

CZU: 535.37

EFECTUL SEEBECK ÎN COMPUȘI SEMICONDUCTORI ORGANICI

Mihail Popa, l.sup.dr.

(Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Moldova)

Gheorghe Ioan Rusu, prof.dr.

(Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași, România)

În această lucrare se studiază dependența de temperatură a coeficientului Seebeck pentru șase poli (azometin uretani) aromatici sintetizați recent. Pentru măsurători au fost folosite eșantioane sub formă de straturi subțiri depuse din soluție. În calitate de solvent s-a folosit dimetilformaldehida.

S-a determinat că polimerii investigați posedă caracteristici semiconductoare tipice. S-a stabilit o corelație dintre structura moleculară a polimerilor și valorile parametrilor care definesc proprietățile lor semiconductoare.

Introducere

Semiconductorii organici sunt materiale de perspectivă pentru dezvoltarea tehnologiilor de producere a diapozitivelor cu corp solid (termistorilor, senzorilor, fotodetectorilor, celulelor solare organice etc) [1–3].

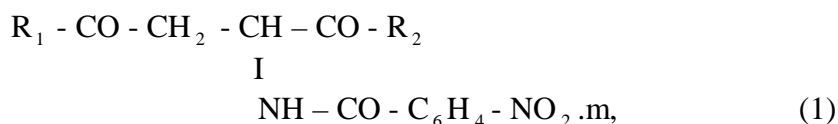
În ultimii ani, un număr mare de dispozitive semiconductoare sunt produse pe bază de straturi subțiri organice. Structura și proprietățile straturilor organice depind mult de metoda de depunere și de condițiile de preparare a lor [4–6]. Depunerea din soluție a straturilor subțiri organice are o serie de avantaje față de celelalte metode (depunerea chimică din vapori, evaporarea tehnică în vid etc.), deoarece permite obținerea straturilor subțiri organice pure cu grosimi diferite, cu structură compactă și cu diferite dimensiuni ale cristaliților.

Lucrarea respectivă își propune scopul de a prezenta unele rezultate privind dependența de temperatură a coeficientului Seebeck în straturi subțiri organice.

Metodica experimentală

1. Formula chimică și modul de preparare a eșantioanelor

Compușii semiconductori (polimerii) studiați reprezintă niște poli (azometin uretani) aromatici și corespund următoarei formule moleculare:



unde substituenții R_1 și R_2 sunt indicați în tabelul de mai jos:

Tabel 1

Substituenții compușilor semiconductori organici

Compus	R_1	R_2
RG – 11	- OH	- OH
RG – 12	- OH	- OC ₂ H ₅
RG – 13	- OH	NH-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
RG – 14	- OH	NH-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
RG – 51	- NH ₂	- OH
RG – 52	- NH ₂	- OC ₂ H ₅

Depunerea s-a efectuat din soluție sub formă de straturi subțiri. În calitate de solvent s-a folosit dimetilformaldehida. S-au folosit suporturi din sticlă (lame de microscop), care au fost tăiate cu diamantul de diferite dimensiuni (1,5x1,5cm, 1,5x3,5cm, 2,0x4,0cm.).

Grosimea straturilor a fost cuprinsă între 0.86 și 1.57 μm și a fost determinată cu ajutorul microscopului interferențial MII – 4 (tip Linnik).

Anterior depunerii, pentru îndepărtarea impurităților, suporturile au fost introduse în amestec cromic unde au fost ținute timp îndelungat (peste 24h). După aceea, au fost scoase și clătite cu apă distilată de câteva ori. Pentru îndepărtarea urmelor de săruri, suporturile au fost clătite și în alcool etilic (98%) și puse la uscat.

2. Determinarea coeficientului Seebeck și trasarea graficului

Un aranjament experimental pentru măsurarea coeficientului Seebeck a_s și studiul dependenței acestuia de temperatură este prezentat schematic în fig. 1 [7].

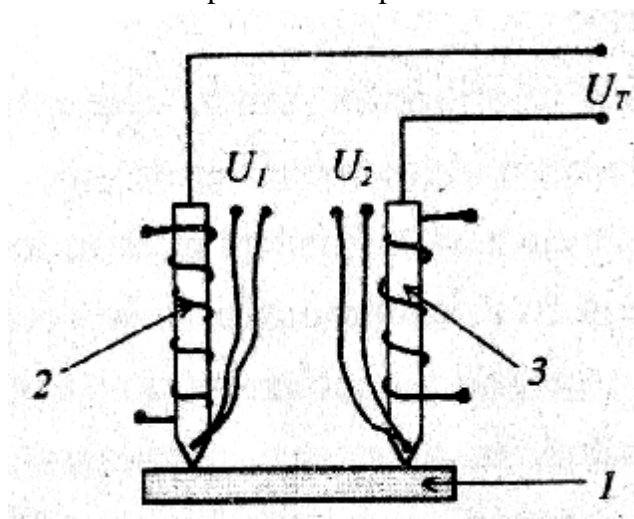


Fig. 1. Dispozitiv experimental pentru studiul dependenței de temperatură a coeficientului Seebeck

Pe eșantionul semiconductor care urmează să fie studiat (1) sînt amplasate două sonde metalice (2) și (3), care pot fi încălzite fiecare, prin efect Joule, prin intermediul a două circuite de încălzire (cuptorașe). În vîrfurile punctiforme ale celor două sonde, se află introduse cîte un termocuplu. Prin măsurarea t.t.e.m. date de fiecare termocuplu (U_1 și U_2), se poate determina temperatura fiecărei sonde și diferența de temperatură dintre acestea.

Tensiunea termoelectromotoare Seebeck (U_T) se măsoară direct între cele două sonde. Pentru măsurarea ei se poate folosi un milivoltmetru sau un potențiomtru compensator.

Este recomandabil să se încălzească numai una dintre sonde, deoarece în acest fel variază atît diferența de temperatură $\Delta T = T_2 - T_1$, cît și temperatura medie din probă $T = (T_1 + T_2)/2$.

O altă posibilitate este de a conecta cel de-al doilea cuptoraș la un interval de timp după conectarea primului, în felul acesta, diferența de temperatură rămînînd constantă, poate varia numai temperatura medie din probă.

Din datele experimentale obținute, se calculează valoarea coeficientului Seebeck a_s utilizîndu-se relația :

$$a_s = \frac{U_T}{\Delta T} = \frac{U_T}{T_2 - T_1}, \quad (2)$$

pentru fiecare temperatură medie a probei.

3. Determinarea raportului mobilităților purtătorilor de sarcină

În teoria fenomenelor de transport [1,6,7], pentru semiconductorii intrinseci ($n = p = n_i$), coeficientul Seebeck se determină prin relația:

$$a_s = - \frac{k_B}{e} \cdot \frac{b-1}{b+1} \left(\frac{5}{2} - s - \frac{E_F}{k_B T} \right), \quad (3)$$

în care cu b s-a notat raportul mobilităților purtătorilor de sarcină:

$$b = m_n / m_p, \quad (4)$$

unde m_n este mobilitatea electronilor, iar m_p - mobilitatea golurilor. Termenul E_F indică poziția energetică a nivelului Fermi, iar s este un parametru care depinde de natura mecanismului de împrăștierie: $s = \frac{1}{2}$ în cazul împrăștierii pe vibrațiile acustice, $s = -\frac{1}{2}$ în cazul împrăștierii pe vibrațiile optice și $s = \frac{3}{2}$ pentru împrăștieria pe impuritățile ionizate.

Dacă masele efective ale celor două tipuri de purtători de sarcină sînt egale ($m_n^* = m_p^*$), atunci $E_F \approx -E_g/2$ (originea acestor energii se consideră nivelul E_c) și relația (3) se scrie simplu:

$$a_s = -\frac{k_B}{e} \cdot \frac{b-1}{b+1} \left(\frac{5}{2} - s + \frac{E_g}{2k_B T} \right), \quad (5)$$

Pe baza relației (5) se poate determina experimental raportul mobilităților b , dacă se cunoaște lărgimea benzii interzise, E_g și mecanismul de împrăștiere. Dacă b și s nu variază pe intervalul de temperatură studiat, atunci dependența $a_s = f\left(\frac{1}{T}\right)$ este liniară și din panta acestei dependențe se determină parametrul b .

Întrădevăr, dacă a_{s1} este valoarea coeficientului Seebeck al probei studiate la temperatura T_1 , iar a_{s2} - valoarea aceluiași coeficient la temperatura T_2 , atunci conform relației (5) se poate scrie:

$$a_{s1} = -\frac{k_B}{e} \cdot \frac{b-1}{b+1} \left(\frac{5}{2} - s + \frac{E_g}{2k_B T_1} \right), \quad (6)$$

și

$$a_{s2} = -\frac{k_B}{e} \cdot \frac{b-1}{b+1} \left(\frac{5}{2} - s + \frac{E_g}{2k_B T_2} \right). \quad (7)$$

Făcînd diferența, în urma calculelor se obține :

$$b = \frac{1 + \frac{2e}{E_g} \left[\frac{Da_s}{D\left(\frac{1}{T}\right)} \right]}{1 - \frac{2e}{E_g} \left[\frac{Da_s}{D\left(\frac{1}{T}\right)} \right]}, \quad (8)$$

unde $Da_s = a_{s2} - a_{s1}$, iar $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$.

Relația (8), dedusă pentru b , este valabilă pentru domenii de temperatură în care conducția semiconductorului este intrinsecă. La deducerea acestei relații s-a considerat că, pe domeniul de temperatură ($T_1 \div T_2$), parametrii b și s nu variază odată cu temperatura. Se poate vedea ușor că raportul $Da_s/\Delta(1/T)$, care figurează în

relația (8), reprezintă panta tangenței duse la curba $a_s = f\left(\frac{1}{T}\right)$ în punctul de abscisă $1/T$, unde $T = (T_1 + T_2)/2$.

Deoarece termenul $1/T$ este un număr foarte mic, în unele cazuri se recurge la graficul $a_s = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$, iar din panta liniară a acestuia se determină parametrul b .

4. Determinarea naturii purtătorilor de sarcină majoritari prin metoda termosondei

În cazul semiconductoarelor, apariția tensiunii termoelectromotoare se explică prin faptul că în regiunea cu temperatură mai mare concentrația purtătorilor de sarcină este mai mare decât în regiunea cu temperatură mai mică. Această diferență de concentrație duce la difuzia purtătorilor spre regiunea mai rece care se încarcă negativ sau pozitiv în funcție de tipul acestor purtători.

Prin urmare, semnul diferenței de potențial măsurate între cele două regiuni cu temperaturi diferite, poate da informații privind semnul (natura) purtătorilor majoritari dintr-o probă semiconductoare.

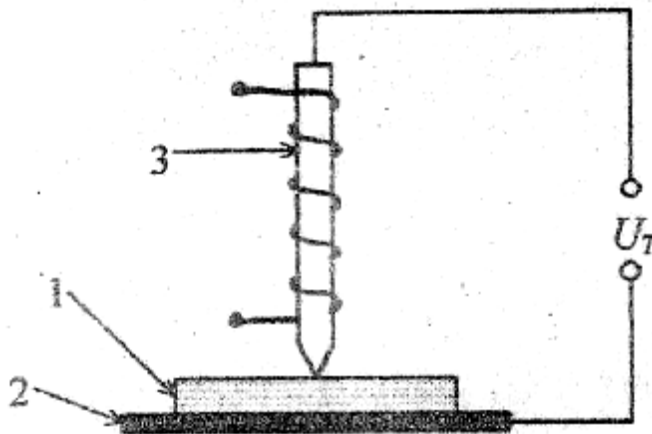


Fig. 2. Termosonda folosită la determinarea naturii purtătorilor de sarcină majoritari

Un dispozitiv experimental care poate fi folosit în acest scop este prezentat schematic în fig. 2. Proba semiconductoare (1) se plasează pe o placă metalică (2). O sondă metalică (3) încălzită cu un mic cuptoraș este presată pe materialul semiconductor. Ca urmare a apariției efectului Seebeck, între sondă și placa metalică apare o tensiune electrică al cărei sens (semn) depinde de natura purtătorilor de sarcină. Astfel, dacă semiconductorul este de tip n (purtătorii de sarcină sunt electronii), sonda va avea un potențial pozitiv față de placa metalică,

iar dacă semiconductorul este de tip p, potențialul sondei va fi negativ față de placa metalică.

În felul acesta, determinînd semnul diferenței de potențial între sondă și eșantion, se poate stabili natura purtătorilor majoritari dintr-o probă semiconductoare

Rezultate experimentale

Pentru o serie de eșantioane, a fost studiată dependența de temperatură a coeficientului Seebeck la straturi subțiri organice. În fig. 3 sunt prezentate dependențele $a_s = f(10^3/T)$ obținute.

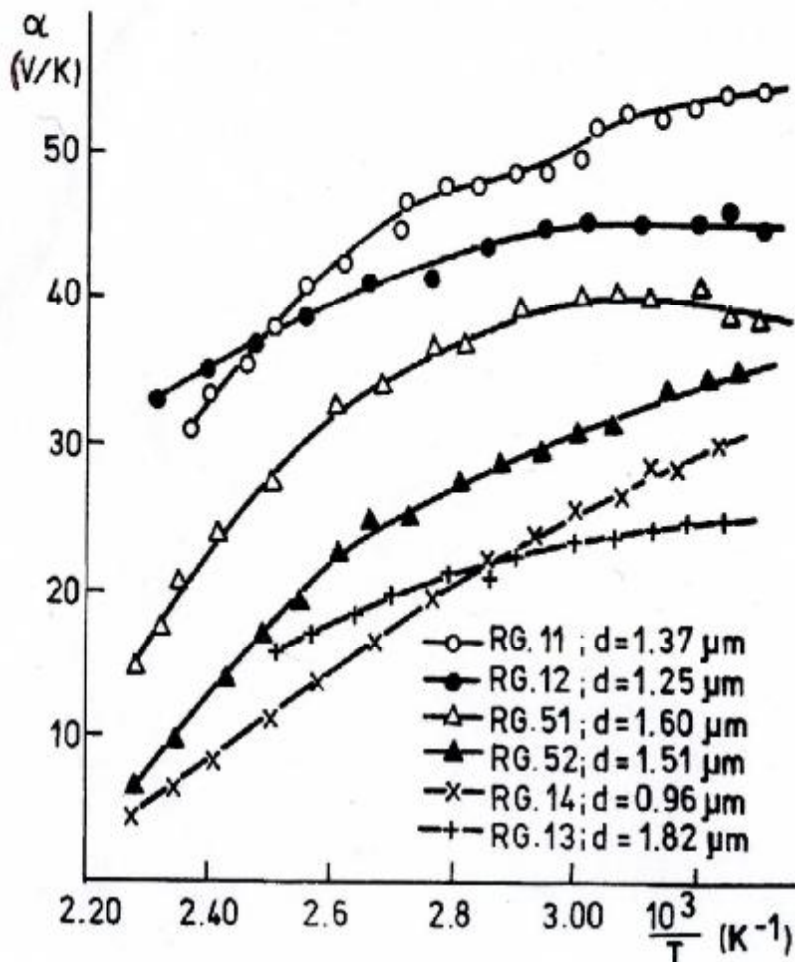


Fig. 3. Dependența de temperatură a coeficientului Seebeck la straturi subțiri organice

În domeniul conducției extrinseci (domeniul temperaturilor mai mici), coeficientul Seebeck crește odată cu creșterea temperaturii. În acest domeniu de

temperatură predominantă purtătorii de sarcină extrinseci, care pot fi electronii în cazul semiconductoarelor de tip n sau golurile în cazul semiconductoarelor de tip p . Semnul coeficientului Seebeck coincide cu semnul purtătorilor de sarcină majoritari. În domeniul de trecere la conducția intrinsecă sunt generați și purtătorii de sarcină de semn contrar (pentru că în domeniul conducției intrinseci concentrațiile celor două tipuri de purtători de sarcină sunt egale), ceea ce are ca rezultat o scădere a coeficientului Seebeck.

Deci teoretic, dependența de temperatură a coeficientului Seebeck prezintă un maxim al cărui poziție se deplasează spre domeniul temperaturilor mai mari odată cu creșterea concentrației atomilor de impurități din eșantion.

Pentru toate probele studiate coeficientul Seebeck a avut valori negative, ceea ce implică o conducție de tip n .

În cazul eșantioanelor RG. 12 și RG. 51 (fig. 3) apare maximul dependenței $a_s = f(10^3/T)$ la temperatura de circa 300K. Pentru $T > 300K$ coeficientul Seebeck începe să scadă datorită creșterii concentrației electronilor și trecerii în domeniul conducției intrinseci. Pentru celelalte eșantioane (fig. 3) se manifestă numai domeniul conducției intrinseci.

În tabelul 2 sunt indicate valorile obținute pentru raportul mobilităților purtătorilor de sarcină b . Lărgimea benzii interzise (energia de activare termică a conducției electrice), E_g , a fost determinată din dependențele de temperatură a conductivității electrice $\ln S = f(10^3/T)$. Rezultatele experimentale privind determinarea parametrului E_g pentru polimerii respectivi sunt descrise în lucrarea [8].

Tabel 2.

Valorile parametrilor caracteristici ale eșantioanelor investigate

Compus	d (μm)	ΔT (K)	E_g (eV)	b	s
RG – 11	1.37	293-425	0.96	0.97	2.4
RG – 12	1.25	295-435	1.16	1.16	2.3
RG – 13	1.82	300-400	1.72	1.72	2.1
RG – 14	0.96	295-478	1.54	1.54	2.2
RG – 51	1.60	300-453	1.20	1.20	2.3
RG – 52	1.51	300-451	1.34	1.34	2.2

Din extrapolarea dependenței $a_s = f(10^3/T)$ (care în domeniul conducției intrinseci este o dreaptă) pentru $10^3/T \rightarrow 0$, din relația (4) deducem:

$$a_s' = -\frac{k_B}{e} \cdot \frac{b-1}{b+1} \left(\frac{5}{2} - s \right), \quad (9)$$

unde a_s' este valoarea coeficientului Seebeck pentru $10^3/T = 0$. Din relația (9) obținem:

$$s = \frac{5}{2} + \frac{e}{k_B} \cdot \frac{b+1}{b-1} a_s', \quad (10)$$

care ne permite să determinăm parametrul s .

Folosindu-se metoda respectivă, au fost estimate valorile parametrului s pentru toate eșantioanele studiate, iar rezultatele sunt indicate în tabelul 2.

Dacă în domeniile respective de temperatură ar predomina împrăștierea pe centrele de impurități ionizate, ar trebui să avem $s = 1,5$. Conform rezultatelor indicate în tabelul 2, se poate deduce că în semiconductorii respectivi predomină și alte mecanisme de împrăștiere (împrăștierea pe limitele cristalitelor, împrăștierea pe defectele structurale etc.).

Concluzii

Dependența de temperatură a coeficientului Seebeck în straturile subțiri organice permitea obținerea de informații importante cu privire la natura mecanismului de conducție, raportului mobilităților purtătorilor de sarcină și natura mecanismelor de împrăștiere.

Bibliografie

1. Moss, T.S., Landsberg, P.T., (Eds), *Handbook on Semiconductors, Basic Properties of Semiconductors*, Amsterdam-New York-London-Tokio, North-Holland, 1992, 504 p.
2. Liebman, J. F., Greenberg, A., *From Atoms to Polymers*, Cambridge, VCH Publishers, 1989, 202 p.
3. Vsevolodov, N.D., *Biomolecular Electronics*, Boston-Basel-Berlin, Birkhauser, 1998, 352 p.
4. Maissel, L. I., Glang R., (Eds), *Handbook of Thin Film Technology*, New York, McGraw-Hill, 1970, 658 p.
5. Kazmerski, L. L., *Polycrystalline and Amorphous Thin Films as Devices*, New York, Academic Press, 1980, 324p.
6. Spînulescu I., *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, București, Ed. Științifică, 1975, 458 p.
7. Rusu, G.G., Baban C., Mihaela Rusu, *Materiale și dispozitive semiconductoare (lucrări de laborator)*, Iași, Editura Universității „Al. I. Cuza”,
8. Sunel, V., Basu, Cr., Rusu, G.I., Popa, M.E, Gologoz, R., *Studies on the electron transport properties of some N – (m-nitrobenzoil) – asparagic derivatives in thin films*, Proceedings of the 3rd international workshop: Materials for electronics, Bucharest, Romania, 21-23 may 2001, p. 323-326.

CZU: 535.37

THE SEEBECK EFFECT IN COMPOUND ORGANIC SEMICONDUCTORS

Mihail Popa, Senior lecturer, PhD
(Alecu Russo Balti State University, Moldova)
Gheorghe Ioan Rusu, Professor, PhD
(Al. I. Cuza University of Iasi, Romania)

The paper is a study of the temperature dependence of Seebeck coefficient for six azometin uretani aromatic poles recently synthesized. For measurement were used samples in the shape of thin films of deposited solution. Dimethylformaldehyde was used as a solvent.

It was established that the investigated polymers possess typical semiconductor characteristics. A correlation between the molecular structure of polymers and the parameter values that define their semiconductive parameters was established.

Prezentat la redacție la 25.12.08