УДК 537.9

СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

С.Р. АРУТЮНЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: sergeyhar56@gmail.com

(Поступила в редакцию 12 мая 2015 г.)

Приводятся и обсуждаются несколько современных методов изготовления нитевидных нанокристаллов и исследования их свойств. Рассмотрены способы измерения электронного и теплового транспорта массива нитевидных нанокристаллов, а также отдельных нанокристаллов в широком диапазоне температур.

1. Введение

Изготовление нитевидных нанокристаллов и определение их характерных признаков играет крайне важную роль в нанотехнологии при синтезе и исследовании новых и нестандартных энергетических материалов. В частности, наноструктуры являются идеальными кандидатами для высокоэффективной термоэлектрической конверсии энергии [1–3]. Причина кроется в квантовых размерных эффектах носителей заряда и тепла. В подобранной подходящим образом наноструктуре квантовая размерная локализация носителей заряда может привести к увеличению коэффициента Зеебека (S) и электронной проводимости (σ) материала из-за увеличения плотности состояний вблизи уровня Ферми. С другой стороны, усиление граничного рассеяния носителей тепла (фононов) приводит к значительному уменьшению теплопроводности (k) наноструктуры. Одновременное увеличение коэффициента мощности ($S^2\sigma$) и уменьшение теплопроводности приводит к сильному увеличению термоэлектрического коэффициента добротности, определяемого как $ZT = S^2 \sigma T/k$, где полная теплопроводность $k = k_e + k_l$ состоит из электронной k_e и решеточной (фононной) k_l частей теплопроводности. Должным образом подобрав параметры $S, \sigma, u k$, можно увеличить ZT темоэлектрического материала.

В настоящей работе рассматриваются три различных метода изготовления нитевидных нанокристаллов для дальнейшей их характеризации и измерения электронного и теплового транспорта. Были изготовлены нитевидные нанокристаллы никеля (Ni), теллурида свинца (PbTe) и теллурида висмута (Bi₂Te₃). Приводятся схемы экспериментальных установок и результаты измерений транспортных характеристик, таких как электрическое сопротивление, теплопроводность и коэффициент Зеебека, полученных нитевидных нанокристаллов.

2. Выращивание нитевидных нанокристаллов посредством мембраны из анодированного алюминия.

Процесс приготовления нитевидных нанокристаллов посредством мембраны из анодированного алюминия включает: 1) приготовление мембраны из анодированного алюминия (MAA) и 2) выращивание нитевидных нанокристаллов в мембранах электрохимическим осаждением. В данном случае выращивался массив полупроводниковых нитевидных нанокристаллов соединения Bi₂Te₃ – хорошо известного термоэлектрического материала. МАА изготовлялась посредством двухшагового процесса анодирования, детально описанного в работе [4].

Сначала фольга из алюминия электрохимически анодировалась в кислотном растворе (электролите). После этого процесса мембрана принимала вид массива плотноупакованных параллельных гексагональных наноканалов (рис.1а). Затем тонкий слой золотой пленки наносился на одну из сторон МАА, которая в дальнейшем служила в качестве проводящего электрода. Толщина мембраны составляла ~200 мкм. Наконец, нитевидные нанокристаллы соединения Bi₂Te₃ синтезировались посредством заполнения МАА электрохимическим осаждением Bi₂Te₃ из 1M HNO₃ раствора, содержащего 0.010M Bi³⁺ и 0.015M HTeO₂⁺ [5]. Спектры рентгеновской дифракции образцов показали, что полученные нитевидные нанокристаллы состоят исключительно из одной фазы Bi₂Te₃ с преимущественной ориентацией (110). Таким образом, ориентация гексагональной оси с перпендикулярна направлению нитевидных нанокристаллов. Состав образцов определялся при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). Нитевидные нанокристаллы $Bi_{2-\delta}Te_{3+\delta}$ получились *n*-типа и содержали только Ві и Те со стехиометрическим соотношением, близким к 2/3. Коэффициент заполнения МАА составлял ~88%. Диаметр нитевидных нанокристаллов был



Рис.1. (a) SEM изображение приготовленной мембраны; (b) боковой срез массива нитевидных нанокристаллов Bi₂Te₃, заполняющих мембрану и (c) отделенные нитевидные нанокристаллы, полученные после растворения матрицы.

одинаковым (120 нм) и совпадал с диаметром наноканалов в МАА (рис.1b,с).

Для проведения прямых измерений транспортных свойств массива нитевидных нанокристаллов в МАА обе стороны мембраны с массивом нитевидных нанокристаллов были очищены и покрыты тонкой золотой пленкой. Электрическое сопротивление образца измерялось с помощью системы измерения физических свойств (PPMS). Коэффициент Зеебека измерялся методом продольного стационарного теплового потока в интервале температур 180–300К. Схема измерений показана на рис.2. Две дифференциальные термопары (медь–константан) диаметром 25 мкм фиксировались по обеим сторонам (холодной и горячей) мембраны с массивом нитевидных нанокристаллов для измерения разности температур $dT = (T_2 - T_0) - (T_1 - T_0)$ вдоль образца. Коэффициент Зеебека определялся как S = dV/dT, где $dV = V_2 - V_1$ есть термоэлектродвижущая сила (в единицах вольт), вызванная перепадом температуры dT. Установка помещалась в криостат для проведения измерений при различных температурах.



Рис.2. Схема установки для измерения коэффициента Зеебека массива нитевидных нанокристаллов.

На рис.3 показаны температурные зависимости сопротивления R(T) и коэффициента Зеебека S(T) приготовленного массива нитевидных нанокристаллов в диапазоне 180–300К. Сопротивление массива нитевидных нанокристаллов показывает термически активационное поведение $R(T) \sim e^{-\Delta/2\beta T}$, где Δ – энергия активации и β – константа Больцмана, во всем температурном диапазоне измерений. Высокое значение сопротивления, по-видимому, вызвано большой величиной отношения длина/диаметр образца, при котором существует высокая вероятность появления несовершенств микроструктуры, таких как прерывания и межзеренные барьеры, которые подавляют подвижность носителей заряда. Наличие дефектов является критичным для электрического тока в нитевидных нанокристаллах. Это, вероятно, является причиной того, что полученное значение удельного сопротивления массива нитевидных нанокристаллов составляет 30 Ом м, что превышает удельное сопротивление объемного образца Bi₂Te₃ более, чем в 10⁶ раз. Для получения реальной величины удельного сопротивления нитевидных нанокристаллов сопротивление отдельного нитевидного нанокристалла из массива нанокристаллов было измерено по четырехзондовой схеме, изготовленной с использованием электронной литографии. Хороший контакт с

нитевидным нанокристаллом был достигнут благодаря нанесению электродов из никеля. Это дало сопротивление 1.42 кОм для нанокристалла длиной 3.7 мкм и диаметром 120 нм и соответственно удельное сопротивление равное 4.3 мкОм м. Эта величина намного меньше, чем удельное сопротивление массива нитевидных нанокристаллов, и по порядку величины равна значению объемных образцов. Это подтверждает предположение, что высокое сопротивление массива нитевидных нанокристаллов обусловлено, в основном, их разрывами в мембране.



Рис.3. Температурные зависимости сопротивления $R(\bullet)$ и коэффициента Зеебека $S(\blacktriangle)$.

Наибольшая величина коэффициента Зеебека массива нитевидных нанокристаллов –64 мкВ/К была получена при комнатной температуре и оказалась ниже величины –240 мкВ/К объемного образца. Причину полученного расхождения можно приписать к несовершенствам микроструктуры образца, которые могут привести к ограничению подвижности основных носителей или изменению локальной концентрации основных носителей, что, в свою очередь, может сильно повлиять на величину коэффициента Зеебека.

3. Выращивание индивидуальных нитевидных нанокристаллов

Рассмотрим здесь метод, который позволяет выращивать индивидуальные нитевидные нанокристаллы. В частности, сосредоточимся на нитевидных нанокристаллах соединения PbTe – другого хорошо известного термоэлектрического полупроводника. Для выращивания нитевидных нанокристаллов соединения PbTe использовался, так называемый, метод стресс-индуцированного роста. Он основан на механизме, при котором несоответствие термического расширения между подложкой и осажденной пленкой при термическом отжиге вызывает поток массы вдоль границ зерен, индуцируя рост нитевидных нанокристаллов [6]. Метод не предполагает использование обычных мембран и катализаторов. Нитевидные нанокристаллы PbTe выращивались на подложке SiO₂/Si.

Сначала методом импульсного лазерного осаждения (PLD) при базовом давлении 5×10^{-7} торр была приготовлена пленка PbTe. Мишень PbTe для PLD осаждения была изготовлена путем смешивания элементарных Pb и Te и нагревом смеси до 1000°C в течение 4-х часов в вакууме (10^{-6} торр). Эксимерный лазер с энергией 140 мДж и частотой 10 Гц был использован во время 15 минутного процесса осаждения пленки PbTe при комнатной температуре. Толщина полученной пленки PbTe составляла 20 нм. Затем, пленка помещалась в запаянную кварцевую трубку с давлением ниже 5×10^{-6} торр, отжигалась в печи при 450°C в течение 5 дней, после чего охлаждалась до комнатной температуры. В процессе отжига из пленки PbTe на подложке SiO₂/Si вырастают нитевидные нанокристаллы PbTe.



Рис.4. (a) SEM изображение нитевидных нанокристаллов PbTe, выращенных на SiO2/Si подложке, (b) SEM изображение микрочипа и нанокристалла PbTe на нем и (c) TEM изображение части нанокристалла PbTe и его электронограмма.

На рис.4а показано изображение нитевидных нанокристаллов PbTe с диаметрами от 50 нм до 300 нм и длиной в несколько микрометров, полученных сканирующим электронным микроскопом (SEM). Изготовленные нитевидные нанокристаллы PbTe были прямые, однородные и с большим отношением длина/диаметр. Бинокулярный оптический микроскоп и механический микроманипулятор использовались для отрыва отдельного нитевидного нанокристалла с пленки PbTe и помещения его на микрочип над прорезью для дальнейшего напыления подводящих проводов. Микрочип (рис.4b) с закрепленным нанокристаллом затем был использован для структурного анализа и термоэлектрических измерений нитевидного нанокристалла. Изображение, полученное просвечивающим электронным микроскопом (TEM), и электронограмма соответствующей выделенной области нанокристалла показывают, что нитевидный нанокристалл РbTе имеет высокую степень кристалличности и направление роста вдоль оси [100]. Решеточные полосы отстоят друг от друга на 0.33 нм, имеют периодичность вдоль [200] с константой решетки 6.549 Å, которая примерно на 1.2% больше, чем у объемного образца (a = 6.47 Å). Химический состав изучался посредством EDX микроанализа, который показал равномерное пространственное распределение элементов Pb и Te во всем образце. Поточечное EDX сканирование нитевидного нанокристалла количественно подтвердило, что Pb и Te присутствуют в среднем атомном соотношении 54.98% и 45.02%, соответственно. Стехиометрический состав отдельных нитевидных нанокристаллов составлял Pb_{1.1}Te_{0.9}.



Рис.5. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(\bullet)$, коэффициента Зеебека *S*(**n**) и фактора мощности *P*(**A**) нитевидного нанокристалла PbTe диаметром 217 нм.

На рис.5 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ρ , коэффициента Зеебека *S* и фактора мощности *P* для нитевидного нанокристалла PbTe диаметром 217 нм. Величина удельного сопротивления выращенного нанокристалла превышает соответствующую величину объемного образца почти в 70 раз, что, вероятно, связано с сильным рассеянием носителей заряда от границ (поверхности) нитевидного нанокристалла и на дефектах структуры. Однако, как оказалось, величина коэффициента Зеебека превосходит соответствующую величину объемного образца почти в 2 раза. Это может быть следствием некоторого разбаланса в концентрациях Pb и Te, т.е. вместо PbTe имели Pb_{1.1}Te_{0.9}, что повлияло на соотношение между количеством основных и неосновных носителей.

4. Приготовление нитевидных нанокристаллов литографическим способом

Рассмотрим процесс приготовления металлического нитевидного нанокристалла, в частности, из никеля (Ni), используя только литографический способ. Специальный процесс литографии, разработанный для этого случая, сочетает в себе технологию термического осаждения и электронно-лучевой литографии для создания подвешенного отдельного нитевидного нанокристалла. Процесс изготовления отдельного нитевидного нанокристалла из никеля включал в себя: 1) термическое осаждение Ni пленки толщиной 100 нм на подложку из Si₃N₄/Si; 2) вырезание электронно-лучевой литографией из Ni пленки полосы длиной 35 мкм и шириной 180 нм с четырьмя электрическими подводящими проводами; 3) формирование выемки (канавки) под полосой из Ni путем травления подложки Si₃N₄/Si с целью термически изолировать нитевидный нанокристалл от подложки. Процесс травления включает: 1) сухое травление (реактивное ионное травление газом CF₄ с высоким давлением ~0.25 мторр) и 2) анизотропное мокрое травление (КОН с концентрацией 27 вес% при 85°С).



Рис.6. SEM изображение нитевидного нанокристалла с размерами 180 нм×100 нм×35 мкм, подвешенного над выемкой в подложке, и схема измерения.

На рис.6 показан подвешенный нитевидный нанокристалл из Ni в сочетании с четырьмя зондами подводящих проводов, составляющих измерительную цепь. Свободное от контактов подключение электродов (электроды являются непосредственным продолжением нанокристалла) предотвращает нежелательный нагрев зон контакта на образце во время измерений. Теплопроводность и электрическая проводимость нитевидного нанокристалла измерялись одновременно «Зω самонагревающим» методом [7]. Образец помещался в криостат с высоким вакуумом, который обеспечивал температурный диапазон измерений.

Температурные зависимости теплопроводности k и удельного сопротивления ρ нитевидного нанокристалла из Ni приведены на рис.7. Видно, что температурная зависимость теплопроводности нитевидного нанокристалла



Рис.7. Температурные зависимости теплопроводности k нитевидного нанокристалла из Ni (\bullet), объемного образца Ni из работы [8] (\blacktriangle). На вставках – температурные зависимости удельного сопротивления ρ нитевидного нанокристалла из Ni (\blacksquare) и числа Лоренца L нитевидного нанокристалла из Ni (\blacksquare).

кардинально отличается от той, что относится к объемному образцу. Как отмечалось выше, теплопроводность k является суммой электронной k_e и фононной частей k_l. Из закона Видемана-Франца (WF) можно получить величины k_e из данных по $\rho(T)$ через соотношение $k_e = LT/\rho$, где L – число Лоренца. Чтобы оценить часть фононной теплопроводности k_l, значения k_e вычитались из экспериментальных данных к. Полученный результат не превышает 10% от общей теплопроводности k в диапазоне 100К < T < 300К, следовательно, он не вносит существенный вклад в этом диапазоне температур. При температурах T < 100К фононная теплопроводность пренебрежимо мала. Рассчитанные значения k_e для T < 60 K оказались выше значений k, что указывает на нарушение закона WF в этом диапазоне температур. Сравнение теплового и электронного транспортов (поведение L(T)) в нитевидном нанокристалле из Ni показывает, что при температурах 75K < T < 300K закон WF выполняется, но для T < 75K он нарушается, указывая на то, что теплопроводность в этом материале при этих температурах подавляется сильнее, чем электропроводность. Следствием этого является резкое уменьшение числа Лоренца L при этих температурах [9,10].

5. Заключение

Рассмотрены три различных метода приготовления нитевидных нанокристаллов, применяемых в современной нанотехнологии. Первый метод позволяет выращивать сразу целый массив нитевидных нанокристаллов в заранее приготовленной матрице с заданными величинами их диаметра и длины. Это может оказаться полезным при создании устройств считывания и записи информации высокой плотности. Второй метод позволяет выращивать одиночные нитевидные нанокристаллы высокого качества, параметры которых можно контролировать, управляя условиями роста. Третий метод основан на применении литографического способа приготовления нитевидного нанокристалла фактически из любой заранее приготовленной пленки. Применены различные методы структурного анализа для исследования полученных образцов. Приведены схемы установок для измерения термоэлектрических свойств полученных нитевидных нанокристаллов, таких как электропроводность, теплопроводность и коэффициент Зеебека.

Автор выражает благодарность профессору Янг Юан Чену за предоставленную возможность проведения измерений в Институте физики (Тайбей, Тайвань).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B, 47, 16631 (1993).
- 2. P. Pichanusakorn, P. Bandaru. Mater. Sci. Eng. R, 67, 19 (2010).
- 3. J.E. Cornett, O. Rabin. Appl. Phys. Lett., 98, 182104 (2011).
- 4. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele. Appl. Phys. Lett., 72, 1173 (1998).
- 5. L. Li, Y. Yang, X. Huang, G. Li, L. Zhang. Nanotechnology, 17, 1706 (2006).
- Y.T. Cheng, A.M. Weiner, C.A. Wong, M.P. Balogh, M.J. Lukitsch. App. Phys. Lett., 81, 3248 (2002).
- 7. L. Lu, W. Yi, D.L. Zhang. Rev. Sci. Instrum., 72, 2996 (2001).
- 8. G.K. White, S.B. Wood. Phyl. Trans. Roy. Soc., A251, 273 (1959).
- M.N. Ou, T.J. Yang, S.R. Harutyunyan, Y.Y. Chen, C.D. Chen, S.J. Lai. Appl. Phys. Lett., 92, 063101 (2008).
- Y. Zhang, N.P. Ong, Z.A. Xu, K. Krishana, R. Gagnon, L. Taillefer. Phys. Rev. Lett., 84, 2219 (2000).

ԹԵԼԱՆՄԱՆ ՆԱՆՈԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲՆՈՒԹԱԳՐՈՒՄԸ

Ս.Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

–Նշված են մի քանի ժամանակակից մեթոդներ թելանման նանոբյուրեղների պատրաստ ման և նրանց հետազոտման մասին։ Ներկայացված են թելանման նանոբյուրեղների էլեկտրոնային և ջերմային տրանսպորտի չափման եղանակներ լայն ջերմաստիձանային տիրույթում։

FABRICATION METHODS AND STUDY OF NANOWIRES

S.R. HARUTYUNYAN

Several modern methods of nanowires fabrication and study of their properties are presented and discussed. Electronic and thermal transport measurement techniques of nanowire arrays as well as an individual nanowire in the wide temperature range are presented.