

УДК 539,2

Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка

Методи вимірювання теплопровідності напівпровідникових матеріалів

(огляд)

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Викладено основні методи вимірювання теплопровідності твердих тіл і тонких плівок та конструкції установок для цих методів. Наведено ряд теоретичних та емпіричних формул для обрахунку теплопровідності простих і складних матеріалів тим чи іншим методом. Оцінено точність вимірювання для кожного з методів та проаналізовані причини, через які виникають похибки при вимірюванні.

Ключові слова: теплопередача, теплопровідність, температуропровідність, випромінювання, стаціонарні, нестаціонарні методи, абсолютний метод, калориметр, радіальний тепловий потік, акалориметр, зонд.

Стаття поступила до редакції 27.09.2003; прийнята до друку 23.10.2003

ЗМІСТ

I. Вступ	173
II. Стаціонарні методи	174
2.1. Порівняльні методи	174
2.1.1. Метод Стакс і Чесмара	175
2.1.2. Метод Бауерса	175
2.2. Абсолютні методи	175
2.2.1. Метод Розенберга при низьких температурах	176
2.2.2. Низькотемпературний метод	176
2.2.3. Метод вимірювання теплопровідності з низькою провідністю тепла	177
2.2.4. Високотемпературний метод	178
2.2.5. Метод з радіаційним екраном	179
2.2.6. Метод радіального теплового потоку	180
2.3. Метод Кольрауша	181
2.4. Метод динамічного калориметра	182
III. Динамічні та періодичні методи	183
3.1. Метод А.В. і А.Ф. Іюффе	183
3.2. Зондові методи	184
3.3. Метод Ангстрема	185
3.4. Метод Хармана	186
3.5. Методи регулярного режиму	187
3.6. Метод акалориметра	187
IV. Методика визначення теплопровідності тонких плівок	189
V. Висновки	190

I. Вступ

Більшість методів, які використовуються при вимірюванні теплопровідності напівпровідників, принципово не відрізняється від методів, які

використовуються для інших речовин в твердому стані. Виняток становлять напівпровідники, що володіють добрими термоелектричними властивостями. В пунктах 2.3 та 3.4 будуть приведені методи, придатні тільки для таких речовин, проте і їх

теплопровідність звичайно вимірюється більш загальними способами. Доцільно перерахувати різні методи вимірювання, а потім на прикладах описати деякі установки, що використовуються для напівпровідникових матеріалів.

Методи вимірювання теплопровідності поділяються на стаціонарні і динамічні. В першому випадку вимірювання проводяться після встановлення рівноваги. Це істотно для досягнення високого ступеня точності, проте встановлення рівноваги, особливо для поганих провідників тепла, може виявитися дуже тривалим процесом. При цьому час, необхідний для вимірювань на даному зразку при декількох різних температурах, виявиться дуже великим. При використуванні ж динамічного методу, в якому потоки тепла вимірюються залежно від температури, можна набагато швидше і детальніше провести вимірювання в широкому інтервалі температур. Проте динамічні вимірювання мають свої недоліки, оскільки з їх допомогою важко досягти дуже високого ступеня точності. Вельми зручний метод, в якому спостерігаються періодичні зміни температури, пов'язані з тепловими хвилями, був запропонований Ангстремом.

Слід розрізняти вимірювання абсолютні і порівняльні. В абсолютному методі безпосередньо вимірюється тепло, яке проходить через зразок. Звичайно тепло передається зразку через один його кінець у вигляді електричної енергії. В порівняльному методі одна і та ж кількість тепла проходить через досліджуваний зразок і через зразок з відомою теплопровідністю, розташований послідовно з досліджуваним. Потік тепла обчислюється по градієнту температури на еталонному зразку. Теплопровідності еталонного і досліджуваного матеріалів повинні бути величинами одного порядку. Абсолютні методи звичайно застосовуються при температурах нижче кімнатної, проте унаслідок малих розмірів звичайних напівпровідникових зразків при більш високих температурах краще використовувати порівняльний метод. При цьому розсіяння тепла шляхом випромінювання в оточуючий простір виявляється не таким істотним.

Розмір і форма зразка, призначеного для вимірювань, сильно залежать від порядку величини його теплопровідності. При виборі самих відповідних розмірів слід мати на увазі різні джерела похибок, що виникають при вимірюванні теплопровідності. При визначенні електропровідності напівпровідника звичайно можна вважати, що електричний струм тече тільки через зразок; навколишній простір практично є ідеальним ізолятором. При вимірюванні теплопровідності завжди є можливість витоку тепла через оточуюче середовище. Якщо таким середовищем служить повітря, то тепло може відводитися шляхом теплопровідності і конвекції; навіть якщо зразок був поміщений в глибокий вакуум, тепло може відводитися випромінюванням. Щоб бічні втрати тепла зробити порівняно малими, краще всього використовувати короткі зразки з великою площею поперечного перетину. При цьому

виникає трудність точного визначення градієнта температури. Якщо термометри були приєднані до самого зразка, то вони порушуватимуть розподіл температури, і не завжди легко виміряти відстань між ними. Можна поступити і по-іншому, змірявши різницю температур блоків, між якими був укладений зразок; проте при цьому істотними стають температурні градієнти на контактах. З цієї точки зору більш вигідні довгі зразки. Таким чином, звичайно необхідно знаходити компроміс між двома взаємно протилежними вимогами. На практиці звичайно використовують довгі бруски, якщо речовина є добрим провідником тепла [1,2], і короткі диски або пластинки, якщо речовина – поганий провідник тепла [3].

II. Стаціонарні методи

Методи визначення теплопровідності, в основному поділяються на стаціонарні і нестаціонарні, або як інакше про них говорять – динамічні. До перших відносять методи з наявністю внутрішніх джерел теплоти й електричні стаціонарні методи, зокрема абсолютні і порівняльні методи, а також і метод Кольрауша

2.1. Порівняльні методи

Ці методи відносяться до стаціонарних методів і полягають в тому, що кількість теплоти, яка пройшла через напівпровідник, визначається з відомих параметрів еталонного зразка, що знаходиться в ідеальному контакті з напівпровідником. Метод досить добре пророблений для різних матеріалів у досить широкому інтервалі температур: від кількох

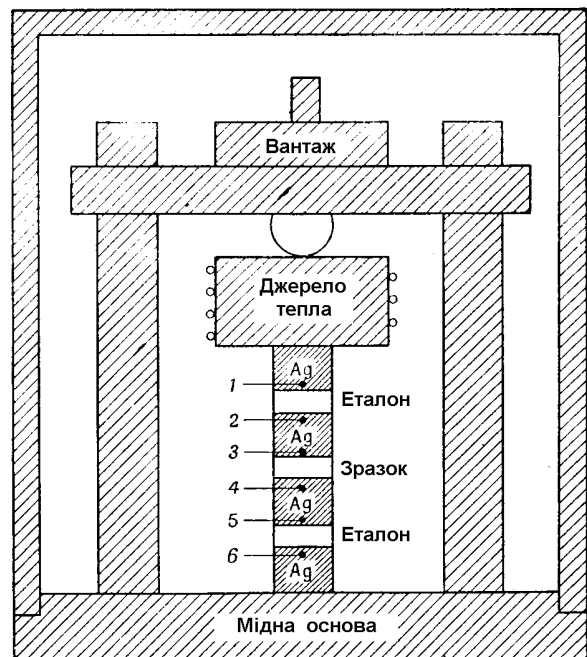


Рис. 1. Прилад Стакес і Чесмара для порівняльних вимірювань теплопровідності [4].
1–6–термопары Ni–Cr/Ni–Al.

до 1000 К. Ознайомимося з двома модифікаціями цього методу

2.1.1. Метод Стакс і Чесмара

Метод, розвинутий Стакс і Чесмаром [4], привертає своєю простотою і, крім того, забезпечує точність до 10 %. Він може бути використаний для температур вище 400° С.

Схема приладу була зображена на рис. 1. Напівпровідниковий зразок і два зразки з речовини з відомою теплопровідністю затискалися між чотирма срібними блоками під джерелом тепла за допомогою навантаження, прикладеного через підшипник. Джерело тепла складалося з ніхромового дроту, навитого на циліндр з нержавіючої сталі. Ця колона покоїлася на важкій мідній підставі, яка разом із стінками була теплоприймником, в якому підтримувалася однакова температура. Необхідна температура досягалася поміщенням приладу у вакуумну піч.

Температура поблизу поверхні срібних блоків вимірювалася за допомогою шести хромонікелевих – нікельалюмінієвих термопар. Контакти термопар покривалися ізоляцією і вводилися в блоки через циліндричні отвори; щоб уникнути похибок при вимірюванні температури глибина занурення термопар повинна була принаймні у вісім разів перевищувати діаметр ізоляції. Тонкі дротини термопар перед виходом з приладу з'єднувалися з товстими дротинами з того ж матеріалу.

В ідеальному випадку через досліджуваний зразок і два еталонних повинна протікати однакова кількість тепла. Проте на практиці деяка кількість тепла неминуче втрачається через бічні поверхні зразків і срібних блоків. Шляхом поліровки складових частин приладу втрати на випромінювання зменшувалися. Величина цих втрат оцінювалася порівнянням градієнтів температур на двох еталонних зразках. Вважалось, що тепловий потік через досліджуваний зразок рівний середньому значенню теплових потоків, який проходить через два еталонні зразки, і таким чином враховувалися втрати тепла через бічну поверхню.

Зразки повинні, звичайно, мати добрий контакт зі срібними блоками. Для цього недостатньо тільки відполірувати або навіть відшліфувати їх поверхні. Необхідний добрий тепловий контакт може бути досягнутий за допомогою індійської амальгами.

Теплопровідність еталонних матеріалів повинна бути близькою до теплопровідності досліджуваних речовин Стакс і Чесмар використовували еталони з нержавіючої сталі, проте для вимірювань на напівпровідниках з низькою теплопровідністю вони пропонували використовувати кварц.

2.1.2. Метод Бауерса

Порівняльний метод був використаний Бауерсом із співробітниками [5] для вимірювань на арсеніді індію і антимоніді індію до температур вище 800° С. Прилад, схема якого була запозичена у Франкля і Кингері [6], зображений на рис. 2. Потік тепла через

колоду підтримувався нагрівачами А і G. Решта нагрівачі, В, С, D, E і F, використовувалися для того, щоб створити в циліндровому алундовому екрані такий же розподіл температур, як і в центральній колоні. Платина – платинородієві термопари (1–10) розташовувалися в показаних на рисунку положеннях. В еталонні блоки і в досліджувані зразки термопари вводилися через отвори діаметром 0,8 мм, які висвердлювалися ультразвуковим дрилем. Алундовий захист застосовувався для запобігання термопар від забруднення при високих температурах. Потік гелію через прилад оберігав його частини від

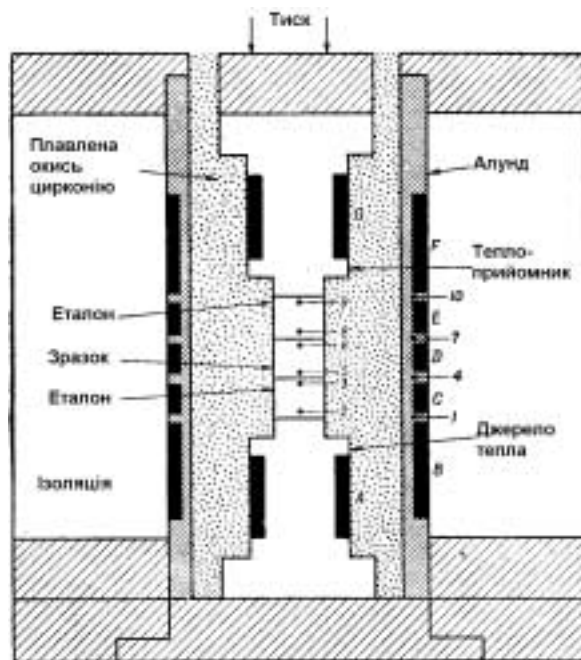


Рис. 2. Прилад Бауерса і ін. [5] для порівняльних вимірювань теплопровідності.

окислення.

Поверхні блоків робилися гладкими і плоскими для поліпшення теплового контакту між ними. Похибки внаслідок теплового опору контактів зводилися до мінімуму приєднанням термопар безпосередньо до порівнюваних зразків. Це було показано в допоміжному експерименті, в якому поверхні покривалися колоїдним графітом; результати при цьому не змінювалися.

Як еталонний зразок застосовувався алунд. Його теплопровідність була визначена порівнянням з теплопровідністю заліза Армко.

Бауерс і його колеги знайшли, що при кімнатній температурі отримані ними результати з точністю до 2 % співпадають з результатами, отриманими для тих же самих матеріалів по абсолютному методу.

2.2. Абсолютні методи

Деякі напівпровідники мають теплопровідність того ж порядку, що і більшість металів. Інші напівпровідники при кімнатних температурах є не дуже добрими провідниками тепла, але при низьких температурах мають дуже велику теплопровідність.

Тому важливо познайомитися з абсолютним методом, який підходить для речовин з високою теплопровідністю. З другого боку, напівпровідники, що використовуються в термоелектричних приладах, мають малу теплопровідність, так що необхідно також описати абсолютний метод, який використовується і для таких речовин.

Установки для вимірювання абсолютним методом дають надійні результати в інтервалі температур від 1,4 до 1300 К і мають кілька модифікацій: модифікація Розенберга, низькотемпературна, для вимірювання поганих провідників тепла і високотемпературна. Великою перевагою установок є можливість одночасного виміряти термо-е.р.с. і електропровідності, знання яких необхідно для розшифровки складових теплопровідності. Вимірювальні зразки мають діаметр 1 см або площу поперечного перерізу 1x1 і висоту 0,8–2 см у залежності від значення теплопровідності зразка.

2.2.1. Метод Розенберга при низьких температурах

Вимірювання температурного градієнта уздовж зразка проводилося за допомогою гелієвих газових термометрів 4. В інших дослідженнях часто застосовувалися вугільні термометри опору [9]; термометри стають нечутливими в області гелієвих температур. Кільцеві мідні контакти припаювалися до зразка і до мідних камер газових термометрів, кожна з яких мала об'єм близько 3 мл. Ці камери за

допомогою капілярів з неіржавіючої сталі були пов'язані з U-подібними скляними трубками, що містять бутілфталат. Капіляри занурювалися в камеру з рідким гелієм 1. Загальний неробочий об'єм термометрів складав приблизно 1 мл.

Камера була відкачана і зразок оточувався мідним радіаційним екраном 5, так що бічні втрати із зразка були дуже малі. Крім того, вакуум запобігав нагріванню гелієвого контейнера і таким чином зменшувалися втрати рідкого гелію.

Інтервал температур від 1,4 до 4,2° К перекривався за допомогою гелію, киплячого при зниженому тиску. Область температур від 4,2 до 10° К досягалася шляхом розширення через голчастий клапан гелію, що знаходиться під високим тиском. Вище 10° К застосовувався рідкий водень, при 55° К – киплячий при зниженому тиску кисень. Для підтримки проміжних температур використовувався також дротяний нагрівник 2, навитий на мідний утримувач 3.

Розенберг [7] виміряв теплопровідність деяких металів на установці, показаній на рис. 3. Цей же прилад був використаний ним для вимірювань теплопровідності кремнію і германію [8]. Ці роботи ілюструють не тільки принципи вимірювання теплопровідності добрих провідників тепла, але і техніку роботи при низьких температурах.

Кожен зразок мав форму стрижня приблизно 5 см завдовжки і від 1 до 3 мм в діаметрі. Джерелом тепла 6 служило дротина з опором 100 Ом, навита на один кінець зразка і скріплена з ним. Інший кінець зразка був міцно закріплений в мідному утримувачі 3, який прикріплювався до нижньої частини камери високого тиску зріджувача Сімона 2, що працює на принципі розширення; під час вимірювань при найнижчих температурах ця камера містила рідкий гелій. Один з кінців деяких металевих зразків мав нарізку і угвинчувався в мідний утримувач 3, кінець інших зразків приварювався до штабіку, який вже угвинчувався в утримувач.

2.2.2. Низькотемпературний метод

Низькотемпературна модифікація установки призначена для роботи в інтервалі температур 80–480 К [10,11]. Її схема зображена на рис. 4. Між вимірювальними зразками 6 розташований нагрівник 1 з площею поперечного перерізу, рівною площі перерізу зразків. Потужність нагрівника визначається шляхом вимірювання різниці потенціалів на його кінцях (провідник 3) і сили струму (провідник 2). Зразки і нагрівник за допомогою сільфону 8 притиснуті до фланцю 5. Весь пристрій закритий герметичним ковпаком 7. Для проведення вимірювань установка відкачується до тиску 10^{-4} мм.рт.ст. Різниця температур на зразку вимірюється за допомогою мідь-константових термодіаметрів діаметром 0,15 мм, припаяних до срібних штифтів 4, що вставлені в отвори матеріалу. Для зменшення відтоку теплоти термометри виготовлені досить довгими.

За допомогою вимірювання температурної

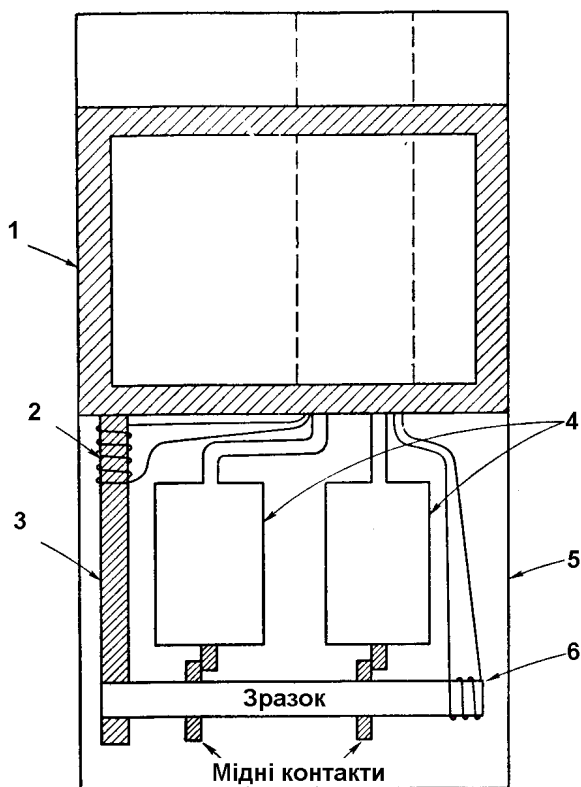


Рис. 3. Прилад Розенберга для вимірювання теплопровідності при низьких температурах [8]

залежності теплопровідності вся установка поміщується або в посуду Дьюара, наповнену різними рідинами, або в піч. Різниця температур на

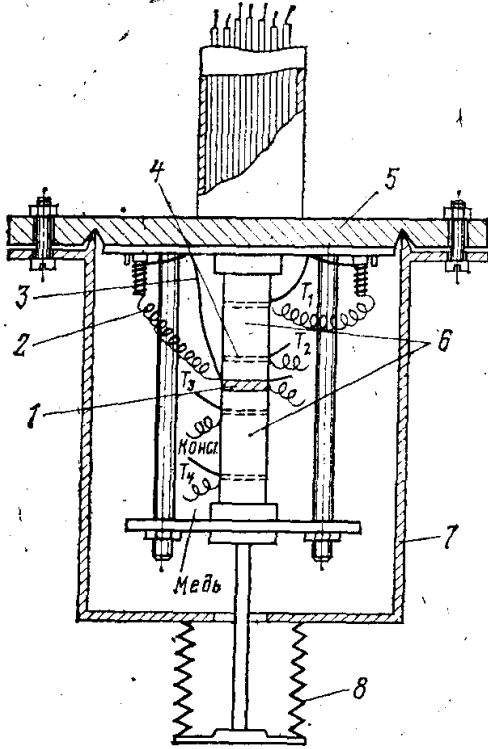


Рис. 4. Низькотемпературна установка для вимірювання теплопровідності абсолютним методом [10].

зразку звичайно складає 7-10 К. Відстань між термопарами приблизно 0,6 см і точно вимірюється.

При використанні цього методу теплопровідність обчислюється за формулою:

$$\chi = \frac{IU - Q_{\text{тн}}}{\frac{s_1}{\delta_1}(T_2 - T_1) + \frac{s_2}{\delta_2}(T_3 - T_4)}$$

де I – струм через нагрівник; U – напруга на нагрівачі; $Q_{\text{тн}}$ – теплові втрати з бічних сторін зразків; s_1 і s_2 – площі поперечного перерізу першого і другого зразків; δ_1 і δ_2 – товщини першого і другого зразків; T_1 і T_2 – температури на гарячому і холодному кінцях першого зразка; T_3 і T_4 – відповідні температури для другого зразка.

Теплові втрати для кожного зразка визначалися з рівняння $Q_{\text{тн}} = [T_x^4 - T_k^4 - 2T_x^3\Delta T]EF_8$, де T_x – температура холодної сторони; T_k – температура кожуха приладу; ΔT – різниця температур на зразку; E – коефіцієнт випромінювання зразка; F_8 – площа поверхні зразка до перетину, де вимірюється температура холодного спаю.

Похибка вимірювань складається з похибок визначення геометричних розмірів ($\pm 0,8\%$), різниці температур ($\pm 2\%$), показів приладів ($\pm 2\%$), кількості

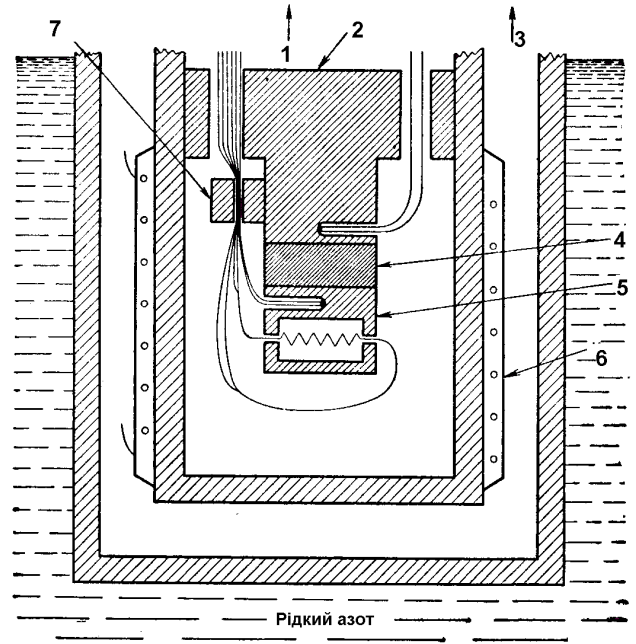


Рис. 5. Прилад для вимірювання теплопровідності поганих провідників тепла абсолютним методом [12].

прохідної теплоти ($\pm 2\%$) і в сумі досягає $\pm 7\%$.

2.2.3. Метод вимірювання теплопровідності з низькою провідністю тепла

Крім важливих термоелектричних застосувань, напівпровідники, які погано проводять тепло, є цінним матеріалом для вивчення електронного внеску в теплопровідність, особливо коли носії струму знаходяться в стані слабого виродження. При температурах вище за кімнатну радіаційні втрати прагнуть обмежити ступінь точності вимірювань. Тому частіше досліджується область температур нижче за кімнатну. Прилад, який ми опишемо, дозволяє проводити вимірювання при температурах від 130 до 330° К на речовинах, що мають теплопровідність в межах від менше 0,01 Вт/см·К до більше 0,1 Вт/см·К. Схема цього приладу була показана на рис. 5 [12].

Джерело тепла 5 є ізолюваною ніхромовою котушкою, укладеною всередині мідного блоку. Прикладена потужність визначається за вимірюваними величинам струму і напруги. Зразки 4 мали поперечний перетин близько 1 см². Їх поверхні за допомогою електрополіровки робилися плоскопаралельними. Тепловий контакт поліпшувався за допомогою сплаву Вуда. Теплоприймник 2 був мідним циліндром, який знизу переходив в менший циліндр, що безпосередньо з'єднувався з верхнім кінцем зразка. Температури джерела 5 і теплоприймника 2 вимірювалися за допомогою мідно-константанових термопар. Всі електричні введення входили в прилад при температурі теплоприймника. Прилад знаходився у відкачаному просторі 1. Втрати тепла від джерела, крім зразка 4, мали малу і відому величину. Ця

величина вимірювалася у всьому інтервалі температур у відсутність зразка і добре співпадала з величиною, обчисленою на підставі геометрії приладу. Тому результати можна було розумно коректувати. Малий теплоопір контактів на межах зразка 4 визначався шляхом порівняння результатів, отриманих із зразками різної довжини.

Температура теплоприемника регулювалася зміною ступеня вакууму 3 в просторі, що відділяє його від зовнішнього циліндра, зануреного в рідке повітря, а також зміною сили струму, що проходить через нагрівник. Було встановлено, що для зразків з теплопровідністю порядку 0,02 Вт/см·К повна похибка не перевищує 3% у всьому інтервалі температур. Похибки при вимірюванні термо-е.р.с., яку також можна проводити на цьому приладі одночасно з вимірюванням теплопровідності, повинні бути, мабуть, набагато меншими.

2.2.4. Високотемпературний метод

Високотемпературна модифікація установки використовується для вимірювання теплопровідності в інтервалі температур 300-1300 К [13,14]. Її схема подана на рис. 6. Вимірюваний зразок 4 розміщується на підставі у вигляді сталевій шайби 6 з молібденовим сердечником у центрі, для кращого відводу тепла. Зверху на зразок встановлюється градієнтна піч 3, площа поперечного перерізу, якої

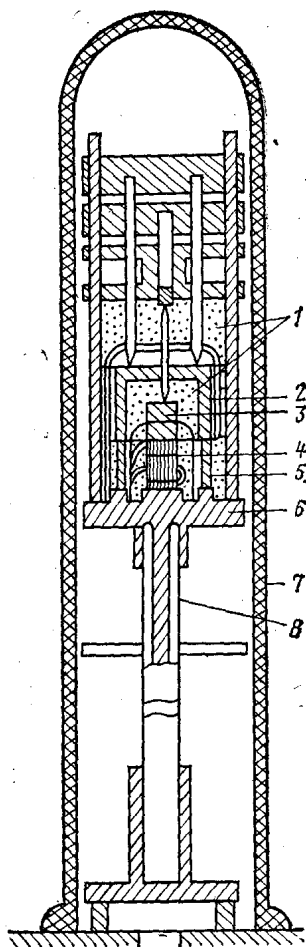


Рис. 6. Високотемпературна установка для вимірювання теплопровідності абсолютним методом [13].

дорівнює, як і в попередній модифікації, площі поперечного перерізу зразка. Бічні теплові втрати від градієнтної печі компенсуються охоронною піччю 2, що представляє собою молібденовий стакан з електронагрівником. Компенсація теплових втрат градієнтної печі досягається тим, що температура охоронної печі автоматично прирівнюється до температури градієнтної печі.

Охоронна піч стає на кварцове кільце 5, розташоване зовні зразка і має однакову з ним висоту. Перепади температур на зразку і кільці внаслідок подібностей їх теплопровідностей і площ поперечного перерізу приблизно однакові, а температури в однакових перетинах рівні, що усуває втрати теплоти з бічної поверхні зразка. З цієї ж метою простір між кварцовим кільцем (екраном) і зразком заповнюється ізоляційною засипкою 1 з дуже низькою теплопровідністю, яка до того ж усуває втрати теплоти від зразка конвекцією і випромінюванням. Але при цьому потрібно враховувати теплоту, що йде від градієнтної печі паралельно зразку по засипанню. Спосіб його розрахунку буде поданий нижче.

Всі контактні поверхні для зменшення теплового опору необхідно ретельно прошліфувати один до другого. Поліпшення теплового контакту досягається притисканням за допомогою вантажу. Вимірювання температури на зразку проводиться способом, аналогічним до способу, що проводиться у низькотемпературній модифікації установки, тільки замість срібних штифтів встановлюються платинові, нікелеві або молібденові. Весь пристрій закріплюється на алундовій трубці 8, що має кілька екранів, через які виводяться термодіафрагми й електричні провідники. У шайбі 6 встановлена термодіафрагма для визначення загальної (фонові) температури установки. Установка закривається кварцовим ковпаком 7, внутрішній об'єм якого спочатку відкачується до 10^{-3} мм.рт.ст., а потім заповнюється інертним газом. На кварцовий ковпак встановлюється загальна фонові піч, яка створює необхідну температуру.

Регулювання роботи фонові печі проводиться вручну за допомогою автотрансформатора й автоматично за допомогою електронного потенціометра. Конструкція установки, створеної авторами, складалася з двох однакових вимірювальних комірок («плечей» установки) з єдиним вимірювальним пультом і електричною схемою. Це викликано тим, що при використанні розглянутого методу на установку зразка, проведення досліду і розбивання вимірювальної комірки потрібно затратити значний час. Тому для скорочення часу експерименту під час проведення вимірювань на одному з плечей установки на другому проводиться розбивання комірки й встановлення зразка.

Теплопровідність напівпровідника при використанні даної конструкції знаходиться за

формулою:
$$\chi = \frac{(Q_{гр} - Q_{тв})^{\delta}}{\Delta T_s}$$
, де $Q_{гр}$ – кількість

теплоти градієнтної печі, що йде через зразок; δ – відстань між штифтами термопар; s – площа поперечного перерізу зразка; ΔT – перепад температур на зразку, рівний 5–15 K; $Q_{\text{тв}}$ – теплові втрати.

Величина $Q_{\text{тв}}$ складається з декількох складових. По-перше, сюди входить потік теплоти по засипці вздовж зразка: $Q_{\text{тв}}^{\text{зас}} = \frac{1}{3} \frac{\chi_{\text{зас}} T_{\text{зас}} \Delta s}{L}$, де $\chi_{\text{зас}}$ – теплопровідність засипки; Δs – площа поперечного перерізу засипання між кварцовим кільцем і зразком; L – висота зразка; $\Delta T_{\text{зас}}$ – різниця температур засипання по висоті зразка.

Величина $\Delta T_{\text{зас}}$ знаходиться з виразу $\Delta T = \frac{\Delta T_{\text{зр}}}{L} + \frac{\omega}{0,08}$, де ω – електрична потужність градієнтної печі, а коефіцієнт 0,08 враховує втрату потужності при тепловому контакті з зразком. Також необхідно врахувати теплові втрати від градієнтної печі і зразка на підвідних струмових і термопарових провідниках:

$$Q_{\text{тв}}^{\text{пр}} = \frac{\sum \chi_{\text{пр}} s_{\text{пр}} \Delta T_{\text{пр}}}{L_{\text{пр}}} \quad (1)$$

У формулі (1) усі величини під знаком суми відносяться до одного провідника. Величина $\Delta T_{\text{пр}}$ при температурах, близьких до кімнатної визначається як $T_{\text{гор}} - T_{\text{кім}}$. При високих температурах для більш точного знаходження $Q_{\text{тв}}$ можна використовувати градуйовану криву.

Похибка вимірювання теплопровідності розглянутим методом складається з похибок визначення геометричних розмірів ($\pm 0,8\%$), температури ($\pm 1,7\%$), показів приладів ($\pm 2\%$). З

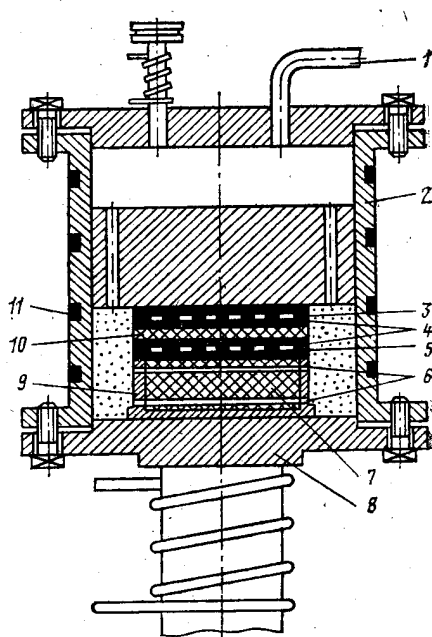


Рис. 7. Схема установки для вимірювання теплопровідності аморфних тіл [15].

врахуванням теплових втрат, які не піддаються розрахунку внаслідок складності температурних полів у вимірювальній комірці, повна похибка становить ± 5 –7 %.

Цей же метод застосовується для визначення теплопровідності аморфних тіл. Розглянемо найбільш вдалу, на наш погляд, схему, зображену на рис. 7. Вимірювальна комірка поміщається в циліндричний металевий кожух 2 з нагрівачем 11. В якості холодильника служить масивний фланець 8, який охолоджується тармостатууючою рідиною.

Досліджуваний зразок 7 поміщений в асбоцементну кювету 9. Нагрівання зразка здійснюється градієнтною піччю 5. Термопарі, встановлені в кварцові або скляні капіляри, проходять через отвори 6. За допомогою цих термопар вимірюється різниця температур в зразку. Через трубку 1 проводиться відкачка системи і заповнення її інертним газом. Диференціальна термопара 4, спаї якої відділені теплоізоляційною пластиною 10, з'єднана з гальванометром. Стальність температури на спаях термопар підтримується регулюванням нагрівання компенсаційної печі 3. Відкрита поверхня зразка перед дослідом шліфується під один рівень з бортом кювети і щільно закривається тонкою графітовою пластиною.

Похибка визначення теплопровідності за допомогою цієї установки складає близько $\pm 10\%$.

2.2.5. Метод з радіаційним екраном

Одним із простих є абсолютний метод, при якому втрати тепла за рахунок випромінювання знижуються шляхом використання радіаційних екранів, а частина вираховується. Схема здійснення цього методу зрозуміла із рис. 8. Зразок 1 із нагрівачем 2 закріплюються на основі приладу 3, що є холодильником. Над зразком і нагрівачем розташовується екран 4, по всій поверхні якого температура стала. Підрахунок втрат на випромінювання проводиться відносно цієї температури.

При використанні радіаційних екранів оптимальним є таке їхнє розташування, коли щільна між поверхнями, що випромінюють, і екранами мала у порівнянні з геометричними розмірами зразка і нагрівача. Екрани повинні бути виготовлені із матеріалів, що добре відбивають. Проте уздовж щілини, утвореної бічною поверхнею зразка, на якій

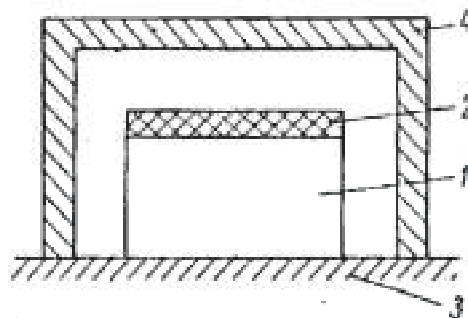


Рис. 8. Схема установки з радіаційним екраном [16].

є градієнт температури, і екраном з'являється потік енергії випромінювання паралельно зразку. Оцінка його для реального випадку показує, що при температурі приблизно 1000 К він може досягати 30-50 % від теплового потоку через зразок.

Якщо врахувати, що з 1 см² поверхні з коефіцієнтом випромінювання 0,5 від абсолютно чорного тіла губиться майже 6·10⁻³ кал/с при перепаді в 1 К (при T = 1000 К), стає зрозумілим, якої обережності необхідно додержуватися при використанні подібних методів в області високих температур. Велика складність цього методу полягає в тому, що для більшості матеріалів невідомі інтегральні коефіцієнти випромінювання.

2.2.6. Метод радіального теплового потоку

До числа абсолютних відноситься і метод радіального теплового потоку. З усіх стаціонарних методів вимірювання теплопровідності при високих температурах радіальний метод є в принципі самим надійним внаслідок відсутності в ньому втрат тепла. Ефективний тепловий потік визначається в цьому методі більш простіше. Здійснюється він у такий спосіб (рис. 9) [17]. Уздовж осі циліндричного зразка поміщається нагрівач, що створює градієнт температури в радіальному напрямку. Останній вимірюється двома термопарами, розташованими по радіусі. Теплопровідність обчислюється за такою формулою:

$$\chi = q \cdot \ln(r_1/r_2) / 2\pi(T_1 - T_2) \quad (2)$$

де q – електрична потужність на одиницю довжини нагрівача; r – відстань від центру зразка до термопар; T – температура в цій точці.

Для того щоб збурення температурного поля, внесеного кінцями зразка, не перевищували 2-3 %, необхідно, щоб відношення довжини зразка L, до діаметра d рівнялося L/d ≈ 4. Цю жорстку умову можна поліпшити шляхом використання розрізних зразків (рис. 10). Таким шляхом створюється значний тепловий опір у повздовжньому напрямку і поліпшується розподіл температури в центральній частині 2. Допоміжні циліндри 1, 3 можна виготовляти і з іншого матеріалу із близьким значенням величини теплопровідності і температурного її ходу. Проте необхідні розміри зразків залишаються достатньо великими. Це пов'язано з тим, що по радіусу необхідно розмістити дві термопар, що повинні бути розташовані на

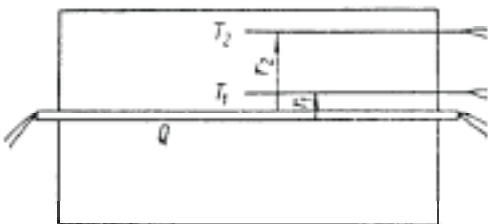


Рис. 9. Схема установки з використанням радіального теплового потоку Q – нагрівник; T₁ і T₂ – термопар [16].

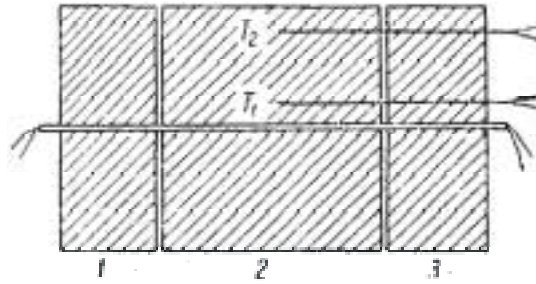


Рис. 10. Схема установки з використанням радіального теплового потоку зі складеним зразком [16].

відстані 5-6 мм одна від одної. З цього випливає, що практично важко зробити зразок діаметром менше 2 см.

Основна похибка в абсолютній величині теплопровідності виникає внаслідок неточності вимірювання відстані від осі зразка до термопар. Вона може легко досягати великих значень – 10-20 %. Таким чином, абсолютна величина одержуваних значень теплопровідності повинна контролюватися іншим методом.

У випадку використання тільки двох термопар легко можуть виникнути помилки і у температурному ході χ по двох причинах:

1. Зміна контакту нагрівача зі зразком і пов'язане з цим збурення симетрії температурного поля. Це приводить до зміни розмірів розрахункового теплового потоку.
2. Невеличкі зміни в розміщенні внутрішньої термопарі помітно спотворюють вимірювану температуру. Це пов'язано зі значним градієнтом температури на довжині, яка рівна розміру спаю термопар.

Таким чином, задача кріплення термопар і нагрівача в даному методі має свої практичні складності. Зразок із нагрівачем і термопарами є основною частиною вимірювальної схеми (установки), що треба монтувати для кожного нового вимірювання. Цей істотний недолік радіального методу усувається, якщо використовувати зразок, розрізаний по осі циліндра на дві половини. У цьому випадку установка нагрівача і термопар значно спрощується і вони можуть бути використані для вимірювання декількох зразків [18].

При вимірюваннях радіальним методом термопар розташовуються перпендикулярно градієнту температури, що забезпечує правильність їхніх показів. Це є одна із переваг радіального методу поряд із можливістю створення таких умов, при яких випромінювання з поверхні нагрівача мале. Це необхідно при вимірюванні теплопровідності речовин, прозорих в інфрачервоній області спектра. При високій температурі потік електромагнітного випромінювання крізь такі зразки може зрівнятися з потоком енергії, що виникає за рахунок теплопровідності ґратки, і навіть перевищити його. Мала поверхня нагрівача дає можливість усунути цей додатковий механізм теплопровідності.

Безсумнівно, що при температурах, що

перевищують 1000-1200 К, радіальний метод є в тих або інших модифікаціях основним.

Вимірювання температур при цьому проводиться високотемпературними термопарами або оптичними пірометрами.

2.3. Метод Кольрауша

Більшість теплових втрат при абсолютному методі вимірювання теплопровідності відбувається безпосередньо в нагрівнику. Тому Кольрауш [19] запропонував метод, який може бути застосований до провідників електричного струму, коли джерелом тепла є електричний струм, що протікає через зразок. Цей метод, який був поліпшений Єгером і Діссельхорстом [20], застосував також до напівпровідників Біркхольц [21].

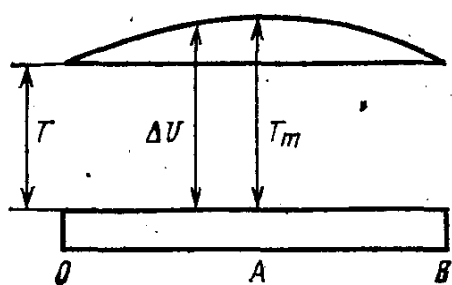


Рис. 11. Схема методу Кольрауша [19].

Теорія методу полягає в наступному. Розглянемо зразок у вигляді циліндричного стержня (рис. 11) довжиною $2L$ і перетином $s_{sp} = \pi R_{sp}$. Зразок закріплений у торцях між двома шайбами, що є одночасно струмопровідниками, і розташований всередині циліндричної печі, внутрішні стінки якої радіусом R_n мають постійну температуру T_n . Для виключення тепловідводу конвекцією і випромінюванням простір між зразком і піччю заповнено теплоізоляцією з коефіцієнтом теплопровідності χ_{iz} . В одній конструкції використовувалося в якості теплоізоляції вакуум, але в цьому випадку, при наявності теплових втрат випромінюванням, не існує точного розв'язку рівняння теплопровідності і отримані значення були досить достовірні (похибка не перевищувала 10 %) тільки до температур близько 400°C .

Кінці зразка, через який тече струм, підтримуються при заданій температурі. При цьому температура середньої частини зразка підвищується до тих пір, поки швидкість нагрівання за рахунок електричного струму не порівняється із швидкістю передачі тепла до кінців зразка. Величина підвищення температури при даному градієнті потенціалу уздовж зразка залежить від його електричних і теплових властивостей. Чим вище електропровідність, тим більше електричний струм і, отже, тим більше зростає температура. З другого боку, висока теплопровідність прагне зменшити підвищення температури. Температури T_1 і T_2 в яких-небудь двох точках зразка пов'язані з різницею потенціалів $(V_2 - V_1)$ рівнянням

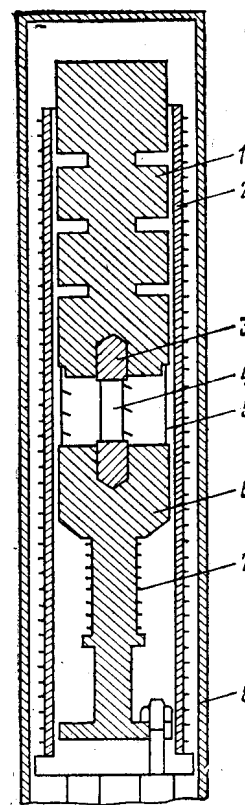


Рис. 12. Установка для вимірювання теплопровідності методом Кольрауша [21].

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\chi}{\sigma} dT + \frac{1}{2}(V_2 - V_1)^2 + A(V_2 - V_1) + B = 0, \quad (3)$$

де σ – електропровідність, а A і B – дві сталі інтегрування. Тут є три невідомих, так що необхідно провести вимірювання в трьох різних точках. Звичайно одна з цих точок береться в центрі зразка, а дві інші – на рівних відстанях по обидві сторони від неї. Зважаючи на симетрію всієї системи температури T_1 і T_3 в двох останніх точках повинні бути рівні. Можна показати, що

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\chi}{\sigma} dT = \frac{1}{8}(V_3 - V_1)^2. \quad (4)$$

Досліджуючи телурид вісмуту, Біркхольц знайшов, що в цьому випадку положення ускладнювалося внутрішнім ефектом Пельтьє, викликаним недостатньою однорідністю зразка, а також втратами на випромінювання. Термоелектричні ефекти виключалися зміною напрямку струму або використанням змінного струму. Для визначення втрат на випромінювання кінці зразка нагрівалися, а весь прилад зовні підтримувався при кімнатній температурі. В результаті втрат на випромінювання з поверхні центр зразка мав більш низьку температуру, ніж його кінці; по розподілу температури в цьому випадку обчислювалася випромінювальна здатність речовини.

Схема найбільш простої і сприйнятливої

конструкції установки для визначення теплопровідності методом Кольрауша подана на рис. 12. Досліджуваний зразок 4 закріплений між двома струмопровідними мідними шайбами 3, у які впресовані вставки 6 з нержавіючої сталі. Зроблено це з метою великого тепловідводу, що забезпечується міддю, і запобігання від хімічної взаємодії з нею матеріалу при високих температурах. Шайба 6 обладнана електронагрівником 7 для вирівнювання температур торців зразка і створення перепаду температур при зміні термо-е.р.с., а вся установка оточена загальною фоновою піччю 7. Для зручності розміщення теплоізоляції зразок поміщений в охоронне кільце 5. Весь прилад встановлюється в герметичному корпусі 1, що дозволяє йому відкачувати і проводити вимірювання середовища інертного газу. Досить суттєва ліквідація асиметрії вимірювального пристрою, що досягається підбором глибини виточок на верхній шайбі під час попередніх вимірювань.

У зразку за допомогою штифтів встановлювалися три вимірювальні термопари і симетрично їм – три термопари на охоронному кільці. Установка дозволяє проводити одночасні вимірювання термо-е.р.с., електропровідності і теплопровідності.

Електрична і вимірювальна схеми установок, що працюють за методом Кольрауша, досить прості. Похибка вимірювання методом Кольрауша є найменшою і може бути доведена до 3–5% при високих температурах. Діапазон температур при вимірюваннях цим методом становить 0–1000°С. Недоліком методу Кольрауша є наявність теплоізолятора між зразком і екранним нагрівачем, який в умовах тривалої дії опромінення і високих температур може не контролюючим чином змінювати свої властивості. Крім того, метод Кольрауша накладає ряд важко виконуваних обмежень на геометрію зразка і теплопровідність матеріалу теплоізоляції.

Необхідно відзначити, що точність одержуваних результатів значною мірою залежить від точності

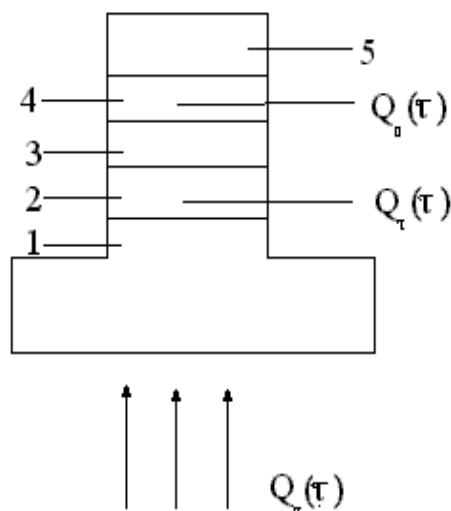


Рис. 13. Теплова схема динамічного калориметра [22].

вимірювання температури, абсолютна похибка яких не повинна перевищувати 0,2 К. Тому експеримент варто проводити при якомога більшій різниці температур екрана і зразка, що може бути досягнуто за рахунок оптимального вибору діаметра екрана і параметрів газу, який заповнює установку.

2.4. Метод динамічного калориметра

Теплова схема калориметра показана на рис. 13 [22].

Досліджуваний зразок 4, контактна пластина 3 і стержень 5 монотонно розігріваються тепловим потоком $Q_0(t)$, що поступає від основи 1. Тепловий потік $Q_T(t)$, що проходить через середній переріз пластини 2, частково поглинається нею і йде далі на розігрів пластини 3, зразка 4 і стержня 5.

Для будь-якого рівня справедливі формули:

$$Q_0(t) = V_0 S / P = (0,5C_0 + C_c) b, \quad (5)$$

де $Q_0(t)$ – тепловий потік, що проходить через зразок і поглинається стержнем в Вт;

V_0 – перепад температури на зразку в К;

P – тепловий опір між стержнем і контактною пластиною в $m^2 \cdot K / Wt$;

C_0 – повна теплоємність зразка в Дж/К;

C_c – повна теплоємність стержня в Дж/К;

b – швидкість розігріву вимірювальної комірки в К/с;

S – площа поперечного перерізу зразка в m^2 .

$$Q_T(t) = K_T V_T = (0,5C_T + C_n + C_0 + C_c) b, \quad (6)$$

де $Q_T(t)$ – тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини 2 в Вт;

K_T – коефіцієнт пропорційності, що характеризує ефективну теплову провідність пластини 2 в Вт/К;

V_T – перепад температури на пластині 2 в К;

C_T – повна теплоємність пластини 2 в Дж/К;

C_n – повна теплоємність контактної пластини 3 в Дж/К;

Тепловий опір між стержнем і контактною пластиною визначається за формулою:

$$P = P_0 + P_k, \quad (7)$$

де P_0 – тепловий опір зразка в $m^2 \cdot K / Wt$;

P_k – поправка, що враховує тепловий опір контакту в $m^2 \cdot K / Wt$.

Тепловий опір визначається за формулою:

$$P_0 = h / \chi, \quad (8)$$

де h – висота зразка в м;

χ – теплопровідність зразка в Вт/м К.

На основі формул (5)-(8) одержані робочі розрахункові формули для теплового опору зразка і його теплопровідності:

$$P_0 = (V_0 S (1 + \delta_c) / V_T K_T) - P_0, \quad (9)$$

де δ_c – поправка, що враховує теплоємність зразка.

$$\delta_c = C_0 (C_0 + C_c) / 2, \quad (10)$$

де C_0 – повна теплоємність досліджуваного зразка в Дж/К;

C_c – повна теплоємність стержня в Дж/К.

$$C_0 = c_0(T) m_0, \quad (11)$$

де $c_0(T)$ – орієнтовне значення питомої теплоємності зразка в Дж/кг·К,

m_0 – маса зразка в кг.

$$C_c = c_m(T) m_c, \quad (12)$$

де $c_m(T)$ – питома теплоємність міді в Дж/кг·К;

m_c – маса стержня в кг;

K_T – теплова провідність пластин тепломіра в Вт/К.

Значення теплопровідності зразка визначається за формулою:

$$\chi = h/P_0. \quad (13)$$

Цей метод відноситься до стаціонарних порівняльних методів вимірювання теплопровідності. Точність вимірювання складає десь близько $\pm 10\%$.

III. Динамічні та періодичні методи

Динамічні або нестационарні методи визначення теплопровідності, як правило, дозволяють безпосередньо вимірити температуропровідність, а шукана величина обчислюється з врахуванням відомої теплоємності і густини. Є цікавим нестационарний метод, який дозволяє безпосередньо визначити теплопровідність і широко застосовується з цією метою при кімнатних і низьких температурах в різних модифікаціях. Він відомий як метод А.В. і А.Ф. Іоффе [23].

3.1. Метод А.В. і А.Ф. Іоффе

А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе [24,25] розуміли, що вимірювання теплоємності в умовах рівноваги більш точні, ніж вимірювання в нерівноважному стані, проте вони вирішили застосувати останній метод, оскільки при цьому істотно зменшувався час, необхідний для проведення даної кількості вимірювань. Були вжиті заходи для виключення або зменшення звичайних джерел похибок. Автори стверджують, що отримані на їх приладі дані вірні з точністю 3–5%. Цей метод швидше підходить для поганих, ніж для добрих провідників тепла. Схема приладу була показана на рис. 14. Досліджуваний зразок 3 був блоком з плоскопаралельними поверхнями. Він затискався між двома мідними блоками 2 і 5 за допомогою вертикального гвинта 1. Гвинт закріплювався в кришці приладу, яка була ізолювана від нижнього блоку метилметакрилатовими стінками 6. Мідно-константанові термопари 7 вводилися в мідні блоки 2 і 5 поблизу зразка 3. Тонка пластинка слюди 4 була розташована між зразком 3 і нижнім блоком 5 для електроізоляції. Термопари могли з'єднуватися диференціальним способом для вимірювання різниці температур.

Спочатку у всіх точках приладу підтримувалася одна і та ж температура. Потім нижній блок занурювався в охолоджуючу ванну і різниця температур між блоками і абсолютна температура одного з них безперервно реєструвалися. Швидкість, з якою тепло відбиралося від верхнього блоку з теплоємністю C_2 і температурою T_2 , дорівнювала $C_2 dT_2/dt$, де t – час. В ідеальному випадку ця величина повинна бути рівною $\chi(T_2 - T_1)A/l$ для зразка з теплопровідністю χ , площею поперечного перетину A і завдовжки l ; T_1 – температура нижнього блоку. Таким чином, у принципі можна визначити χ .

Проте деяка частина тепла, яка впадає в нижній блок, виходить з самого зразка, а не з верхнього блоку. Відповідна поправка була введена додаванням до C_2 частини теплоємності C_S зразка. Це означає, що повинна бути відомою питома теплоємність напівпровідника, проте на практиці C_2 набагато більше C_S , так що останню величину необов'язково визначати з великою точністю.

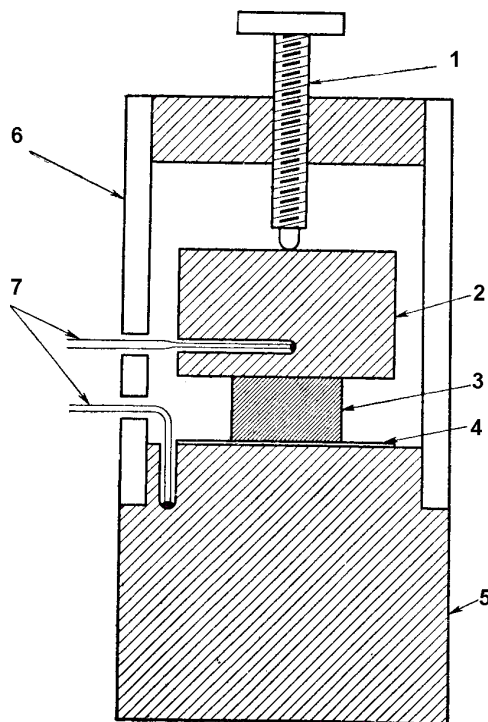


Рис. 14. Прилад А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе для вимірювання теплопровідності динамічним методом [24].

Потрібно ввести також поправку на перехід тепла від верхнього блоку до стінок приладу. Оскільки прилад знаходився не у вакуумі, то на ньому могла конденсуватися водяна пара з повітря, проте автори показали, що цей ефект дуже малий. На інші побічні процеси передачі тепла необхідно вводити поправку в декілька відсотків, яка визначається вимірюванням різниці температур між блоками, коли вже була досягнута рівновага. При цьому тепло, проходяче через зразок, рівно теплу, передаваному верхньому блоку від стінок. Бічні втрати тепла могли б бути зменшені відкачуванням приладу і підтримкою навколишнього середовища при температурі, яка не сильно відрізняється від температури холодної ванни.

Перенесення тепла між двома мідними блоками шляхом конвекції було понижено максимальним зменшенням об'єму повітря всередині приладу. В усякому разі величина конвекції зменшувалася, оскільки нижній блок був холоднішим. Тепло, проходяче через оточуючий зразок повітря, визначалося заміною зразка паперовим блоком з дуже низькою відомою теплопровідністю.

Важливо було добитися, щоб різниця температур

між термопарами дійсно відповідала різниці температур між кінцями зразка. Іншими словами, теплові опори на контактах повинні бути дуже малі. Автори добивалися добрих контактів, заповнюючи зазори між поверхнями галієм, амальгамою, гліцерином або маслом. Необхідно також внести невелику поправку на теплопір ізолюючої шлюдяної пластинки. Були вжиті заходів, щоб між поверхнями мідних блоків і термопарами не було помітних теплових градієнтів.

Пізніше прилад, створений А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе, був вдосконалений для більш точного вимірювання теплопровідності напівпровідників при кімнатній температурі [25]. В новому приладі бічні стінки були мідним циліндром, що підтримується при тій же температурі, що і верхній блок. При цьому усувалися бічні втрати тепла цим блоком.

Докладна теорія методу А.В. Іоффе і А.Ф. Іоффе була розвинута Кагановим [26] і Сванном [27]. Одним із наслідків цієї теорії є те, що був обмежений інтервал часу, протягом якого можна проводити вимірювання, даючи достатньо точні результати. Швидкість зміни температури з часом не слід вимірювати відразу після того, як нижній блок поміщається в охолоджуючу ванну. Не варто продовжувати вимірювань і тоді, коли температури обох блоків стають майже однаковими. В роботі Каганова цьому питанню надається особлива увага.

Повне рівняння, яке можна застосовувати в обмежений проміжок часу, має вигляд

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{(T_2 - T_1)\chi}{(C_2 + C_s/3)} (1 + a' - a'') \quad (14)$$

де a' і a'' – малі поправки, залежні відповідно від теплопровідності навколишнього повітря і теплоопору контактів.

3.2. Зондові методи

Зондові методи базуються на розгляді поширення теплоти в досліджуваному зразку, який має вигляд необмеженого середовища, температурне поле якої прийнято рівномірним [28-30]. Всередину зразка вводиться джерело тепла – зонд у вигляді пластини, кулі або циліндра, який поділяє все тіло на два півпростори. При цьому обов'язково повинна виконуватися умова, згідно якої зонд має малий визначальний розмір (товщину або радіус) в порівнянні з розміром вимірювального зразка. В процесі експерименту проводиться вимірювання температури в деякій точці, віддаленій від зонда на фіксовану відстань. При цих умовах маємо

$$T(x, \tau) - T_{\text{поч}} = \frac{Q_0}{2\sqrt{\pi a_T \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a_T \tau}\right), \quad (15)$$

де a_T – температуропровідність зразка; $T_{\text{поч}}$ – температура зразка до початку дослідження; Q_0 – тепловий імпульс від зонда; x – відстань між зондом і вимірювачем температури.

Температура в точці x міняється за наступному законом: після миттєвої подачі теплового імпульсу вона поступово збільшується, досягаючи максимуму

в момент часу $\tau_{\text{макс}}$, а потім поступово знижується, знову наближаючись до $T_{\text{поч}}$. Якщо диференціювати рівняння (15) за часом і прирівняти його до нуля, то умови оптимуму будуть виражені в наступному чином:

$$\text{для пластинчастого зонда } a_T = \frac{x^2}{2\tau_{\text{макс}}};$$

$$\text{для циліндричного зонда } a_T = \frac{R^2}{4\tau_{\text{макс}}};$$

$$\text{для кульового зонда } a_T = \frac{R^2}{6\tau_{\text{макс}}}.$$

Як видно, характерним для цього методу є точна фіксація часу, що відповідає максимальній температурі, а не визначення її абсолютного значення. Основними труднощами здійснення методу і, відповідно, основними джерелами похибок вимірювань є створення рівномірного температурного поля, який звичайно легше всього досягається застосуванням зразків великих розмірів, точний час відліку подачі теплового імпульсу, для чого цей процес повинний бути теоретично миттєвим, і точне визначення $\tau_{\text{макс}}$, що особливо складно в зразках з розмитим максимумом.

В основі зондового методу визначення температуропровідності лежить вимірювання швидкості нагрівання зразка з малою теплоємністю (для більш чітко вираженого максимуму температури при $\tau_{\text{макс}}$). Вимірювання швидкості нагрівання проводиться за допомогою диференціюючого

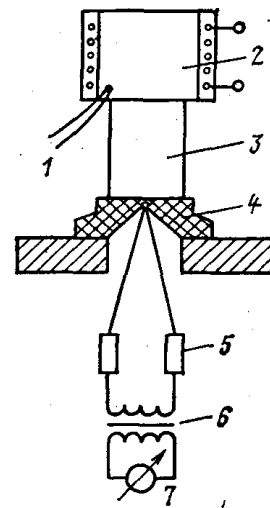


Рис. 15. Схема вимірювання температуропровідності динамічним методом [28].

трансформатора. Припустивши відсутність теплових втрат від зразка і сталості його контакту з джерелом тепла температуропровідність напівпровідника визначається з виразу $a_T = \frac{0,165L^2}{\tau_{\text{макс}}}$ де L – довжина зразка.

Метод використовувався як відносний внаслідок

наявності цілого ряду поправок, які в умовах експерименту важко усунути [31].

Принципова схема установки показана на рис. 15. Зразок 3 встановлюється на тонкій ебонітовій або плексигласовій підставці 4 з впаяною у неї термопарою, спай якої пришліфований разом з поверхнею цієї підставки. Холодні кінці термопари для підтримки сталості температури підключаються до масивних мідних циліндрів 5. Термопара включається в первинну обмотку диференціуючого трансформатора 6, у вторинну обмотку якого включений гальванометр 7. Холодильники у вигляді масивних мідних стаканів з водою і термометрами служать для швидкого приведення зразка і підставки у вихідне положення з постійною температурою. Нагрівачем є мідний циліндр 2 з термопарою 1, яка фіксує його температуру. Для зменшення контактного теплового опору торці зразка змочуються гліцериним або маслом.

Основні похибки вимірювання виникають через теплові втрати, інерційність гальванометра і можливої не лінійності диференціуючого трансформатора. Тарувальні вимірювання показали, що установку можна використовувати в інтервалі вимірювальних температур від 0 до 60°C для зразків, виготовлених у формі циліндра діаметром від 8 до 14 мм.

У виготовленому приладі вимірювачем температури служить термопара залізо-константан з діаметром віток 0,1 мм, нагрівач виготовлений у вигляді мідного циліндра діаметром 50 і висотою 130 з обмоткою, з'єднаною з автотрансформатором. Термопара включається в ланцюг первинної обмотки диференціуючого трансформатора. Останній краще виготовляти із сердечником із Ш-подібного пермалоя. При цьому бажано екранувати прилад від наводок. В вторинну обмотку трансформатора може бути включений дзеркальний гальванометр типу М-21 або М-195. Вимірювання можуть проводитись на зразках малих розмірів, що дуже зручно при дослідженні напівпровідників.

Відомі також і інші модифікації зондового методу для визначення температуропровідності, зокрема метод Грін і Коулса. Грін і Коулс [32] знайшли, що в джерелі тепла зручніше використовувати ефект Пельтьє, а не ефект Джоуля. У їх приладі струм через термопару великого поперечного перетину (що складається з телуриду вісмуту р- і n-типу) періодично мінє свій напрям, так що спай, що знаходився у контакті з одним кінцем зразка, попеременно нагрівався і охолоджувався. Ефектом Джоуля не можна повністю нехтувати, проте, пропускаючи в охолоджуючу частину циклу дещо більший струм, можна добитися того, щоб середня передача тепла у зразку була рівна нулю. При цьому середня температура залишається постійною. Інша перевага використання ефекту Пельтьє для створення температурних хвиль полягає в тому, що вхідна хвиля має майже симетричну форму. Внаслідок цього парні гармоніки і, зокрема, друга гармоніка стають дуже малими; це сприяє створенню помітної синусоїдальної температурної

хвилі на короткій відстані від джерела.

Схема приладу Грін і Коулса була показана на рис. 16. Новим тут є використання термоелектричного ефекту самого зразка для вимірювання різниці температур. Зонди з хромелевого дроту діаметром 0,05 мм були припаяні до зразка в точках 1 і 2 і на другому його кінці, де зберігалася постійна температура. Термоелектрична

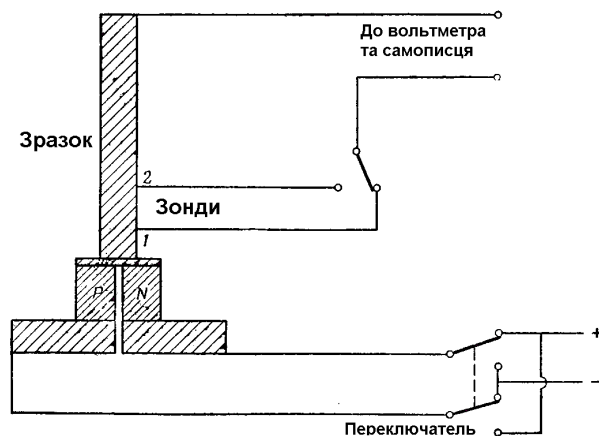


Рис. 16. Прилад Грін і Коулса для вимірювання коефіцієнта теплової дифузії [32].

напруга між кожним з нижніх зондів і верхнім кінцем зразка служила відносною мірою різниці температур. Оскільки зразок був напівпровідником, то його термо-е.р.с. була істотно більшою термо-е.р.с. будь-якого металу, що застосовується в термопарах. Отже, використання зразка як свій власний термометр підвищує чутливість методу.

Грін і Коулс проводили свої вимірювання на телуриді вісмуту, коефіцієнт теплової дифузії якого при кімнатній температурі рівний приблизно 0,014 см²/с. Вони використовували період 30 сек і знайшли, що температурна хвиля була істотно синусоїдальною вже на відстані приблизно 5 мм від джерела тепла, не дивлячись на те, що останній генерував пилкоподібну хвилю. Відстань між зондами 1 і 2 була рівною 8 мм. При цьому відношення амплітуд було близько 9:1, а різниця фаз складала більше 2 рад.

3.3. Метод Ангстрема

Ангстрем [33] розвинув метод, в якому шляхом додавання до одного кінця зразка періодичного джерела тепла визначався коефіцієнт теплової дифузії k_d . Коефіцієнт k_d рівний $\chi/\rho C$, де ρ – густина, а C – питома теплоємність. Отже, вимірюючи коефіцієнт теплової дифузії, можна визначити теплопровідність, якщо відома густина і питома теплоємність (див. також [34]).

Припустимо, що на одному кінці дуже довгого бруска температура змінюється по синусоїдальному закону з періодом $2\pi/\omega$. Витікаючи з цього кінця температурні хвилі ослаблюються у міру їх просування уздовж бруска. Вважатимемо, що відношення амплітуд хвилі у двох точках, розділених

між собою відстанню l , рівно α ($\alpha > 1$). Оскільки хвиля рухається з кінцевою швидкістю, то між цими двома точками є різниця фаз β ($\beta > 0$). Якщо немає втрат тепла через бічну поверхню зразка, то коефіцієнт теплової дифузії може бути визначений за величиною α або β

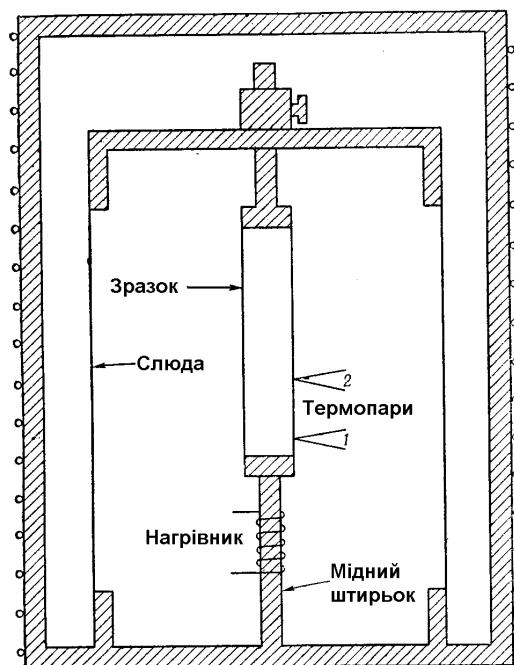


Рис. 17. Прилад Ніі [35] для вимірювання теплової дифузії за методом Ангстрема.

$$k_d = \frac{\omega l^2}{2 \ln^2 \alpha} = \frac{\omega l^2}{2\beta^2}. \quad (16)$$

Проте в більш загальному випадку, коли є, наприклад, випромінювання з поверхні, k_d вже не може бути виражений тільки через α або β , але можна показати, що

$$k_d = \frac{\omega l^2}{2\beta \ln \alpha}. \quad (17)$$

Таким чином, виміряючи обидві величини α і β , можна визначити коефіцієнт теплової дифузії, навіть якщо є істотні втрати тепла через бічну поверхню. Звідси витікає, що цей метод може бути особливо корисний при температурах вище кімнатної, коли ефект випромінювання стає найістотнішим. Метод має ту перевагу, що він не вимагає ідеального теплового контакту між джерелом тепла і зразком.

На практиці важко створити джерело з синусоїдальною зміною температури. Проте навіть при прямокутній формі початкової хвилі до зміни температури в даній точці можна застосувати фур'є-аналіз і виділити основну частоту. В усякому разі більш високі гармоніки дуже швидко затухають.

Ніі [35,36] виміряв коефіцієнт теплової дифузії телуриду свинцю і телуриду вісмуту, використовуючи прилад, показаний на рис. 17. Нижній кінець зразка припаювався до мідного

штир'юка, навкруги якого був навитий дріт нагрівника. Струм через нагрівник то включався, то вимикався, причому тривалість кожного стану була однаковою. Температура в точках 1 і 2 безперервно реєструвалася. Зразок був достатньо довгий, так що кінець, віддалений від джерела тепла, мав весь час постійну температуру.

3.4. Метод Хармана

Інтерес, що проявляється до вимірювань теплопровідності, у великій мірі був викликаний необхідністю знати цю величину для тих напівпровідників, які застосовуються в термоелектричних холодильниках і генераторах [37]. Дуже зручна експериментальна установка для цих речовин була створена Харманом [38]. Він показав, що не тільки теплопровідність, але і термо-е.р.с. і електроопір можуть бути виміряні в одному приладі.

В методі Хармана градієнт температури вздовж зразка створюється за допомогою ефекту Пельтьє. Коли струм тече через зразок, затиснений між металевими контактами, один його кінець нагрівається, а інший охолоджується. Якщо струм достатньо малий, то джоулевым теплом можна нехтувати; Пельтьє тепло, що виділяється або поглинається в ефекті, залежить від першого ступеня струму, тоді як джоулеве тепло залежить від квадрату струму. Щоб можна було отримати достатню різницю температур між кінцями зразка, необхідно, щоб він мав достатньо високий параметр ефективності Z , який звичайно визначається як $\alpha^2 \sigma / \chi$, де α – термо-е.р.с., а σ – електропровідність.

В реальному приладі мідні струмові введення і хромель-алюмелеві термопари припаювалися до кінців прямокутного зразка, як показано на рис. 18. Пара алюмелевих зондів приєднувалася до поверхні зразка точковою зваркою.

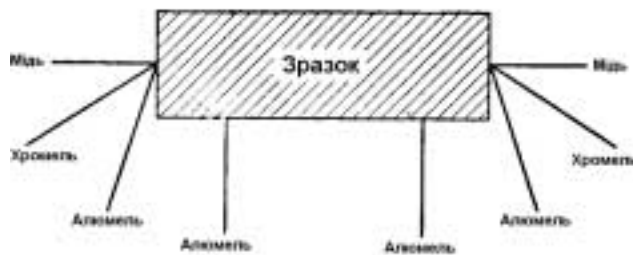


Рис. 18. Схема вимірювання теплопровідності термоелектричних матеріалів методом Хармана [38].

Перш за все через зразок пропускався певний змінний струм і вимірювалася різниця потенціалів між алюмелевими зондами і між алюмелевими дротинами термопар. Ці вимірювання дозволяли визначити електроопір між зондами і між контактами (включаючи опір контактів). Використовування змінного струму виключало можливість створення градієнта температури внаслідок ефекту Пельтьє.

Потім через зразок пропускався постійний струм і після встановлення рівноваги вимірювалася різниця

температур між його кінцями. Ефект Пельтьє створює тепло із швидкістю πI , де π – коефіцієнт Пельтьє, а I – сила струму. Це тепло переноситься з швидкістю $\chi(\Delta T)A/l$, де ΔT – різниця температури між кінцями зразка, A – площа поперечного перетину, а l – довжина зразка. Згідно першому закону термоелектрики Кельвіна, $\pi = \alpha T$, де α – термо-е.р.с., так що

$$I\alpha T = \frac{\chi \Delta T A}{l}. \quad (18)$$

Термо-е.р.с. визначалася вимірюванням різниці потенціалів між кінцями зразка після встановлення постійної різниці температур ΔT . Віднімаючи з цієї величини різницю потенціалів, що виникає внаслідок електроопору зразка, ми одержуємо термоелектричну напругу $\alpha \Delta T$. Слід помітити, що ця процедура дає термо-е.р.с. щодо алюмелі. Щоб отримати величину α , яка підставляється в рівняння (18), потрібно ще додати термо-е.р.с. алюмелі щодо міді.

Теплопровідність, виміряна цим методом, узгоджується з результатами, отриманими іншими методами, якщо були вжиті відповідних заходів обережності. Зразок повинен поміщатися у відкачаний простір для запобігання теплових втрат шляхом конвекції і провідності повітря. Крім того, струмові введення повинні бути достатньо тонкими, щоб через них не було помітного тепловідводу. Було знайдено, що для зразка телуриду вісмуту завдовжки 2 см і площею поперечного перетину від 0,1 до 0,2 см² найбільше підходить струм від 20 до 40 мА.

Згодом Харман із співробітниками [39] розробили докладну теорію цього методу з урахуванням теплових втрат шляхом випромінювання з поверхні зразка і з кінцевих контактів. При цьому рівняння (18) включає ще декількох додаткових членів: з'являються ще дві невідомі величини – теплопровідність введень і потужність випромінювання з поверхні. Ці величини можуть бути визначені, якщо використовувати зразки різної довжини і площі поперечного перетину.

3.5. Методи регулярного режиму

В даний час досить добре розроблена теорія регулярного режиму і методи виміру термофізичних властивостей на її основі. У теорії прийнято поділ на перший, другий і третій методи регулярного режиму, які відрізняються один від одного граничними умовами, при яких відбувається процес теплообміну. Визначення температуропровідності проводиться на основі першого методу регулярного режиму, що характеризується сталістю температури середовища, в якому розміщений досліджуваний зразок, з нескінченним значенням коефіцієнта тепловіддачі з його поверхні. Відповідно до теорії при цих умовах температуропровідність дорівнює $a_T = k_m m_\infty$, де k_m – коефіцієнт форми [40].

Таким чином, вимірювання температуропровідності зводиться до створення в установці умов першого методу регулярного режиму і визначенню темпу охолодження m_∞ . Знак ∞ вказує

тут, що дослід проходить при умові $a_k \rightarrow \infty$. Розглянемо спочатку метод визначення темпу охолодження. $m = \frac{\ln \Delta T_1 - \ln \Delta T_2}{\tau_2 - \tau_1}$, де ΔT_1 і ΔT_2 – різниці температур між досліджуваним зразком і оточуючим його середовищем у моменти часу τ_1 і τ_2 .

Це вираз, природно, відноситься до ділянки залежності зміни температури від часу, що відповідає настанню регулярного режиму і поданого в координатах $\ln(\Delta T) = f(\tau)$ прямою лінією. До речі, цей факт є дуже важливим, тому що визначає коректність експерименту: якщо зазначена залежність відхиляється від прямої лінії, то його слід вважати неправильним через якусь помилку в його проведенні або через недотримання умови $a_k \rightarrow \infty$. Навпаки, чим більше експериментальних точок добре лягають на пряму охолодження, тим вища точність визначення m_∞ , а, отже, і температуропровідності [41].

Оскільки темп охолодження залежить від різниці температур, то найбільше поширеним способом його визначення є вимірювання в часі значення ΔT . Здійснити це можна точніше і зручніше за все диференціальною термопарою, один спай якої вмонтований в досліджуваний зразок, а іншої поміщений в оточуюче його середовище. Вимірювання показів термопари можуть бути проведені за допомогою гальванометра, потенціометра або осцилографа. Останній у цьому випадку найбільш зручний, тому що дозволяє одержати графічне зображення залежності $\ln(\Delta T) = f(\tau)$. Його використання є єдиним для матеріалів з великою теплопровідністю, тому що темп охолодження при цьому дуже високий і його вимірювання за допомогою гальванометра приводить до серйозних похибок.

3.6. Метод акалориметра

Умови сталості температури середовища і нескінченності коефіцієнта тепловіддачі забезпечуються застосуванням калориметрів, у яких $Bi > 50$. Якщо в калориметрах використовуються вода або органічна рідина, то необхідно здійснювати інтенсивне перемішування. Якщо середовищем для високотемпературних вимірів служить рідкий метал, то потреба в перемішуванні відпадає. Від перемішування можна відмовитися також у випадку, якщо експеримент проводиться при температурі, яка є точкою зміни агрегатного стану речовини. Для вимірювання при температурах нижче кімнатної калориметр заповнюється відповідним рідким холодоагентом [42,43].

Досліджуваний зразок з метою збереження і забезпечення незмінності властивостей у більшості випадків доводиться поміщати в тверду герметичну металеву оболонку. Це дозволяє здійснити вимірювання температуропровідності як

порошкоподібних, так і рідких матеріалів. При дослідженні твердих тіл, які не вступають у хімічну взаємодію із середовищем калориметра, оболонка може не застосовуватися. Зразок, досліджуваний даним методом, поміщений в оболонку або без неї, називають акалориметром (і метод часто називається методом акалориметра). Для різних видів зразків заздалегідь визначаються їхній внутрішній об'єм і коефіцієнт форми.

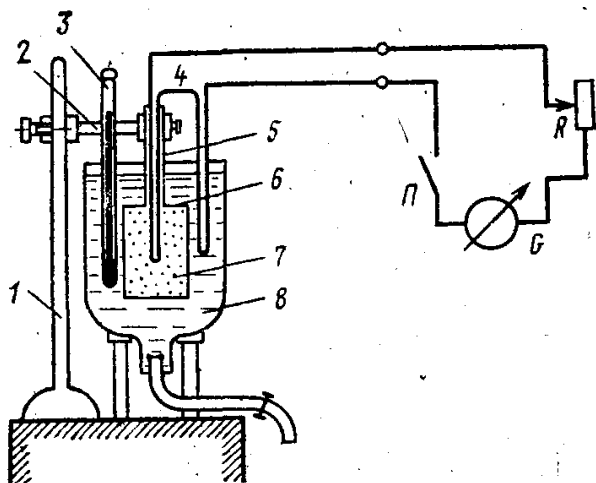


Рис. 19. Схема акалориметра [43].

Принципова схема установки для визначення температуропроводності методом акалориметра подана на рис. 19. Акалориметр 7 являє собою металеву посудину, найчастіше циліндричної форми, закриту кришкою 6, до якої приєднана трубка 5, яка служить для введення термопари всередину зразка. Вона ж виконує роль тримача, для чого захоплюється зажимом 2 штатива 1. Місце з'єднання посудини з кришкою повинне бути ретельно герметизоване. В найпростішому випадку калориметр 8 являє собою посудину, наповнену льодом, що тане, температура якого визначається термометром 3. Диференціальна термопара 4 приєднана до гальванометра G через перемикач П і опір R. Відлік часу ведеться хронометром 9. Термопара, наприклад мідь-константанова, припаяна до мідних провідників. Температура в цих точках для правильних показів термопари повинна бути строго однаковою.

Процес проведення досліду дуже простий і полягає в наступному. Акалориметр попередньо нагрівають до температури, що перевищує температуру середовища термостата. Потім його занурюють у термостат і вимірюють темп охолодження. Характерним для цього методу є не обов'язковість рівномірного прогріву акалориметра, тому що регулярний режим не залежить від початкового стану досліджуваної речовини. Коефіцієнт форми шляхом розрахунку і попереднього калібрування акалориметра можна визначити з похибкою до 1%. Похибка вимірювання температуропроводності розглянутим методом теоретично повинна лежати в межах 3–4%. Практично, внаслідок неоднорідності матеріалу і

різних похибок експерименту, похибка цього методу при високих температурах досягає 10–15%. Однак і це значення в багатьох випадках є цілком прийнятним, з огляду на простоту і короткий час проведення експерименту. В ряді випадків саме ці фактори виявляються вирішальними при виборі методу вимірювань. Розглянемо основні джерела похибок при проведенні експерименту. Однією з можливих причин одержання помилкових результатів є неправильна закладка спаю термопари в досліджуваний зразок. Якщо спай термопари розміром навіть у десять міліметрів буде на співрозмірній відстані від стінок акалориметра, то це викликає зміну температурного поля в місці розміщення термопари в порівнянні з полем всього досліджуваного зразка і приведе до неправильних результатів. Показано, що найбільш вдалим розташуванням термопари слід вважати таке, коли її спай вилучений на 12–15 мм від стінок акалориметра.

Істотну похибку може викликати відведення тепла через вивідну трубку 5 на рис. 19 і провідники термопар. Зменшення цієї похибки досягається великою глибиною занурення акалориметра в термостат: відстань від поверхні термостатної рідини до кришки 6 повинне бути не менше 20 мм. При цьому потрібно по можливості зменшувати діаметр трубки (до декількох міліметрів), робити її стінку якомога тоншою і використовувати метал з поганою теплопровідністю. Під час експерименту необхідно підтримувати температуру середовища термостата незмінною в межах $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Більша її зміна приведе до похибок.

Зазначений метод дозволяє робити вимірювання широкого класу речовин – від ізоляторів до металів, включаючи практично всі типи напівпровідникових матеріалів. Відмінності спостерігаються тільки в пристроях, що дозволяють з достатньою точністю визначати темп охолодження.

Другий метод регулярного режиму служить для визначення теплопровідності матеріалу після того, як виміряна його температуропровідність. Інші модифікації методу регулярного режиму можуть успішно застосовуватися для вимірювання коефіцієнтів тепловіддачі і теплоємності. В основі визначення вказаних параметрів цими методами лежить попереднє визначення температуропровідності тобто вони не є прямими методами вимірювання.

Коли при використанні зондового методу визначати кількість теплоти, яка виділяється в момент подачі імпульсу, то він може використовуватися для визначення теплопровідності. Проте і тут потрібне попереднє визначення температуропровідності. Для визначення температуропровідності інколи використовується і метод, який базується на періодичному нагріванні досліджуваного зразка і відноситься до загальної групи методів температурних хвиль. Цей метод менш застосовується порівняно з двома основними, поданими вище. Це пов'язано з великою труднощі його технологічного здійснення і неточністю формул, прийнятих для розрахунку температуропровідності.

IV. Методика визначення теплопровідності тонких плівок

Вимірювання теплопровідності тонких плівок важливе як для конструювання елементів мікроелектронних схем, плівкових приймачів

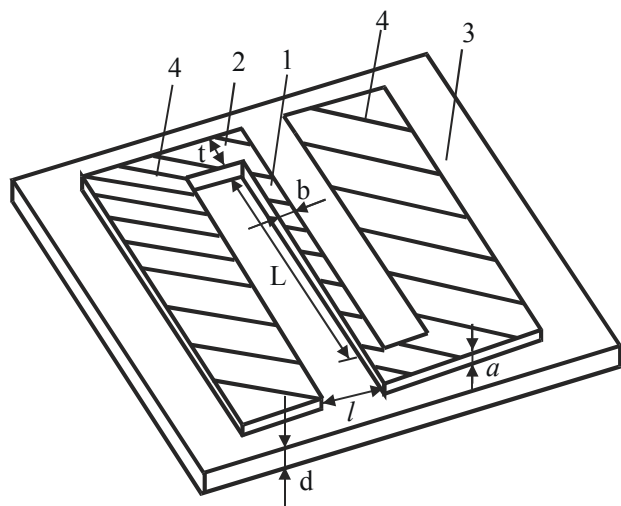


Рис. 20. Схема тонкоплівкового зразка для вимірювання теплопровідності: 1 — вузька провідна полоска; 2 — перемичка, 3 — підкладка; 4 — ізотермічні електроди, L — довжина провідної полоски, l — ширина зазору, b — ширина провідної полоски, a — товщина провідного шару, d — товщина підкладки, t — ширина перемички [46].

випромінювання і т. д., так і для досліджування фізичних особливостей плівкового стану [44]. Ці вимірювання ускладнені тим, що у зв'язку з малою площею поперечного перерізу зразків, температурне поле в них порушене неконтрольованим відводом тепла дротинами термодпар або термометрів опорів, які використовуються для вимірювання температури. Щоб виключити порушення температурного поля авторами [46] пропонується наступна методика.

На вимірюваний зразок, який являє собою непровідну плівку або вільну поверхню підкладки, наноситься допоміжний шар S-подібної форми металу чи напівпровідника (рис. 20). При пропусканні через полоску 1 струму I відбувається її нагрів, який залежить від підведеної електричної потужності і теплового потоку, який поширюється від полоски 1 до ізотермічних електродів 4. Форма S-подібного шару вибрана такою, що виконуються співвідношення $L \gg l$, $l \gg d$, $t \gg b$.

Використання S-подібної форми допоміжного шару виключає шунтування теплового потоку у вимірюваній плівці цим шаром. Відносно невелика втрата тепла через перемички 2 враховується поправочним членом у формулі для визначення теплопровідності.

Вимірювання проводяться в ізотермічній камері вакуумованого кріостата (рис. 21). Тут же проводиться напилення досліджуваних металічних і напівпровідникових плівок у вакуумі 10^{-7} Па.

В якості матеріалу провідного шару

використовувалась Pt яка наносилась на підкладку катодним розпиленням при тиску $5 \cdot 10^{-2}$ тор. Для приготування провідного шару може бути застосований і другий матеріал (Ni, Fe і т.д.) з достатньо великим температурним коефіцієнтом опору, може бути використана і друга методика одержання плівок.

В описаній методиці товщина Pt провідного шару складала 0,1-0,2 мкм. При товщині 0,1 мкм опір провідної полоски ~ 300 Ом і температурний коефіцієнт опору $1,3-1,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Для забезпечення ефективного нагріву провідного шару на 9-10 K при вимірюваннях в області кімнатних температур теплопровідності поліамідної плівки товщиною 13 мкм потрібно пропустити струм нагріву $2 \cdot 10^{-3}$ А.

Для визначення коефіцієнта теплопровідності провідного шару, потрібного для обчислення поправки на краєві ефекти, використовувалась запропонована методика. Напилення плівок в тій же камері, що і проводиться вимірювання, підвищує точність вимірювання за рахунок збереження умов, в яких проводилось дослідження властивостей підкладки, крім того, зменшується імовірність

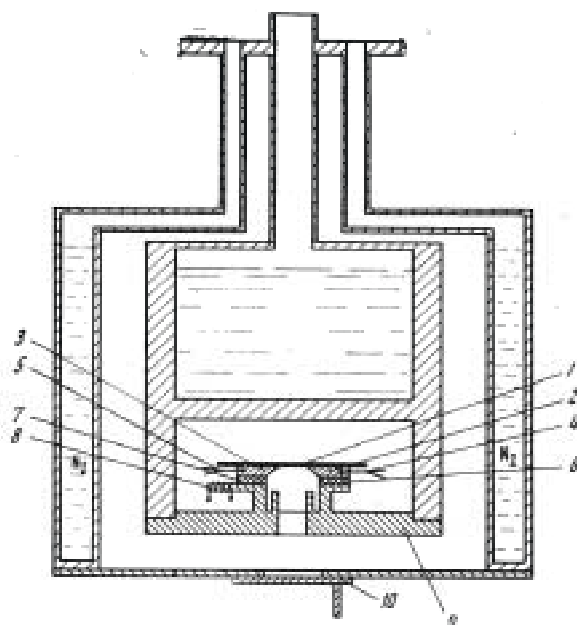


Рис. 21. Схема ізотермічної камери вакуумного кріостата для визначення теплопровідності тонких плівок: 1 - зразок; 2 і 3 - електроди; 4 і 5 - термодпари; 6 і 7 - теплопереходи із BeO; 8 - нагрівник; 9 - плата; 10 - заслінка [46].

забруднення підкладки.

Коефіцієнт теплопровідності розраховується за формулою:

$$\chi = \left(\frac{l^2 R_0^2 \beta l}{2Ld\Delta R} - k \right) \left(1 - \frac{2}{nL} \right), \quad (19)$$

де R_0 — опір полоски 1 (рис. 20) при відсутності струму нагріву; β — температурний коефіцієнт опору провідного шару; ΔR — зміна опору полоски 1 під дією струму I; k — поправка на випромінювання $k=2(l^2+lv)ad$; a — коефіцієнт тепловіддачі за рахунок

випромінювання; $(1-2/(nL))$ – поправка на краєві ефекти $n^2 = (2\chi d + 2l^2 a) / \text{vl}(\chi_n a + cd)$; χ_n – теплопровідність провідного шару. Величини l , L , b , d вказані на рис. 20, а α визначається по відхиленню від температури провідної полоски при заданій зміні температури камери від температури ізотермічних електродів 4. Ізотермічність широких електродів забезпечується напиленням на них достатньо товстого шару речовини (декілька мкм) з високою теплопровідністю і створенням надійного теплового контакту з тепловідводами. Нами для цього проводилось залужування тих і інших евтектикою In-Ga. Допоміжний шар мав розміри: $l = 0,7$ мм; $L = 15$ мм; $b = 0,3$ мм; $t = 1,5$ мм (рис. 20).

Похибка вимірювання коефіцієнта теплопровідності в цьому випадку визначається похибкою вимірювання наступних величин: $R - 0,05\%$; $l - 0,1\%$; $T - 0,5\%$; $\Delta H - 0,5\%$; $b - 1\%$ і похибкою вимірювання геометричних розмірів зразка, причому основний вклад в похибку вносить похибка вимірювання d , L , l , b .

При вимірюванні коефіцієнта теплопровідності тонких металічних або напівпровідникових плівок на підкладці попередньо визначається теплопровідність χ_d підкладки, а після напилення плівки системи плівка-підкладка і по різниці між ними розраховується коефіцієнт теплопровідності плівки. При дослідженні залежностей теплопровідності від товщини і температури систематична похибка, яка викликана похибкою у визначенні геометричних розмірів, виключається, і точність визначення цих залежностей значно підвищується.

За розрахунком мінімальні товщини плівок, для яких похибка вимірювань не буде перевищувати 20 %, при використанні підкладок із слюди товщиною 3 мкм або поліамідної плівки товщиною

10 мкм при температурі рідкого азоту складають декілька сот ангстрем [45].

На цій же установці можна вимірювати питому теплоємність тонкоплівкових зразків. Для цього після нагріву зразка струмом до стаціонарного стану виключають струм і реєструють експоненціальне зменшення ΔR в часі. За сталою часу визначають коефіцієнт теплопровідності і теплоємності.

V. Висновки

Розглянуто стаціонарні і динамічні методи визначення теплопровідності напівпровідників. Звернена увага на особливості конструкцій установок та оцінки похибок вимірювань.

Показано, що динамічні (нестационарні) методи вимірювання температуропровідності відзначаються відносною простотою і швидкістю проведення експериментів, але мають невисоку порівняно з другими термофізичними методами точність. Проте вказані переваги часто бувають такими суттєвими, що ці методи використовуються для визначення інших термофізичних властивостей, не зважаючи на багато ступінчастість вимірювань.

Описано особливості визначення теплопровідності тонких плівок.

Д.М. Фреїк – заслужений діяч науки і техніки України, д.х.н., професор, завідувач кафедри фізики твердого тіла, директор Фізико-хімічного інституту;
Р.Я. Михайльонка – співробітник Фізико-хімічного інституту.

- [1] J.D. Forbes. // *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*. **23**(133), **24**(73) (1865).
- [2] C.H. Lees. // *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. **208**. pp. 381 (1908).
- [3] C.H. Lees. // *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. **191**. pp. 399 (1898).
- [4] A.D. Stuckes, R.P. Chasmar. // *Semiconductor Conference Report*, Physical Society. London. (1956).
- [5] R. Bowers, R.W. Ure, J.E. Bauerle, A.J. Cornish. // *Journ. Appl. Phys.* **30**. pp. 930 (1959).
- [6] J. Francl, W.D. Kingery. // *Journ. Am. Ceram. Soc.* **37**. pp. 80 (1954).
- [7] H.M. Rosenberg. // *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. **A247**. pp. 441 (1955).
- [8] H.M. Rosenberg. // *Proc. Phys. Soc. London*. **A67**. pp. 837 (1954).
- [9] S.A. Friedberg. // *Temperature*. **vol.2**. New York. (1955).
- [10] А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, В.В. Горбачев. *Теплофизические свойства полупроводников*. Атомиздат, М. 318 с. (1972).
- [11] *Термоэлектрики и их применение*. Физ.-техн. ин-т. Санкт-Петербург. 252 с. (1997).
- [12] H.J. Goldsmid. // *Proc. Phys. Soc. London*. **B69**. pp. 203 (1956).
- [13] Е.К. Иорданишвили. *Термоэлектрические источники питания*. Совет. радио, М. 184 с. (1968).
- [14] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*: Справочник. Наук. думка, Киев. 768 с. (1979).
- [15] П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский. *Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках*. Наук. Думка, Киев. 271 с. (1987).
- [16] В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Гармашов. // *Физическая электроника*. Львів **40**. сс. 18-22 (1990).
- [17] Ю.М. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [18] R.W. Fritts. *Thermoelectric materials and devices*. Reinhold Publ. Co, N.-Y. 143 p. (1960).

- [19] F. Kohlrusch. *Ann. d. Phys.* **1**, pp. 132 (1900).
- [20] W. Jaeger, H. Diessehorst. // *Wiss. Abhandl. physik.-techn. Reichsanstalt.* **3**, pp. 269 (1900).
- [21] U. Birkholz. // *Zs. f. Naturforsch.* **13a**, pp. 780 (1958).
- [22] Материалы для термоэлектрических преобразователей. Физ.-техн. ин-т, Санкт-Петербург. 89 с. (1993).
- [23] А.Ф. Иоффе. *Полупроводниковые термоэлементы*. Изд-во АН СССР, М.-Л. 346 с. (1960).
- [24] А.В. Иоффе, А.Ф. Иоффе. // *ЖТФ.* **22**, сс. 2005 (1952).
- [25] А.В. Иоффе, А.Ф. Иоффе. // *ЖТФ.* **28** сс. 2357 (1958).
- [26] М.А. Каганов. // *ЖТФ.* **28**, сс. 2364 (1958).
- [27] W.F.Q. Swann. // *Journ. Frankl. Inst.* **267**, pp. 363 (1959).
- [28] R. Heikes and W. Ure. *Thermoelectricity: Science and Engineering*. Interscience Publishers, New-York. 576 p. (1961).
- [29] E.H. Putley. The Hall effect and semi-conductor physics. // *Materials Used in Semiconductor Devices*. New York. 263 p. (1968).
- [30] И.И. Балмуш, З.М. Дашевский, А.И. Касиян. *Термоэлектрические эффекты в многослойных полупроводниковых структурах*. Штиинца, Кишинев. 144 с. (1992).
- [31] *Термоэлектрические материалы и преобразователи*. Курс лекций. Под ред. А.И. Харчевского. Мир, М. (1964).
- [32] A. Green, L.E.J. Cowles. // *Journ. Sci. Instr.* **37**, pp. 349 (1960).
- [33] A.J. Angstrom. // *Ann. d. Phys.* **114**, pp. 513 (1861).
- [34] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger. // *Conduction of Heat in Solids, 2nd ed.* Oxford. (1959).
- [35] R. Nii. // *Journ. Phys. Soc. Japan.* **13**, pp. 769 (1958).
- [36] Y. Kanai, R. Nii. // *Journ. Phys. Chem. Solids.* **8**, pp. 338 (1959).
- [37] H.J. Goldsmid. // *Applications of Thermoelectricity*. London. 1960. (См. перевод: Х. Голдсמיד. // *Применение термоэлектричества*. М. (1963)).
- [38] T.C. Harman. // *Journ. Appl. Phys.* **29**, pp. 1373 (1958).
- [39] T.C. Harman, J.H. Cahn, M.J. Logan. // *Journ. Appl. Phys.* **30**, pp. 1351 (1959).
- [40] *Термоэлектрические генераторы*. Под ред. А.Р. Регеля. Атомиздат, М. 62 с. (1976).
- [41] Д.М. Гельфгат, З.М. Дашевский, Я.А. Каллер и др. // *В кн.: Термоэлектрические материалы и пленки: Материалы Всесоюз. совещ.* Наука, Л. сс. 234-239. (1976).
- [42] А.с.455702 (СССР). Пленочный элемент (термобатарея) / З.М. Дашевский, Я.А. Каллер, Н.В. Коломоец, И.В. Сгибнев. Заявл. 06.12.73, №1975107/26-25; Оpubл. в Б.И., 1976. №29. Пат. в США №3981751, Англии №1455340, Франции №2254111.
- [43] А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы*. Атомиздат., М. 320 с. (1976).
- [44] R.K. Willardson. Semiconductors and semimetals. // *Infrared detectors. Chinese*, **5**, N.-Y.; L.: Acad. Press. 516 p. (1973).
- [45] Ю.В. Тимофеев, А.В. Кондратов, А.Ф. Чудновский. *В кн.: Термоэлектрические материалы и пленки: Материалы Всесоюз. совещ.* Наука, Л. сс. 247-250. (1976).
- [46] Ю.А. Бойков, Б.М. Гольцман, С.Ф. Синенко. // *Приборы и техника эксперимента*, **2**, сс. 230-232. (1975).

D.M. Freik, R.Ja. Mykhajlonka, V.M. Klanichka

The Measuring Methods of Heat Conductivity on Semiconductor Materials (Review)

*Physial-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua*

The basic methods of measuring of the heat conductivity of solids and thin films and construction of devices for these methods are shown. The theoretical and empiric formulas for calculation of heat conductivity of simple and difficult materials are resulted by any methods. The exactness of measuring is appraised for each of methods and analyzing the reasons, which errors at measuring are through.