectric module. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 55. P. 126601-1–126601-7.
171. Iwasaki H., Koyano M., Hori H. Evaluation of the Figure of Merit on Thermoelectric Materials by Harman Method. *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 41. P. 6606-6609.
172. Iwasaki H., Hori H. Thermoelectric property measurements by the improved Harman method. *24th International Conference on Thermoelectrics*. Clemson, SC, USA, 2005, P. 513-516.
173. Iwasaki H., Yokoyama S., Tsukui T., Koyano M., Hori H., Sano S. Evaluation of the Figure of Merit of Thermoelectric Modules by Harman Method. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 42, No 6R. P. 3707-3708.
174. Kobayashi W., Tamura W., Terasaki I. Thermal Conductivity and Dimensionless Figure of Merit of Thermoelectric Rhodium Oxides Measured by a Modified Harman Method. *Journal of Electronic Materials*. 2009. Vol. 38. P. 964-967.
175. Fujimoto S., Kaibe H., Sano S., Kajitani T. Development of Transient Measurement Method for investigating Thermoelectric Properties in High Temperature Region. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 45. P. 8805–8809.
176. Castillo E.E., Hapenciuc C.L., Borca-Tasciuc, T. Thermoelectric characterization by transient Harman method under nonideal contact and boundary conditions. *Review of Scientific Instruments*. 2010. Vol. 81, No 4. P. 044902.

177. Putilin A.B., Yuragov E.A. An Analysis of the Possibilities of Modern Methods of Measuring the Efficiency of Thermoelectric Elements and Their Realization. *Measurement Techniques*. 2003. Vol. 46, No 12. P. 1173–1179.
178. Degiovanni A., Remy B., Andre S. Transient radiation-conductive heat transfer problems: “The quadrupole method.” *Journal of Thermal Science*. 2002. Vol. 11, No 4. P. 359–371.
179. Мещеряков В.І., Журавльов Ю.І. Прогнозування показників надійності термоелектричних охолоджувачів. *VII Міжнародна науково-практична конференція “Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті” (MINTT-2015)*, Херсон, Україна, 2015. P. 287-289.
180. Leistner H.D., Treitinger L. Computer-Controlled Apparatus for Automatic Resistivity and Hall Effect Measurements. *Frequenz*. 1975. Vol. 29, No 7. P. 206–210.
181. Look D.C., Farmer J.W. Automated High Resistivity Hall Effect and Photoelectronic Apparatus. *Phys. E: Sci. Instrum*. 1981. Vol. 14, No 4. P. 472–477.
182. Blight S.R., Nicholls R.E., Sangha S.P.S. Automated Hall Profiling System for the Characterization of Semiconductors at Room and Liquid Nitrogen Temperatures. *J. Phys. E: Sci. Instrum*. 1988. Vol. 21, No 5. P. 470–479.
183. Ashish Kumar, Ashutosh Patel, Saurabh Singh, Asokan K., Kanjilal D. Apparatus for Seebeck coefficient measurement of wire, thin film and bulk materials in the wide temperature range (80 – 650 K). *Review of scientific instruments*. 2019. Vol. 90, No 10. P. 104901.
184. Martin J., Tritt T., Uher C. High temperature Seebeck coefficient metrology. *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 108. P. 121101.
185. De Boor J., Muller E. Data analysis for Seebeck coefficient measurements. *Review of scientific instruments*. 2013. Vol. 84. P. 065102.
186. Hitchcock D., Waldrop S., Williams J., Tritt T.M. A Modified Van der Pauw Setup for Measuring The Resistivity and Thermopower of Thermoelectric Materials of Varying Thicknesses. *Functional Materials Letters*. 2013. Vol. 06, No 05. P. 1340009.

187. Ponnambalam V., Lindsey S., Hickman N.S., Tritt T.M. Sample probe to measure resistivity and thermopower in the temperature range of 300–1000 K. *Review of Scientific Instruments*. 2006. Vol. 77. P. 073904.
188. Zhou, Z., Uher C. Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature. *Review of Scientific Instruments*. 2005. Vol. 76, No 2. P. 023901.
189. Kelling S., Paoloni F., Huang J., Ostanin V.P., Elliott S.R. Simultaneous readout of multiple microcantilever arrays with phase-shifting interferometric microscopy. *Review of Scientific Instruments*. 2009. Vol. 80, No 9. P. 093101.
190. Dasgupta T., Umarji A.M. Apparatus to measure high-temperature thermal conductivity and thermoelectric power of small specimens. *Review of Scientific Instruments*. 2005. Vol. 76, No 9. P. 094901.
191. Frank F., Arrell C., Witting T., Okell W.A., McKenna J., Robinson J.S., Tisch J.W.G. Invited Review Article: Technology for Attosecond Science. *Review of Scientific Instruments*. 2012. Vol. 83, No 7. P. 071101.
192. Rasit Ahiska. TEGPAS a new apparatus for test of thermoelectric generators / Ahiska. Rasit. *Journal of thermoelectricity*. 2014. No 5. P. 55-66.
193. Ahiska R., Mamur H., Ulis M. Modeling and Experimental Study of Thermoelectric Module as Generator. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 2011. Vol. 26. P. 889-896.
194. Ahiska R., Dislitas S. Computer Controlled Test System for Measuring the Parameters of the Real Thermoelectric Module. *Energy Conversion and Management*. 2011. Vol. 52. P. 27-36.
195. Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Криницький О.С., Горічок І.В. Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання на основі кадмій телуриду ІІ. Основні досягнення і сучасний стан (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, №3. С. 744-758.
196. Romeo A., Artegiani E. Cdte-Based Thin Film Solar Cells: Past, Present and Future. *Energies*. 2021. Vol. 14, No. 6. P. 1684.

197. Ramanujam J., Bishop D.M., Todorov T.K., Gunawan O., Rath J., Nekovei R., Artegiani E., Romeo A. Flexible CIGS, CdTe and a-Si: H based thin film solar cells: A review. *Progress in Materials Science*. 2020. Vol. 110. P. 100619.
198. Morales-Acevedo A. Thin Film CdS/CdTe Solar Cells: Research Perspectives. *Solar Energy*. 2006. Vol. 80, No. 6. P. 675.
199. Gretener C., Perrenoud J., Kranz L., Kneer L., Schmitt R., Buecheler S., Tiwari A.N. CdTe/CdS thin film solar cells grown in substrate configuration. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2012. Vol. 21, No 8. P. 1580–1586.
200. Enríquez J.P., Mathew X., Hernández G.P., Pal U., Magana C., Acosta D.R., Guardian R., Toledo J.A., Puente G.C., Carvayar J.A.C. CdTe/CdS Solar Cells On Flexible Molybdenum Substrates. *Solar energy materials and solar cells*. 2004. Vol. 82, No 1-2. P. 307.
201. Aliyu M.M., Islam M.A., Hamzah N.R., Karim M.R., Matin M.A., Sopian K., Amin N. Recent Developments Of Flexible CdTe Solar Cells On Metallic Substrates: Issues And Prospect. *International Journal of Photoenergy*. 2012. No. 1, P. 1-10.
202. Sinha T., Lihare D., Khare A., A Review on The Improvement In Performance Of CdTe/CdS Thin-Film Solar Cells Through Optimization of Structural Parameters. *Journal of Materials Science*. 2019. Vol. 54, No. 19. P. 12189.
203. Tiwari A.N., Khrypunov G., Kurdzesau F., Bätzner D.L, Romeo A., Zogg H. CdTe Solar Cell In A Novel Configuration. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2004. Vol. 12, No. 1. P. 33.
204. Khairnar U.P., Bhavsar D.S., Vaidya R.U., Bhavsar G.P. Optical properties of thermally evaporated cadmium telluride thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2003. Vol. 80, No. 2. P. 421-427.
205. Gunjal S.D., Khollam Y.B., Jadkar S.R., Shripathi T., Sathe V.G., Shelke P.N., Mohite K.C. Spray pyrolysis deposition of p-CdTe films: Structural, optical and electrical properties. *Solar energy*. 2014. Vol. 106. P. 56-62.

206. Ding C., Ming Z., Li B., Feng L., Wu J. Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdTe thin films at higher FTO substrate temperature and in Ar+ O₂ atmosphere. *Materials Science and Engineering: B*. 2013. Vol. 178, No. 11. P. 801-806.
207. Rugen-Hankey S.L., Clayton A.J., Barrioz V., Kartopu G., Irvine S.J.C., McGettrick J.D., Hammond D. Improvement to thin film CdTe solar cells with controlled back surface oxidation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. Vol. 136. P. 213-217.
208. Chakrabarti R., Dutta J., Maity A.B., Chaudhuri S., Pal A.K. Photoconductivity of CdTe films. *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 288, No. 1-2. P. 32–35.
209. Levi D.H., Green M.A., Hishikawa Y., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J., Ho-Baillie A.W. Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress in Photovoltaics*. 2017. 26 (NREL/JA-5J00-70757).
210. Chander S., Dhaka M.S. Preparation and physical characterization of CdTe thin films deposited by vacuum evaporation for photovoltaic applications. *Advanced Materials Letters*. 2015. Vol. 6, No. 10. P. 907-912.
211. Piskorski K., Niemiec M., Borowicz L., Przewlocki H.M. A measurement system for the photoelectric and electrical characterization of modern semiconductor devices. *Measurement Science and Technology*, Vol. 28, No 5. P. 055012.
212. Piskorski K., Przewlocki H.M., Passi V., Ruhkopf J., Lemme M.C., Photoelectric Measurements of the Modern Graphene-Insulator-Semiconductor (GIS) Test Structures. *2018 25th International Conference "Mixed Design of Integrated Circuits and System" (MIXDES)*. Gdynia, Poland, 2018. P. 319-323.
213. Kosyachenko L.A. Problems of efficiency of photoelectric conversion in thin film CdS/CdTe solar cells. *Semiconductors*. 2006. Vol. 40. P. 710–727.
214. Mirzaev Uchkun, Abdullaev Elnur. Study of the Electrical Characteristics of a Solar Panel for Multi-Residential Apartments Using a Computerized Measuring Stand. *International Journal of Academic Engineering Research (IJAER)*. 2020. Vol. 4, No 4. P. 59-61.

215. Troshin P.A., Susarova D.K., Moskvina Y.L., Myshkovskaya E.N. Impedance Measurements as a Simple Tool to Control the Quality of Conjugated Polymers Designed for Photovoltaic Applications. *Advanced Functional Materials*. 2010. V. 20, No 24. P. 4351–4357.
216. Прокопів В.В. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами. *Вісник Прикарпатського ун-ту. Математика. Фізика. Хімія*. 1999. Вип. 2. С. 41–49.
217. Kukushkin S.A. Kinetics of thin film nucleation from multicomponent vapor. *J.Ph.Chem.Solids*. 1995. Vol. 56, № 6. P. 831-838.
218. Andrievski R.A. Films as nanostructured materials with characteristic mechanical properties. *Mater. Trans*. V.42, No 8. 2001. P. 1471-1473.
219. Яворський Я.С. Структура і властивості парофазних конденсатів на основі PbTe у системах Pb-Sb(Bi)-Te: Дис... канд. фіз.-мат. Наук: 01.04.18 / Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. Івано-Франківськ, 2013. 193 с.
220. Software certification. STOE WinXPOW, version 3.03: Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany. 2010.
221. Software certification. PowderCell for Windows (version 2.4) [Kraus W., Nolze G.]: Federal Institute for Materials Research and Testing: Rudower Chaussee 5, Berlin GE, March 2000.
222. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запужляк Р.І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано-Франківськ, Плай, 2000, 250 с.
223. Дзундза Б.С. Автоматизований програмно-апаратний комплекс для вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів. *Термоелектрика*. 2018. №5. С. 5-12.
224. Галушак М. О., Дзундза Б. С., Ткачук А. І., Фреїк Д. М. Автоматизований комплекс для вимірювань термоелектричних параметрів напівпровідників. *Методи та прилади контролю якості*. 2013. № 1 (30). С. 79–83.

225. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Ткачук А.І., Кушнір Т.П. Автоматизація вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С. 816–820.
226. Dzundza B., Nykyruy L., Parashchuk T., Yavorsky Y., Chernyak L., Dashevsky Z. Transport and thermoelectric performance of n-type PbTe films. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. 2020. V. 588. P. 412178-1-8.
227. Saliy Y.P., Dzundza B.S., Bylina I.S., Kostyuk O.B. The influence of the technological factors of obtaining on the surface morphology and electrical properties of the PbTe films doped Bi. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol 8, N 2, 2016, P. 02045-02051.
228. Maksymuk M., Dzundza B., Matkivsky O., Shneck R., Dashevsky Z. Development of the high performance thermoelectric unicouple based on Bi₂Te₃ compounds. *Journal of Power Sources*. 2022. Vol. 530. P. 231301.
229. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yaremiy I.P., Mokhnatskyi M.L., Yavorskyu Ya.S. Kinetic phenomena and thermoelectric properties of polycrystalline thin films based on PbSnAgTe compounds. *Journal of Nano - and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, N 5. P. 05004-1 – 05004-6.
230. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Биліна І.С., Люба Т.С. Явища переносу у парофазних конденсатах PbTe-Bi₂Te₃ на ситалі. *Журнал нанота електронної фізики*. 2013. Т.5, №3. С. 03054-1 - 03054-6.
231. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Люба Т.С., Матківський О.М. Явища переносу у парофазних конденсатах PbTe-Bi₂Te₃ на поверхні слюди. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2014. Т. 5. № 1. С. 82-88.
232. Дзундза Б.С., Чав'як І.І., Межиловська Л.Й., Костюк О.Б. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок станум телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №1. С. 120-122.
233. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Pysklynets U.M., Dashevsky Z.M. Development of high-precision hardware and software tools for automated determination of the characteristics of thermoelectric devices. *Physics and chemistry of solid state*. 2023. V. 24, No 2. P. 278-283.

234. Colinge J.P., Colinge C.A. *Physics of Semiconductor Devices*. Springer Science & Business Media, 2007. 436 p.
235. Edwards P. *Manufacturing Technology in the Electronics Industry: An introduction*. Springer Science & Business Media, 2012. 248 p.
236. Hezel R. *Silicon Nitride in Microelectronics and Solar Cells*. Springer Science & Business Media, 2013. 401 c.
237. Salazar, K., Marcia, K. Mineral commodity summaries. *U.S. Geological Survey: Reston, Virginia*. 2012. P. 58–60.
238. Kameineni V.K., Raymond M., Bersch E.J., Doris B.B., Diebold A.C. GaAs structures with a gate dielectric based on aluminum-oxide layers. *J. of Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 093525
239. Yatabe Z., Asubar J. T., Hashizume T. Insulated gate and surface passivation structures for GaN-based power transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016. Vol. 49, No 39. P. 393001.
240. Novosiadlyi S., Kotyk M., Dzundza B., Gryga V., Novosiadlyi S., Mandzyuk V. Formation of carbon films as the subgate dielectric of GaAs microcircuits on si-substrates. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. V 5, N 5 (89). P. 26-34.
241. Новосядлий С.П. Фізико-технологічні основи субмікронної технології ВІС. Івано-Франківськ: Сімик, 2007. 370 с.
242. Novosyadlyj S.P., Dzundza B.S., Gryga V.M., Novosyadlyj S., Kotyk M.V., Mandzyuk V.M. Research into constructive and technological features of epitaxial gallium-arsenide structures formation on silicon substrates. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 3, No. 5 (87). P. 54–61.
243. Novosiadlyi S.P., Gryga V.M., Dzundza B.S., Novosiadlyi S., Mandzyuk V.I., Klym H., Poplavskyi O.P. Features of formation of microwave GaAs structures on homo and hetero-transitions for the submicron LSIC structures. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 1, No. 5 (97). P. 13–19.

244. Novosyadlyj S.P., Kotyk M.B., Dzundza B.S., Gryga V.M., Novosyadlyi S., Mandzyuk V.I. Development of technology of superconducting multilevel wiring in speed GaAs structures of LSI/VLSI. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 1, № 5 (91). P. 53–62.
245. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Маковишин В.І., Межиловська Л.Й., Бачук В.В. Термоелектричні властивості парофазних конденсатів на основі легованого телуриду олова SnTe:Bi. *Термоелектрика*. 2014. №3. С. 24-27.
246. Патент на винахід №. 126766 Україна. Програмно-апаратний комплекс для досліджень термоелектричних властивостей напівпровідникових структур / Дзундза Б.С.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201910764; заявл. 31.10.2019; 01.02.2023, бюл. № 5.
247. Zhao L.D., Lo S.H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 2014. Vol. 508, No 7496. P. 373-380.
248. Chen Z.G., Han G., Yang L., Cheng L., Zou J. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012. Vol. 22, No 6, P. 535.
249. Wisz G., Virt I., Sagan P., Potera P., Yavorskyi R. Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition. *Method Nanoscale Research Letters*. 2017, Vol. 12. P. 253-260.
250. Dzundza B.S. Kostyuk O.B., Mazur T. Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures. *39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. Kyiv, Ukraine, 2019. С. 635–639.
251. Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Никируй Л.І., Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 76 №3. P. 405-417.
252. Дзундза Б.С., Прокопів В.В., Мазур Т.М., Юрчишин Л.Д. Автоматизація вимірювань фотоелектричних параметрів високоімпедансних

- напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 4. С. 363–367.
253. Petritz R.L. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface. *Phys. Rev.* 1958. Vol. 110. P. 1254.
254. Sondheimer E.H. The Influence of a Transverse Magnetic Field on the Conductivity of Thin Metallic Films. *Phys. Rev.* 1950. Vol. 80. P. 401.
255. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V. The influence of surface on scattering of carriers and kinetic effects in n-PBTE films. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. Vol. 15, No 2. P. 277–288.
256. Jensen J.D., Schoolar R.B. Surface charge transport in $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ and $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Se}$ epitaxial films. *J. Vac. Sci. Technol.* 1976. Vol. 13, No 4. P. 920-925.
257. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С., Яремій І.П. Кінетичні явища та термоелектричні властивості полікристалічних тонких плівок на основі сполук PbSnAgTe . *Журнал Нано- та Електронної Фізики*. 2017. Т. 9, №5. С. 05004–1–6.
258. Khokhlov D., Lead Chalcogenides Physics and Applications. London: Taylor & Francis: 2003. 720 p.
259. Zemel J.N., Jensen J.D., Schoolar R.B. Electrical and Optical Properties of Epitaxial Films of PbS, PbSe, PbTe, and SnTe. *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, No 1A. P. A330-A343.
260. Tellier C.R., Rabel M., Tosser A.J. Hall coefficient of thin films in a mean free path model. *J. Phys. F: Metal Phys.* 1978. Vol. 8. P. 2357.
261. Tellier C.R., Tosser A.J., Boutrit C. The Mayadas-Shatzkes conduction model treated as a Fuchs-Sondheimer model. *Thin Solid Films*. 1977. Vol. 44, No 2. P. 201–208.
262. Seto J.Y. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*. 1975. Vol. 46, No 12. P. 5247–5254.

263. Vaya P.R., Majht J., Gopalam B.S.V., Dattatrepan C. Thickness Dependence of Hall Mobility of HWE Grown PbTe Films. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1985. Vol. 87, No 341. P. 341-350.
264. Салій Я.П., Фреїк І.М. Електротехнічна модель електропровідності тонких полікристалічних плівок PbTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т. 5, № 1. С. 94–95.
265. Dunets R.B., Dzundza B.S., Deichakivskyi M.V., Mandzyuk V.I, Terletsky A., Poplavskyi O.P. Methods of computer tools development for measuring and analysis of electrical properties of semiconductor films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 1/9, No. 103. P. 32–38.
266. Дзундза Б.С. Вплив міжфазних меж на розсіювання носіїв струму у плівках телуриду свинцю та олова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 384–388.
267. Фреїк Д. М., Дзундза Б. С. Вплив поверхні на транспортні процеси в тонких плівках халькогенідів олова. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2008. Т. 6, № 4. С. 1111–1117.
268. Дзундза Б.С., Межиловська Л.Й., Матеїк Г.Д., Яворський Я.С., Ткачук А.І. Вплив товщини на кінетичні параметри тонких плівок PbTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 11, № 1. С. 110–112.
269. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Межиловська Л.Й. Вплив поверхні та міжзеренних меж на розсіювання носіїв струму у паро фазних конденсатах твердих розчинів PbTe-Sb₂(Bi₂)Te₃. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, №1. С. 82-85.
270. Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Матеїк Г.Д., Лисюк Ю.В. Зміна кінетичних параметрів плівок р-PbTe при тривалій витримці на повітрі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Vol. 12, No 1, С. 85-94.
271. Дзундза Б.С. Зміна кінетичних параметрів плівок SnTe при тривалій витримці на повітрі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. V. 12, No 3. С. 606-608.

272. Салій Я.П., Дзундза Б.С., Биліна І.С., Костюк О.Б. Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок PbTe легованих Ві. *Нано- і електронна фізика*. 2016. Т. 8, №2. С. 02045-1 – 02045-6.
273. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Перегінчук М.Ю. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легovanого плюмбум телуриду. *Термоелектрика*. 2016. №6. С. 55-61.
274. Palmeshofer L. Ion implantation in IV–VI semiconductors. *Appl. Phys.* 1984. Vol. 34, No 3. P. 139–153.
275. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yavorskyi Ya.S., Naidych B.P., Dzumedzey R.O., Makovyshyn V.I. Features of the fabrication and properties of thin-film energy converters based on doped PbTe. *XVII international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2021. P. 178.
276. Horichok I.V., Parashchuk T.O. Point defects in PbCdTe solid solutions. *J. Appl. Phys.* 2020. Vol. 127. P. 055704.
277. Gelbstein Y., Dashevsky Z., Dariel M.P. High performance *n*-type PbTe based materials for thermoelectric applications. *Physica B*. 2005. Vol. 363. P. 196–205.
278. Springholz G., *Molecular Beam Epitaxy of IV-VI Semiconductors. Low Dimensional Structures and Device Applications*, Elsevier Inc., Amsterdam, 2018.
279. Young D.L., Coutts T.J., Kaydanov V.I. Density-of-states effective mass and scattering parameter measurements by transport phenomena in thin films. *Rev. Sci. Instrum.* 2000. Vol. 71. P. 462–466.
280. Heremans J.P., Thrush C.M., Morelli D.T. Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures. *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. P. 115334.
281. Фреїк Д.М. Горічок І.В., Дикун Н.І., Лисюк Ю.В. Вплив технології виготовлення на термоелектричні властивості нестехіометричного і

- легованого пюмбум телуриду та твердих розчинів на його основі. *Термоелектрика*. 2011. №2. С. 43-49.
282. Sabo E.P., Technology of Chalcogenide Thermoelements. Physical Fundamentals. Structure and Properties of Materials. *J. Thermoelectricity*. 2002. No 1. P. 61–68.
283. Kajikawa T. Current Status of Research and Dvelopments in Technology of Thermoelectric Generation in Japan. *J. Thermoelectricity*. 2009. No 1. P. 18-30.
284. Saliy Y.P., Freik D.M., Yurchyshyn I.K., Freik I.M. Periodicity of the Distribution of Intrinsic Defects in Epitaxial PbTe Films. *J. Nano- and Electronic Physics*. 2013. Vol. 5, No 3. P. 03038.
285. Freik D.M., Saliy Y.P., Lishchynskyy I.M., Bachuk V.V., Stefaniv N.Y. Evolution of Growth Processes of Paraphase Nanostructures of Lead Telluride, *J. Nano- and Electronic Physics*. 2012. Vol. 4, No 2. P. 02011.
286. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, №3. С 368–371.
287. Лоп'янко М.А., Мудрий С.І., Оптанасюк С.В., Горічок І.В., Яворський Я.С. Термоелектричні властивості легovanого сріблом пюмбум телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, N 2. С. 193.
288. Kostyuk, O., Yavorsky, Ya., Dzundza, B., Dashevsky, Z. Development of thermal detector based on flexible film thermoelectric module. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. Vol. 22, No 1. P. 45–52.
289. Maksymuk M., Parashchuk T., Dzundza B., ChernyakL., Dashevsky Z. Highly efficient bismuth telluride–based thermoelectric microconverters. *Materials Today Energythis*. 2021. V. 21. P. 100753.
290. Parashchuk T., Chernyak L., Nemov S., Dashevsky Z. Influence of Deformation on $Pb_{1-x}In_xTe_{1-y}I_y$ and $Pb_{1-x-y}Sn_xIn_yTe$ Films. *Physica Status Solidi (b)*. 2020. Vol. 257, No 12. P. 2000304.
291. Zhang X., Zhao L.D. Influence of Deformation on $Pb_{1-x}In_xTe_{1-y}I_y$ and $Pb_{1-x-y}Sn_xIn_yTe$ Films. *Journal of Materiomics*. 2015. Vol. 1, No 2. P. 92–105.

292. Shi X., Yang J., Salvador J.R., Chi M., Cho J.Y., Wang H., Bai S., Yang J., Zhang W., Chen L. Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133, No 20. P. 7837–7846.
293. Horichok I., Ahiska R., Freik D., Nykyruy L., Mudry S., Matkivskiy O., Semko T. Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the Ag-Pb-Sb-Te System. *Journal of Electronic Materials*. 2015. Vol. 45, No 3. P. 1576–1583.
294. Kranz L., Gretener C., Perrenoud J. Doping of polycrystalline CdTe for high-efficiency solar cells on flexible metal foil. *Nat Commun*. 2013. Vol. 4. P. 2306–2313.
295. Lalitha S., Karazhanov S. Z., Ravindran P., Senthilarasu S., Sathyamoorthy R., Janabergenov J. Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2007. Vol. 387, No. 1-2. P. 227–238.
296. Islam M. A., Huda Q., Hossain M. S., Aliyu M. M., Karim M. R., Sopian K., Amin N. High quality 1 μm thick CdTe absorber layers grown by magnetron sputtering for solar cell application. *Current Applied Physics*. 2013. Vol. 13. P. 115-121.
297. Echendu O. K., Fauzi F., Weerasinghe A. R., Dharmadasa I. M. High shortcircuit current density CdTe solar cells using all-electrodeposited semiconductors. *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 556. P. 529–534
298. Enríquez J. P., Mathew X. The effect of annealing on the structure of CdTe films electro-deposited on metallic substrates. *Journal of crystal growth*. 2003. Vol. 259, No. 3. P. 215–222.
299. Kumarasinghe P. K., Dissanayake A., Pemasiri B. M., Dassanayake B. S. Effect of post deposition heat treatment on microstructure parameters, optical constants and composition of thermally evaporated CdTe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. Vol. 58. P. 51–60.

300. Saliy Y. P., Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Adamiak S. The Surface Morphology of CdTe Thin Films Obtained by Open Evaporation in Vacuum. *Journal of nano-and electronic physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05016 - 05016-5.
301. Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Yavorskyi Y. S., Nykyruy L. I. Vapor phase condensation for photovoltaic CdTe films. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, No. 4. P. 410–416
302. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M. Method of study of photoelectric parameters of high impedance semiconductor films. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2019. No. 1. P. 30–35.
303. Pradip K.K. Temperature dependence of dc photoconductivity in CdTe thin films. *J. Phys.* 2003. Vol. 60, No 6. P. 1247-1257.
304. Прокопів В.В., Мазур Т.М., Гасюк І.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Яворський Я.С. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe. *VIII українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН–8, Ужгород, Україна, 2 - 4 жовтня, 2018.* – с 412–413.
305. Green M. A., Emery K., Hishikava Y., Warta W., Dunlop E.D.. Solar cell efficiency tables. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2016. Vol. 24. P. 3-11.
306. Прокопів В.В., Костюк О.Б., Дзундза Б.С., Мазур Т.М., Туровська Л.В., Матківський О.М., Дейчаківський М.В. Електричні властивості тонких шарів CdTe <Ca>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 4. С. 372–375.
307. Prokopiv, V.V., Dzundza, B.S., Sharun, S.V., Turovska, L.V., Matkivskyi, O.M. Electrical properties of cadmium telluride thin films doped with calcium and lithium. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No 2. P. 232-237.
308. Azimkhodzhaev KE, Kuchkarov KM, Razykov TM Thermal annealing effect on electric conductivity of polycrystalline CdTe films with CdCl₂ interstitial impurity. *Applied Solar Energy*. 2002. Vol. 38, No 4. P. 96-100.

309. Prokopiv V.V., Nykyruy L.I., Voznyak O.M., Dzundza B.S., Horichok I.V., Yavorskyi Ya.S., Matkivskyi O.M., Mazur T.M. The thermoelectric solar generator. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, No. 3. С. 372–375.
310. Zhu W., Deng Y., Wang Y., Shen S., Gulfam R. High-performance photovoltaic-thermoelectric hybrid power generation system with optimized thermal management. *Energy*. 2016. Vol. 100. 91-101.
311. Deng Y., Zhu W., Wang Y., Shi Y. Enhanced performance of solar-driven photovoltaic–thermoelectric hybrid system in an integrated design. *Solar energy*. 2013. Vol. 88. P. 182–191.
312. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S. The influence of the size effects on the thermoelectrical properties of PbTe thin films. *Journal of nano- and electronic physics*. 2016. V.8, №2. P. 02051-1 – 02051-6.
313. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Maksymuk M., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Development of spark plasma sintering (SPS) for preparation of nanocrystalline p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric material. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No. 4. P. 628–634.
314. Дзундза Б.С. Особливості проектування комп'ютерної системи для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників. В міжнародна науково-практична конференція “Прикладні науково-технічні дослідження”. Івано-Франківськ, Україна, 5-7 квітня 2021. С. 220–221.
315. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Лецин Р.Б., Кушнір Т.М. Автоматизована установка для вимірювання кінетичних коефіцієнтів тонких плівок. *Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики” АПТЕПФ 2012*. Тернопіль, Україна, 20-22 вересня, 2012. С. 39–40.

316. Kumar A., Patel A., Singh S., Kandasami A., Kanjilal D. Apparatus for Seebeck coefficient measurement of wire, thin film, and bulk materials in the wide temperature range (80–650 K). *Review of Scientific Instruments*. 2019. Vol. 90, No 10. P. 104901.
317. George Loukas. *Cyber-Physical Attacks. A Growing Invisible Threat*. Elsevier Science & Technology, 2015. 270 p.
318. Tammy Noergaard. *Embedded Systems Architecture. A Comprehensive Guide for Engineers and Programmers*. 2nd Edition. Elsevier Science & Technology, 2013. 672 p.
319. Marilyn Wolf. *The Physics of Computing*. Elsevier Science & Technology, 2016. 320 p.
320. Коваленко О.С., Добровська Л.М.. *Проектування інформаційних систем: Загальні питання теорії проектування ІС/ КПП ім. Ігоря Сікорського*: Київ, 2020. 192с.
321. Boor J.De, Müller E., Data analysis for Seebeck coefficient measurements. *Review of scientific instruments*. 2013. Vol. 84. P. 065102-1–065102-9.
322. Roman Dunets, Bogdan Dzundza, Liliia Turovska, Nazariy Senkiv. Features of the implementation of methods for a comprehensive study of properties of thermoelectric materials. *International scientific and practical conference «Intellectual systems and information technologies*. Odesa, Ukraine, 2021. P.71-76.
323. Marilyn Wolf. *High-Performance Embedded Computing. Applications in Cyber-Physical Systems and Mobile Computing*. 2nd Edition. Elsevier Science & Technology, 2014. 506 p.
324. Catsoulis B.J. *Designing Embedded Hardware*. Publisher: O'Reilly. 2005. 398 p.
325. Lu H., Bowers J., Gossard A., Bian Z., Shakouri A. High temperature thermoreflectance imaging and transient Harman characterization of thermoelectric energy conversion devices. *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 116. P. 034501.

326. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Дейчаківський М.В., Павлюк М.Ф. Комп'ютерна система для імпедансної спектроскопії термоелектричних перетворювачів енергії. *Приладобудування та метрологія: сучасні проблеми, тенденції розвитку: матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції*. Луцьк, Україна, 29-30 жовтня 2020. С. 25–26.
327. Dzundza B.S., Dunets R.B., Kostyuk O.B. Specialized hardware and software for the study of thermoelectric properties of semiconductor. *15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET - 2020)*, Lviv-Slavske, Ukraine, February 25-29, 2020. P. 6.
328. Dunets R.B., Dzundza B.S., Kostyuk O.B. Specialized software and hardware for impedance spectroscopy of thermoelectric energy converters. *ISTCMTM. (Measuring Equipment and Metrology)*. 2020. Vol. 81, No. 4. P. 18–24
329. Burkov A.T., Fedotov A.I., Novikov S.V. Methods and Apparatus for Measuring Thermopower and Electrical Conductivity of Thermoelectric Materials at High Temperatures. *Thermoelectrics for Power Generation – A Look at Trends in the Technology*, 2016. P. 351-387.
330. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Туровська Л.В., Павлюк М.Ф., Поплавський О.П. Особливості розробки спеціалізованої інформаційно-вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2021. Т. 2, №5 (110). С. 23–31.
331. Indira S.S., Vaithilingam C.A., Chong K.K., Saidur R., Faizal M., Abubakar S., Paiman S. A review on various configurations of hybrid concentrator photovoltaic and thermoelectric generator system. *Solar Energy*. 2020. Vol. 201. P. 122-148.
332. Mamykin S., Mamontova I., Dzundza B., Feng Gao, Shneck R., Dashevsky Z. Development of a solar energy systems based on the high perfection bulk and film thermoelectric modules. *Journal of Solar Energy Research Updates*. 2022. Vol. 9. P. 38-51.

333. Seo J., Lee C., Park K. Thermoelectric properties of n-type SbI₃-doped Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} compound fabricated by hot pressing and hot extrusion, *Journal of materials science*. 2000. Vol. 35. P. 1549-1554.
334. Prokofieva L., Pshenay-Severin D., Konstantinov P., Shabal'din A. Optimum composition of a Bi₂Te_{3-x}Se_x alloy for the n-type leg of a thermoelectric generator. *Semiconductors*. 2009. Vol. 43. P. 973-976.
335. Witting I.T., Ricci F., Chasapis T.C., Hautier G., Snyder G.J. The thermoelectric properties n-type bismuth telluride: bismuth selenide alloys Bi₂Te_{3-x}Se_x. *Research*. 2020 .Vol. 2020, No 10. P. 1-15.
336. Dashevsky Z., Jarashneli A., Unigovski Y., Dzundza B., Gao F., Shneck R.Z. Development of a High Performance Gas Thermoelectric Generator (TEG) with Possible Use of Waste Heat. *Energies*. 2022. Vol. 156 No 11. P. 3960-3976.
337. Dashevsky Z., Horichok I., Maksymuk M., Muchtar A.R., Srinivasan B., Mori T. Feasibility of high performance in p-type Ge_{1-x}Bi_xTe materials for thermoelectric modules. *Journal of the American Ceramic Society*. 2022. Vol. 105. P. 4500-4511.
338. Androulakis J., Todorov I., Chung D.Y., Ballikaya S., Wang G., Uher C., Kanatzidis M. Thermoelectric enhancement in PbTe with K or Na codoping from tuning the interaction of the light-and heavy-hole valence bands. *Physical Review B*. 2010. Vol. 82. P. 115209.
339. Male J.P., Abdellaoui L., Yu Y., Zhang S., Pieczulewski N., Cojocaru-Mirédin O., Scheu C., Snyder G.J. Dislocations stabilized by point defects increase brittleness in PbTe, *Advanced Functional Materials*. 2021. Vol. 31. P. 2108006.
340. Parashchuk T., Wiendlocha B., Cherniushok O., Knura R., Wojciechowski K.T., High thermoelectric performance of ptype PbTe enabled by the synergy of resonance scattering and lattice softening. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. Vol. 13. P. 49027-49042.
341. Mamykin S., Shneck R.Z., Dzundza B., Gao F., Dashevsky Z. A Novel Solar System of Electricity and Heat. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 3036.

342. Rogalski A. *Infrared Detectors*. London: CRC Press, 2010. 700 p.
343. Rogalski A. Infrared detectors: status and trends. *Prog. Quantum Electron.* 2003. Vol. 27, No 2. P. 59–210.
344. Dashevsky Z., Mamykin S., Shneck R., Dzundza B. Solar Hybrid System Using High Performance Thermoelectric Generator IX Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН–9). Ужгород, Україна 22 - 26 травня 2023. С. 7-8.
345. Jdanov A., Pelleg J., Dashevsky Z., Shneck R. Growth and characterization of PbTe films by magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering B.* 2004. Vol. 106, No 1. P. 89–94.
346. Witting I.T., Grovogui J.A., Dravid V.P., Snyder G.J. Thermoelectric transport enhancement of Te-rich bismuth antimony telluride ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3+x}$) through controlled porosity. *J. of Materiomics.* 2020. Vol. 6. P. 532–544.
347. Rogalski A. Infrared detectors: an overview. *Infrared Physics & Technology.* 2002. Vol. 43. P. 187–210.
348. Fuchs F., Buerkle L., Hamid R., Herres N., Pletschen W., Sah R., Kiefer R., Schmitz J. Optoelectronic properties of photodiodes for the mid-and far-infrared based on the InAs/GaSb/AlSb materials family. *Proc. SPIE.* 2001. Vol. 4288. P. 171–182.
349. Butenko A.V., Kahatabi R., Mogilko F., Strul R., Dashevsky Z., Kasiyan V., Genikov, S. Characterization of high temperature PbTe p-n junctions prepared by thermal diffusion and ion implantations. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. P. 024506.
350. Zogg H., Fach A., Maissen C., Masek J., Blunier S. Photovoltaic lead chalcogenide on silicon infrared sensor arrays. *Opt. Eng.* 1994. Vol. 33. P. 1440–1449.
351. Barros A.S., Abramof E., Rappl P.H.O. Electrical and optical properties of PbTe p-n junction infrared sensors. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 024904.

352. Yasuda A., Suto K., Takahashi Y., Nishizawa, J.I. Mid-infrared photoconductive properties of heavily Bi-doped PbTe p-n homojunction diode grown by liquid-phase epitaxy. *Infrared Phys. Techn.* 2014. Vol. 67. P. 609–612.
353. Fill M, Debernardi P., Felder F., Zogg H. Lead-chalcogenide mid-infrared vertical external cavity surface emitting lasers with improved threshold: Theory and experiment. *Appl. Phys. Lett.* 2013. vol. 103. P. 201120.
354. Jonas Gradauskas, Bohdan Dzundza, Leonid Chernyak, Zinovy Dashevsky Two-Color Infrared Sensor on the PbTe: In p-n Junction. *Sensors (Switzerland)*. 2021. Vol. 21. P. 1195-1204.
355. Gradauskas J., Dzundza B., Chernyak L., Dashevsky Z. Detection of 9.5 μm CO₂ laser pulses in indium doped PbTe p-n junction. *Physica B: Condensed Matter*. 2021. Vol. 607. P. 412855-1-5.
356. Dashevsky Z., Kasiyan V., Mogilko E., Butenko F. High-temperature PbTe diodes. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 7065–7069.
357. Sze S.M. Physics of semiconductor devices. 2nd ed., New York: John Wiley and Sons, NY, USA, 1981. 830 p.
358. Yang R., Chen G., Snyder G.J., Fleurial J.P. Multistage thermoelectric microcoolers. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, No12. P. 8226–8232.
359. Zhou Y., Yu J. Design optimization of thermoelectric cooling systems for applications in electronic devices. *Int. J. Refrig.* 2012. Vol. 35, No 4. P. 1139–1144.
360. Xuan X.C. On the optimal design of multistage thermoelectric coolers. *Semicond. Sci. Technol.* 2002. Vol. 17, No 6. P. 625–629.
361. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. Thermoelectricity. Vol. IV. Chernivtsi: Functionally Graded Thermoelectric Materials, 2012.
362. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Dashevsky Z.M. Features of computer control systems designing for precision thermoelectric coolers. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. V.22, N2. P. 278–283.

363. Moraes J., Rocha M., Vasconcelos G., Vasconcelos Filho J., de Albuquerque V., Alexandria, A. Advances in Photoplethysmography Signal Analysis for Biomedical Applications. *Sensors*. 2018. Vol. 18, No 6. P. 1894-1910.
364. Komal Lawand, Shital Patil, Mahesh Parihar Non Invasive blood glucometer. *Journal of International Advance Research In Science And Engineering*. 2014. Vol. 3, No 12. P. 261–266.
365. Javier R.R., Baloloy A.O., Linsangan N.B., Villamor I.V. Portable Non-Invasive Glucometer using NearInfrared Sensor and Raspberry Pi. *4th International Conference on Electrical, Telecommunication and Computer Engineering (ELTICOM)*, 2020. P. 35-39.
366. Anitha C., Chekka J.G., Nadigepu R., Kuchulakanti H. IoT Aided Non-invasive NIR Blood Glucose Monitoring Device. *Learning and Analytics in Intelligent Systems*. 2019. Vol. 1. P. 82-90.
367. Muhibul Haque Bhuyan. Review of the Non-Invasive Continuous Blood Glucose Measuring Devices and Techniques for Remote Patient Monitoring System. *A Modern, International Scholarly and Scientific Research & Innovation*. 2022. Vol. 16, No 2 P. 1–21.
368. Elisa Mejía-Mejía, John Allen, Karthik Budidha, Chadi El-Hajj, Panicos A. Kyriacou, Peter H. Charlton Photoplethysmography signal processing and synthesis. *Photoplethysmography. Technology, Signal Analysis and Applications*. 2022. P. 69-146.
369. Котик М.В., Когут І.Т., Саффури Х.Г. Особливості неінвазивного вимірювання рівня глюкози в крові із застосування ближнього інфрачервоного випромінювання. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 4. С. 467-471.
370. Бобонич П.П., Бобонич Е.П. Неінвазивний монітор глюкози крові. *Науково-популярний журнал «Радіоаматор»*. 2009. №10. С.26.
371. Pimentel S., Aguero P., Uriz A., Bonadero J., Liberatori M., Castineira J., *Journal of Physics: Conference Series*, Moreira Simulation of a non-invasive glucometer based on a microwave resonator sensor. 2013. Vol. 477. P. 012020.

372. Ju Hyeok Kwon, So Eui Kim, Na Hye Kim, Eui Chul Lee, Jee Hang Lee. Preeminently Robust Neural PPG Denoiser. *Sensors*. 2022. Vol. 22. P. 2082.
373. Junjie Y., Lihong V. Wang Sensitivity of photoacoustic microscopy. *Photoacoustics*. 2014. Vol. 2, No 2. P. 87–101.
374. Дзундза Б.С., Когут І.Т., Голота В.І., Туровська Л.В., Дейчаківський М.В. Принципи побудови гібридних мікросистем для біомедичних застосувань. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2022. Т. 23, №. 4. P. 776-784.
375. Hannu Sorvoja. Noninvasive blood pressure pulse detection and blood pressure determination. Oulun Yliopisto: Oulu, 2006. 90 p.
376. Federico S., Garudadri H. Noninvasive Cuffless Estimation of Blood Pressure from Pulse Arrival Time and Heart Rate with Adaptive Calibration. IEEE Computer society. 2009. Vol. 1. P. 114-119.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus та/або Web of Science:

1. Maksymuk M., Dzundza B., Matkivsky O., Horichok I., Shneck R., Dashevsky Z. Development of the high performance thermoelectric unicouple based on Bi_2Te_3 compounds. *Journal of Power Sources*. 2022. Vol. 530. P. 231301. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231301> (Scopus, Q1).
2. Gradauskas J., Dzundza B.S., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Two-Color Infrared Sensor on the PbTe: In p-n Junction. *Sensors (Switzerland)*. 2021. Vol. 21. P 1195. <https://doi.org/10.3390/s21041195> (Scopus, Q1).
3. Gradauskas J., Dzundza B.S., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Detection of 9.5 μm CO_2 laser pulses in indium doped PbTe p-n junction. *Physica B: Condensed Matter*. 2021. No. 607. P. 412855. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412855> (Scopus, Q2).
4. Dashevsky Z., Mamykin S., Dzundza B., Auslender M., Shneck, R.Z. A Review of Nanocrystalline Film Thermoelectrics on Lead Chalcogenide Semiconductors: Progress and Application. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 3774. <https://doi.org/10.3390/en16093774> (Scopus, Q1).
5. Maksymuk M., Parashchuk T., Dzundza B., Chernyak L., Dashevsky Z. Highly efficient bismuth telluride-based thermoelectric microconverters. *Materials Today Energy*. 2021. Vol. 21. P. 100753. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100753> (Scopus, Q1).
6. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Pysklynets U.M., Dashevsky Z.M. Development of high-precision hardware and software tools for automated determination of the characteristics of thermoelectric devices. *Physics and chemistry of solid state*. 2023. V. 24, No. 2. P. 278-283. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.278-283> (Web of Science, Scopus, Q4).
7. Dunets R.B., Dzundza B.S., Deichakivskyi M.V., Mandzyuk V.I., Terletsky A., Poplavskyi O.P. Methods of computer tools development for measuring and

- analysis of electrical properties of semiconductor films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 1/9, No. 103. P. 32–38 <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.195253> (Scopus, Q3).
8. Когут І.Т., Дзундза Б.С., Голота В.І., Никируй Л.І. Моделювання інтегральних перетворювачів сигналів для біомедичних сенсорних мікросистем. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2023. Т. 24, № 3. С. С. Р. 515-519. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.515-519> (Web of Science, Scopus, Q4).
 9. Дзундза Б.С., Когут І.Т., Голота В.І., Туровська Л.В. Принципи побудови гібридних мікросистем для біомедичних застосувань. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2022. Т. 23, № 4. С. 776-784. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.776-784> (Web of Science, Scopus, Q4).
 10. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Dashevsky Z.M. Features of computer control systems designing for precision thermoelectric coolers. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. Vol. 22, No 2. P. 278–283. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.278-283>.
 11. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Туровська Л.В., Павлюк М.Ф., Поплавський О.П. Особливості розробки спеціалізованої інформаційно-вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2021. Т. 2, №5 (110). С. 23–31. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.227135> (Scopus, Q4).
 12. Kostyuk O.B., Yavorsky Ya.S., Dzundza B.S., Dashevsky Z.M. Development of thermal detector based on flexible film thermoelectric module. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. Vol. 22, No. 1. P. 45–52. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.45-52> (Web of Science, Scopus, Q4).
 13. Дзундза Б.С. Автоматизований програмно-апаратний комплекс для вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів. *Термоелектрика*. 2018. №5. С. 5–12. http://jt.inst.cv.ua/wp-content/uploads/2021/12/jt_2018_05_ru.pdf (Scopus, Q4).
 14. Novosiadlyi S.P., Gryga V.M., Dzundza B.S., Novosiadlyi S., Mandzyuk V.I., Klym H., Poplavskiy O.P. Features of formation of microwave GaAs structures on

- homo and hetero-transitions for the submicron LSIC structures. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 1, No. 5 (97). P. 13–19. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.157212> (Scopus, Q3).
15. Novosyadlyj S., Kotyk M., Dzundza B., Gryga V., Mandzyuk V. Development of technology of superconducting multilevel wiring in speed GaAs structures of LSI/VLSI. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. V 1, N 5 (91). P. 53-62. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.123143> (Scopus, Q3).
16. Novosyadlyj S.P., Dzundza B.S., Gryga V.M., Novosyadlyj S., Kotyk M.V., Mandzyuk V.M. Research into constructive and technological features of epitaxial gallium-arsenide structures formation on silicon substrates. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 3, No. 5 (87). P. 54–61. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.104563> (Scopus, Q3)
17. Mamykin S., Shneck R.Z., Dzundza B., Gao F., Dashevsky Z. A Novel Solar System of Electricity and Heat. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 3036. <https://doi.org/10.3390/en16073036> (Scopus, Q1)
18. Dashevsky Z., Jarashneli A., Unigovski Y., Dzundza B., Gao F., Shneck R.Z. Development of a High Performance Gas Thermoelectric Generator (TEG) with Possible Use of Waste Heat. *Energies*. 2022. Vol. 156 No 11. P. 3960-3976 <https://doi.org/10.3390/en15113960> (Scopus, Q1)
19. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V.I. The influence of surface on scattering of carriers and kinetic effects in n-PbTe films. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. Vol. 15, No. 2. P. 277–288. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2017/2/nano_vol15_iss2_p0277p0288_2017_abstract.html (Scopus, Q4)
20. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yaremiy I.P., Mokhnatskyi M.L., Yavorsky Ya.S. Kinetic phenomena and thermoelectric properties of polycrystalline thin films based on PbSnAgTe compounds. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05004-1–05004-6. https://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/2340 (Scopus, Q4)

21. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Maksymuk M., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Development of spark plasma sintering (SPS) for preparation of nanocrystalline p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric material. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No. 4. P. 628–634. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.628-634> (Scopus, Q4).
22. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Вплив ефектів розмірності на термоелектричні властивості тонких плівок PbTe. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Vol. 8, No. 2. P. 02051-1–02051-6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02051](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02051) (Scopus, Q4)
23. Салій Я.П., Дзундза Б.С., Біліна І.С., Костюк О.Б. Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок PbTe легованих Ві. *Нано- і електронна фізика*. 2016. Т. 8, №2. С. 02045-1 – 02045-6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02045](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02045) (Scopus, Q4).

Статті у періодичних виданнях інших держав:

24. Mamykin S., Mamontova I., Dzundza B., Gao F., Shneck R., Dashevsky Z. Development of a solar energy systems based on the high perfection bulk and film thermoelectric modules. *Journal of Solar Energy Research Updates*. 2022. Vol. 9. P. 38-51. <https://doi.org/10.31875/2410-2199.2022.09.05>.
25. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M. Method of study of photoelectric parameters of high impedance semiconductor films. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2019. No. 1. P. 30–35. <https://jntes.tu.kielce.pl/2019/03/19/number-1-volume-3/>

Статті у фахових наукових виданнях України:

26. Дзундза Б.С. Вплив міжфазних меж на розсіювання носіїв струму у плівках телуриду свинцю та олова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 384–388. https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol13/!1302-14.pdf (Категорія А).

27. Dunets R.B., Dzundza B.S., Kostyuk O.B. Specialized software and hardware for impedance spectroscopy of thermoelectric energy converters. *ISTCMTM. (Measuring Equipment and Metrology)*. 2020. Vol. 81, No. 4. P. 18–24 <https://doi.org/10.23939/istcmtm2020.04.018> (Категорія Б).
28. Prokopiv V.V., Dzundza B.S., Sharyn S.V., Turovska L.V., Matkivskyi O.M. Electrical properties of cadmium telluride thin films doped with calcium and lithium. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No 2. P. 232-237 <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.232-237>, (Категорія А).
29. Прокопів В.В., Костюк О.Б., Дзундза Б.С., Мазур Т.М., Туровська Л.В., Матківський О.М., Дейчаківський М.В. Електричні властивості тонких шарів CdTe <Ca>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 4. С. 372–375. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.372-375>, (Категорія А).
30. Дзундза Б.С., Прокопів В.В., Мазур Т.М., Юрчишин Л.Д. Автоматизація вимірювань фотоелектричних параметрів високоімпедансних напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 4. С. 363–367. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.4.363-367>, (Категорія А).
31. Prokopiv V.V., Nykyruy L.I., Voznyak O.M., Dzundza B.S., Horichok I.V., Yavorskyi Ya.S., Matkivskyi O.M., Mazur T.M. The thermoelectric solar generator. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, No. 3. С. 372–375. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.3.372-375>, (Категорія А).
32. Галушак М.О., Дзундза Б.С., Ткачук А.І., Фреїк Д.М. Автоматизований комплекс для вимірювань термоелектричних параметрів напівпровідників. *Методи та прилади контролю якості*. 2013. № 1 (30). с. 79–83. <https://mpky.nung.edu.ua/index.php/mpky/article/download/161/165/645> (Категорія Б).
33. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Ткачук А.І., Кушнір Т.П. Автоматизація вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С. 816–820. https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol13/!1303-42.pdf (Категорія А).

34. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Перегінчук М.Ю. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого плюмбум телуриду. *Термоелектрика*. 2016. № 6. С. 55-61. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2016_06_uk.pdf
35. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, №3. С. 368–371. https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol17/1703-09.pdf (Категорія А).

Патенти:

36. Патент на винахід №. 127861 Україна. Спосіб дослідження фотоелектричних властивостей високоімпедансних напівпровідникових матеріалів. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Дейчаківський М.В.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201910765; заявл. 31.10.2019; опубл. 31.01.2024, бюл. № 5/2024. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1782247/>
37. Патент на винахід №. 126766 Україна. Програмно-апаратний комплекс для досліджень термоелектричних властивостей напівпровідникових структур / Дзундза Б.С.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201910764; заявл. 31.10.2019; опубл. 01.02.2023, бюл. № 5. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1720647/>
38. Патент на винахід № 125141. Україна. Спосіб Електрофізичного Діагностування Субмікронних Структур ВІС / Новосядлий С.П., Дзундза Б.С., Грига В.М., Новосядлий С.В., Мандзюк В.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201907077; заявл. 25.11.2020; опубл. 19.01.2022, бюл. № 3. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1674070/>
39. Патент на винахід №120899. Україна. Спосіб формування надпровідної металізації в субмікронних арсенідгалієвих структурах ВІС / Новосядлий С.П., Котик М.В., Дзундза Б.С., Грига В.М., Новосядлий С.В., Мандзюк В.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”.

– а201810997; заявл. 07.11.2018; опубл. 25.02.2020, бюл. № 4.

<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1416793/>

40. Патент на корисну модель №126261. Україна. Спосіб отримання термоелектричного тонко плівкового матеріалу на основі багатокомпонентних сполук Ag-Pb-Sn-Te/ Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Горічок І.В., Яворський Я.С.; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – u 2018 00323; заявл. 11.01.2018; опубл. 11.06.2018. бюл. № 4. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/238914/>
41. Патент на корисну модель № 93185. Україна. Спосіб покращення термоелектричних властивостей наноструктурованого станум телуриду р-типу / Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Чавяк І.І., Ткачук А.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – u201402813; заявл. 20.03.2014; опубл. 25.09.2014, бюл. № 18/2014. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/548181/>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

42. Dashevsky Z., Mamykin S., Shneck R., Dzundza B. Solar Hybrid System Using High Performance Thermoelectric Generator. *IX Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН–9)*. Ужгород, Україна 22 - 26 травня 2023. С. 7-8.
43. Dunets R., Dzundza B., Turovska L., Senkiv N. Features of the implementation of methods for a comprehensive study of properties of thermoelectric materials. *International scientific and practical conference «Intellectual systems and information technologies»*. Odesa, Ukraine, 2021. – P.71-76.
44. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yavorskyi Ya.S., Naidych B.P., Dzumedzey R.O., Makovyshyn V.I. Features of the fabrication and properties of thin-film energy converters based on doped PbTe. *XVII international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2021. P. 178.

45. Дзундза Б.С. Особливості проектування комп'ютерної системи для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників. *V міжнародна науково-практична конференція “Прикладні науково-технічні дослідження”*. Івано-Франківськ, Україна, 5-7 квітня 2021. – с. 220–221.
46. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Дейчаківський М.В., Павлюк М.Ф. Комп'ютерна система для імпедансної спектроскопії термоелектричних перетворювачів енергії. *Приладобудування та метрологія: сучасні проблеми, тенденції розвитку: матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції* Луцьк, Україна, 29-30 жовтня 2020. – с. 25–26.
47. Dzundza B.S., Dunets R.B., Kostyuk O.B. Specialized hardware and software for the study of thermoelectric properties of semiconductor. *15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET - 2020)*, Lviv-Slavske, Ukraine, February 25-29, 2020. – p. 6.
48. Dzundza B.S. Kostyuk O.B., Mazur T. Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures. *39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. Kyiv, Ukraine, April 16-18, 2019. – с. 635–639.
49. Prokopiv V.V., Mazur T.M., Dzundza B.S., Matkivskyi O.M Electrical Properties of Thin Layers of CdTe Obtained by Chemical Obtained Alloying with Calcium Ions. *IV International Scientific-Technical Conference, Actual Problems of Renewable Power Engineering, Construction and Environmental Engineering*. Kielce, Poland, 6-8 February, 2020. – p. 141.
50. Holovata O.B., Dzundza B.S. Thermoelectric Properties of Thin Film Microgenerators Based on Lead Telluride *XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, October 09-14, 2023 – с. 150.
51. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Turovska L.V., Yavorskyi Ya.S. Photosensitivity of Polycrystalline Films of Cadmium Telluride. *XVII international*

Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2019. – p. 241.

52. Прокопів В.В., Мазур Т.М., Гасюк І.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Яворський Я.С. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe. *VIII українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-8, Ужгород, Україна, 2 - 4 жовтня, 2018. – с 412–413.*

ДОДАТОК Б

Акти про впровадження та використання результатів дисертації



ЗАТВЕРДЖУЮ
 Перший проректор
 Прикарпатського національного університету імені
 Василя Стефаника
 проф. Валентина Якубів

« 16 » 01 2024 р.

АКТ

Впровадження результатів виконаної дисертаційної роботи,
 Дзундзи Богдана Степановича
 “Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні
 елементи на основі модифікованих структур телуридів”
 в процес наукових досліджень та навчальний процес

Комісія Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника у складі:

Голова комісії: декан фізико-технічного факультету, проф. Гасюк І.М.


Члени комісії: завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла, директор Фізико-хімічного інституту, проф. Никируй Л.І.;

завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки, проф. Когут І.Т.

даним актом підтверджує, що наукові дослідження проведені Дзундзою Б.С., а також розроблені ним підходи, методи та засоби використовуються при проведенні наукових досліджень у лабораторіях кафедри фізики і хімії твердого тіла та у Фізико-хімічному інституті Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Також основні результати дисертаційної роботи Дзундза Б.С. “Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів” впроваджені в навчальний процес кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки при вивченні навчальних дисциплін “Дослідження і проектування спеціалізованих комп'ютерних систем”, на освітній програмі “Комп'ютерна інженерія” та на кафедрі фізики і хімії твердого тіла при вивченні навчальних дисциплін “Термоелектричні генератори і холодильники”, “Фотоелектроніка” на освітній програмі 105 Прикладна фізика та наноматеріали (Матеріали та системи відновлюваної енергетики).

« 16 » 01 2024 р.

Голова комісії:  Іван ГАСЮК
 (підпис) (прізвище)

Члени комісії:  Любомир НИКИРУЙ
 (підпис) (прізвище)

 Ігор КОГУТ
 (підпис) (прізвище)

ПРИВАТНЕ НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО

“ КОМЕЛ ”

76009 м. Івано-Франківськ, вул. Молодіжна, 55

тел/факс: (0342) 55-91-62, E-mail: komelivf@gmail.com код 19399186

p/p: UA283006140000026008500086331 у ПАТ “Креді Агріколь банк” м. Київ

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи

Дзундза Богдан Степанович

на тему “Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів ”

Цим актом підтверджується, що наукові дослідження проведені Дзундзою Б.С., розроблені ним підходи, методи та засоби, зокрема система керування прецизійним термоелектричним охолоджувачем використовується Приватним науково-виробничим підприємством “КОМЕЛ” при розробці систем термостатування.

Запропонована реалізація по перше забезпечує широкий діапазон вхідних напруг і високій ККД перетворювача, що дає можливість в усталеному режимі подавати невелику потужність з мінімальними втратами, по друге забезпечує плавний (безударний) режим роботи для максимального терміну експлуатації, а вдосконалений алгоритм роботи значно підвищує точність і стабільність підтримання температури.

“ 20 ” 03 2024 р.

В.о. директора



І.О. Теніцький

(підписи та печатка)