

УДК 655.224.261.1, 669.056.91

МАССИВЫ НАНОПРОВОДОВ V_i ДЛЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ТЕПЛОМЕРОВ

Горох Г. Г., Лозовенко А.А.

*Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, Минск, Беларусь, gorokh@bsuir.by*

Обработаны методики формирования упорядоченных массивов одномерных наноструктур висмута в пористых темплейтах из анодного оксида алюминия (АОА). Установлены оптимальные режимы электрохимического осаждения для воспроизводимого и равномерного синтеза массивов нанопроводов. Исследованы микроструктура и состав сформированных систем. Разработанные методы являются эффективными для создания перспективных наноструктур, используемых в термоэлектрических устройствах.

Разработка методов управляемого формирования нанопроводов заданных размеров открывает перспективы для использования широкого спектра квантовых явлений в качестве основы функционирования микроэлектронных приборов, в том числе термоэлектрических устройств [1]. Перспективными материалами для создания цепочек нанопроводов являются полуметаллы (висмут и сурьма) и полупроводники с высокой подвижностью и концентрацией электронов, в частности антимоноид индия [2]. Технологически привлекательным, для получения наноструктур и нанопроводов из полуметаллов и полупроводников является метод электрохимического осаждения этих материалов на металлические контакты (Au, Ag, Pt, Ni, Cu) в специально приготовленные темплейты, такие, например, как матрицы пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) [3, 4]. Структура оксида имеет в своей основе «скелет», который улучшает целый ряд механических свойств: упругость, микротвердость, износостойкость и др. создаваемого композитного материала. Так же, благодаря высокой плотности упаковки наноструктур в ПАОА возможно создание множества параллельных ветвей в батарее тепломера из нанопроводов, что позволит добиться принципиально высокого увеличения вольт-ваттной чувствительности и

быстродействия тепломеров [5]. Однако для электрохимического осаждения квантовых наноструктур в пористые матрицы необходимо осуществление ряда требований. Первое - наличие электропроводящего контакта у основания пор матрицы АОА, на который возможно электрохимическое осаждение сложных полупроводников или полуметаллов. Второе - формирование регулярной матрицы с размерами пор соизмеримыми с длиной размерного квантования осаждаемого материала, то есть с размерами, при которых в наноструктурах проявляются квантоворазмерные эффекты [6]. В работе представлены результаты разработки методик создания нанопористых темплейтов из АОА и электрохимического заполнения пор в них висмутом, а также исследований микроструктуры и состава сформированных структур.

Экспериментальные образцы для проведения исследований готовили по следующей методике. На подготовленной фольге и закрытой с одной стороны химически стойким лаком (ХСЛ) (рисунок 1, а) методом двухстадийного одностороннего анодирования формировали матрицу АОА в 0,4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В (рис. 1, б). При этом, за время от 60 до 300 минут формировался слой АОА толщиной от 10 до 50 мкм. Далее, для создания электрического контакта, на пористую поверхность АОА методом магнетронного напыления в вакууме был нанесен слой меди толщиной 1 мкм (рис. 1, в). Затем, после удаления ХСЛ был селективно растворен слой алюминия, оставшийся после анодирования, в течение 25 минут в растворе следующего состава: 1,25 г/л хлорида меди, 1 л соляной кислоты, 158 мл/л дистиллированной воды (рис. 1, г). Далее в полученных свободных слоях АОА был удален барьерный оксидный слой в 5 % растворе ортофосфорной кислоты в течение 10 минут (рис. 1, д). В таких условиях, скорость растворения БОС составила 3,7 нм/мин. Затем была проведена операция порорасширения в 2 М H_2SO_4 , что позволило очистить поры от загрязнений и увеличить пористость до 25 %. В результате были получены проницаемые пористые темплейты с диаметром пор 30...50 нм, в зависимости от времени расширения пор, и медным контактом, готовые для осаждения висмута.

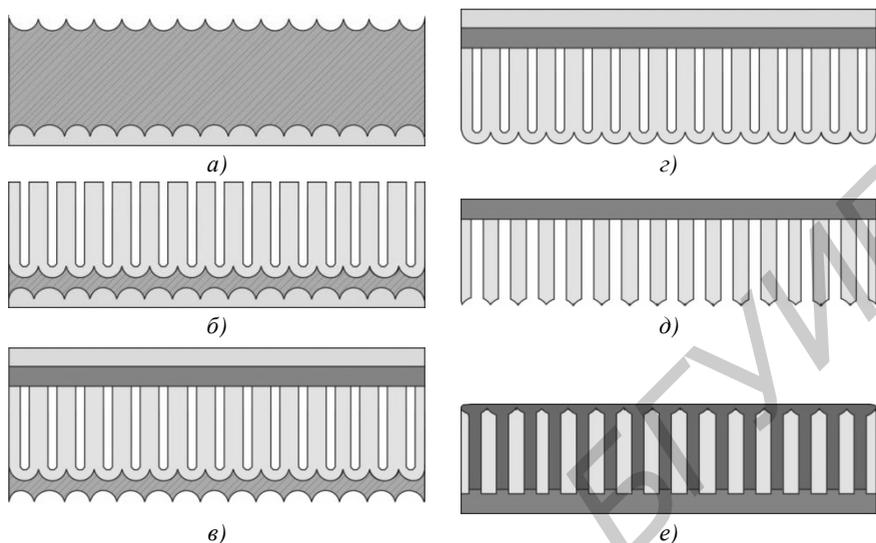


Рис. 1. Схематический маршрут изготовления массивов нанопроводов

Электрохимическое осаждение висмута проводили из раствора $0,13\text{M BiCl}_3 + 1,2\text{M NaCl} + 1\text{M HCl}$ в приготовленные матрицы, через поры, на медный подслоя, декапированный в 5% растворе серной кислоты (рис. 1, е). В процессе осаждения были сняты катодные поляризационные кривые (рис. 2), в диапазоне напряжений $0 \dots -1,2\text{ В}$, со скоростью сканирования $0,005\text{ В/с}$ и шагом $0,0025\text{ В}$, в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом (ХСЭ) сравнения. Электрические режимы задавались потенциостатом Autolab PGSTAT302N, подключенным к персональному компьютеру с установленным программным комплексом Nova 2.0. Анализ поляризационных кривых позволил определить оптимальные режимы для осаждения висмута. Наиболее равномерно осаждение висмута ведется в диапазоне напряжений $0,16 \dots 0,24\text{ В}$ относительно ХСЭ и плотностями катодного тока $5 \dots 24\text{ mA/cm}^2$, плотность тока выше 24 mA/cm^2 соответствует предельному току диффузии. Дальнейшая поляризация приводит к увеличению плотности тока за счет восстановления водорода. Осаждение при плотностях тока превышающих предельный ток диффузии приведет к образованию рыхлых осадков.

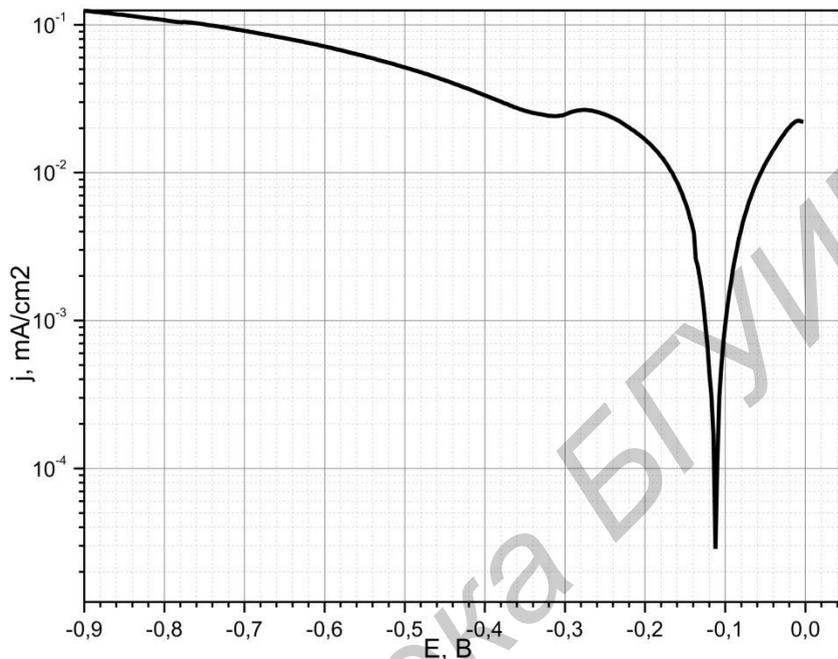


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая осаждения висмута

Морфологию поверхности и сколов полученных структур, с высоким разрешением изучали в СЭМ Supra 55 WDS при ускоряющем напряжении 15 кВ. На рисунке представлены СЭМ изображения сечений модифицированных пористых темплейтов из мембран АОА с нанопроводами Bi, полученных при осаждении при плотностях тока 9,6 мА/см² (рис. 3, а), 19,2 мА/см² (рис. 3, б) и 28,8 мА/см² (рис. 3, в). Электронно-микроскопические исследования показали высокую воспроизводимость при осаждении висмута из хлористого раствора со скоростью осаждения 0,61 мкм/мин при плотности тока 19,2 мА/см². При плотности тока выше 25 мА/см² на медном подслое у основания пор начинает восстанавливаться водород который препятствует формированию нанопроводов висмута в порах матрицы АОА и осаждение происходит на поверхность мембраны, в порах висмут не обнаружен (рис. 3, в). Таким образом, наиболее воспроизводимое и равномерное электрохимическое осаждение в каждую пору ведется при плотностях тока 10...20 мА/см² с образованием нанонитей

висмута с диаметрами, соответствующими диаметрам пор и равными 55 нм. Создавая темплеты из мембран АОО с различными размерами пор (от 10 до 70 нм) и варьируя время осаждения, можно получать наноструктуры с различным аспектным отношением диаметра к длине и, соответственно, с различными электрофизическими свойствами.

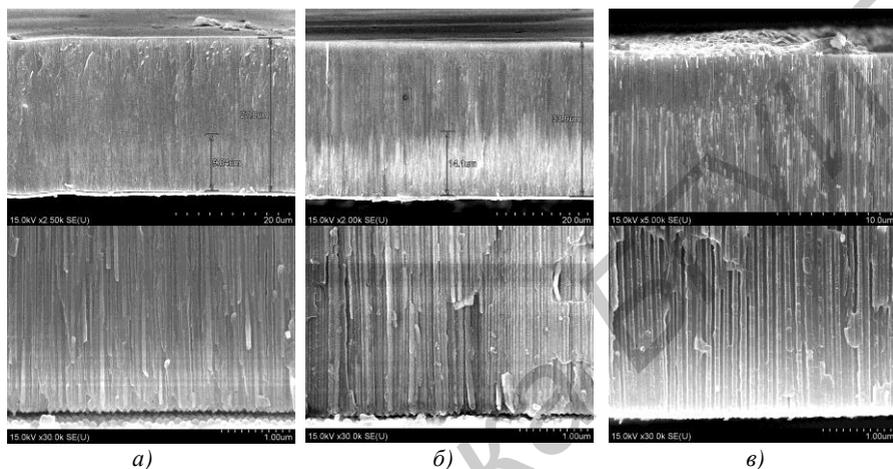


Рис. 3. Скол темплетов из АОО с нанопроводами Вi

В результате проведенных исследований разработан метод формирования нанопористых темплетов для электрохимического синтеза нанопроводов из полупроводников и полуметаллов с большим аспектным отношением диаметра к длине, при этом, варьируя условия формирования, можно контролируемо управлять размерами пор и их масштабированием. Нанопористые темплеты были использованы для получения массивов нанопроводов висмута методом электрохимического осаждения из хлоридных растворов. Проведенные электронно-микроскопические исследования сформированных наноструктур Вi показали, что нанопровода образуются в каждой поре, при этом диаметры созданных структур соответствуют размерам пор, их длина определяется длительностью осаждения. Разработанные методики позволяют воспроизводимым образом получать нанопровода из полуметаллов с требуемыми физико-химическими свойствами, что открывает перспективы для создания широкого спектра термоэлектрических приборов и

устройств, таких как, термогенераторы, микроохлаждающие устройства, а так же приборов работающих на квантовых эффектах, с низкой себестоимостью изготовления.

Литература

1. Landis S. Nano-lithography // London UK: ISTE Hoboken. NJ.: Wiley.— 2011.— 345 p.

2. M. Ibrahim Khan, Xu Wang, Krassimir N. Bozhilov, Cengiz S. Ozkan. Templated Fabrication of InSb Nanowires for Nanoelectronics // Journal of Nanomaterials, 2008, Vol.2008, pp. 1-5.

3. Формирование нанонитей InSb в пористых матрицах анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох, И.А. Обухов, А.А. Лозовенко, А.И. Захлебаева, Е.В. Сочнева // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах : сб. научн. ст. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова ; редкол. : П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2013. – С. 377–387.

4. Темплейтный метод формирования квантовых нанопроводов InSb с большим аспектным отношением / Г.Г. Горох, И.А. Обухов, А.А. Лозовенко, А.И. Захлебаева, Е.В. Сочнева // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: КрымМиКо'2013 : Материалы 23-й Междунар. Крым. конф. в 2 т., Севастополь, 8–13 сент. 2013 г. / Изд-во Вебер ; редкол. : П.П. Ермолов [и др.]. – Севастополь, 2013. – С. 820–823.

5. Qi Y. et al. Thermoelectric devices based on one-dimensional nanostructures //Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Т. 1. – №. 20. – С. 6110-6124.

6. Обухов И.А. Неравновесные эффекты в электронных приборах. Москва – Киев – Минск – Севастополь: Изд-во «Вебер», 2010. – 303 с.