

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ НАНОПРОВОДОВ

Обухов И.А.¹, Горох Г.Г.², Лозовенко А.А.², Сочнева Е.А.²

¹НПП “Системные ресурсы”, Московская обл., i_obukhov@systemres.ru

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь, e-mail: gorokh@bsuir.by

Теоретические предпосылки

В работах [1-3] показана возможность использования для термоэлектрических преобразований неравновесных явлений, возникающих на границах проводящего канала (ПК) и контактов квантового провода (КП). При соответствующем выборе конструктивных параметров КП при протекании тока через прибор его эмиттерный контакт будет охлаждаться, а коллекторный – нагреваться. Соответственно, при наличии разности температур между контактами КП будет возникать электрический ток. Согласно теории можно добиться охлаждения эмиттерного контакта на десятки градусов. При этом охлаждение тем больше, чем больше приложенное напряжение и концентрация электронов в эмиттерном контакте

В основе этих явлений лежит эффект Пельтье, проявляющийся на границах ПК и контактов КП. Протекание тока через такую структуру, в которой ПК представляет собой потенциальный барьер для электронов, сопровождается инжекцией электронов из эмиттерного контакта в проводящий канал. В данном случае инжекция эквивалентна испарительной эмиссии [1,4], чем и обусловлено охлаждение эмиттерного контакта КП и нагревание коллекторного. Кроме испарительной эмиссии в области перехода между эмиттерным контактом и ПК наблюдается поглощение фотонов инфракрасного диапазона, что позволяет использовать КП в качестве фотоячейки [2]. Рассчитанные максимальная отбираемая от одного КП мощность и коэффициент полезного действия такой ячейки пропорциональны отношению R_0/R , где $R_0 = \hbar/e^2 \approx 4,1$ кОм, \hbar – постоянная Планка, e – заряд электрона, а R – сопротивление квантового провода. То есть эффективность преобразования тем выше, чем ниже сопротивление КП. При соответствующей мощности внешнего электромагнитного излучения один КП может вырабатывать примерно 10 нВт электроэнергии. Комбинация «теплого насоса» и фотоячейки

позволяет построить термоэлектрический преобразователь на основе массивов квантовых проводов, схематично представленный на рис. 1. При этом диаметры квантовых проводов должны быть меньше длины размерного квантования материала КП при выбранной температуре [3].

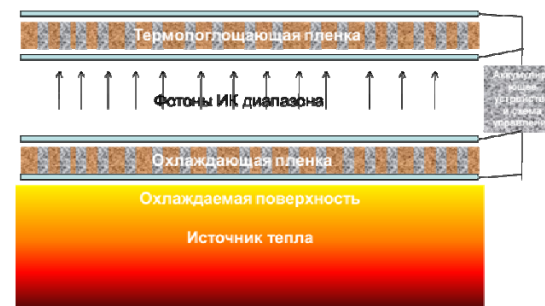


Рис.1. Схематическое изображение термоэлектрического преобразователя на основе массивов квантовых проводов.

Наиболее подходящим материалом для создания квантовых проводов является антимонид индия, обладающий малой шириной запрещённой зоны E_g (0,2355 эВ при 0 K, 0,180 эВ при 298 K), высокой подвижностью носителей заряда (около $78000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) и максимальной длиной свободного пробега электронов (до 0,7 мкм при 300 K) при слабой зависимости основных характеристик от температуры. Кроме этого, наноструктуры из InSb имеют максимальную длину размерного квантования среди известных материалов, так при размерах наноструктур менее 70-50 нм проявляются квантово-размерные эффекты. Дальнейшее уменьшение размеров наноструктур InSb до десятков и единиц нанометров позволяет существенно изменять ширину их эффективной запрещенной зоны [5].

Изготовление массивов нанопроводов InSb

Среди физико-химических методов получения наноструктур InSb наиболее привлекательным является метод электрохимического осаждения сложных полупроводников в специально приготовленные пористые “темплейты” на металлических основаниях или плёнках (Au, Ag, Pt, Ni, Cu), а в качестве пористых матриц широко и успешно применяются нанопористые пленки анодного оксида алюминия (АОА). Для создания темплейтов мы использовали слои АОА толщиной 35 мкм с узким распределением пор около 35 нм. Сначала на

подготовленной фольге и закрытой с одной стороны химически стойким лаком (ХСЛ) методом двухстадийного одностороннего анодирования формировали матрицу АОА в 0,5М растворе шавелевой кислоты при напряжении 35 В по методике, описанной в [6]. При этом за 270 минут был сформирован слой АОА толщиной 35 ± 1 мкм. Последовательность технологических операций создания массивов нанопроводов в пористых темплейтах представлена на рисунке 2. На пористую поверхность АОА методом магнетронного осаждения в вакууме был нанесен слой меди толщиной 2 мкм. Затем после удаления ХСЛ и оставшегося после анодирования слоя алюминия на внешней поверхности барьерного оксидного слоя (БОС) с помощью фотолитографии была сформирована маска из фоторезиста с окнами размером $650 \text{ мкм} \times 650 \text{ мкм}$ (рис.2б). В этих окнах был удален БОС (рис.2в). В подготовленные матрицы в открытые окна на медный слой у оснований пор электрохимически осаждали InSb из сульфатных растворов в специально выбранных электрохимических условиях, обеспечивающих равномерное и контролируемое заполнение пор антимоном индия до поверхности нанопористой мембраны [7], чтобы нанопровода диаметром около 35 нм частично вышли из пор.

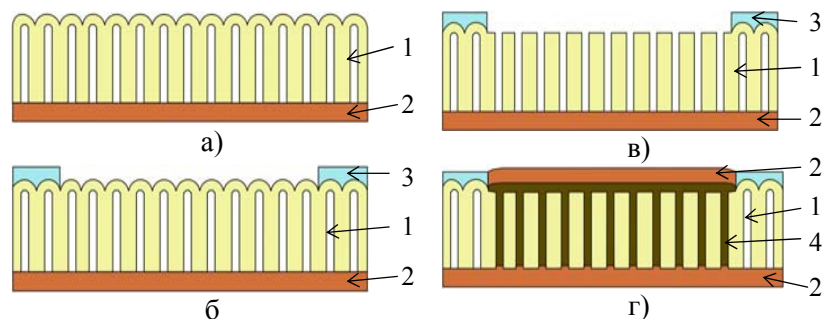


Рис.2. Маршрут изготовления образцов нанопроводов InSb в матрицах АОА для измерения ВАХ: АОА (1), Cu (2), фоторезист (3), InSb (4)

В заключение нанопровода InSb закрывали слоем меди толщиной 3-5 мкм таким образом, чтобы медь, заполнив окна, сформировала контактные площадки к массиву нитевидных проводов InSb длиной около 35 мкм (рис.2г). Под каждым контактом находилось около $2,568 \cdot 10^8$ нанопроводов, соединенных между собой через подслой из меди. Электронно-микроскопические изображения сечений нанопористых темплейтов из мембран АОА с осажденными нанопроводами InSb показаны на рисунке 3.

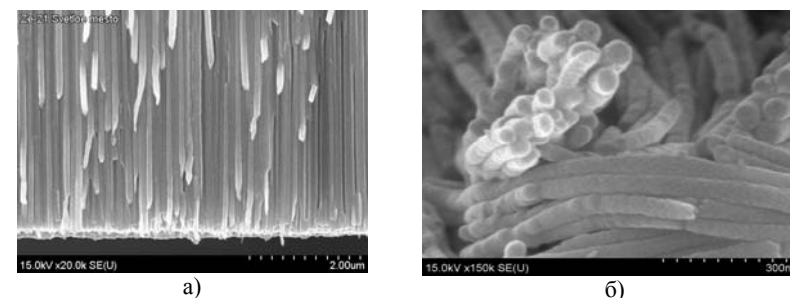


Рис.3. Электронно-микроскопические снимки сечения АОА с нанопроводами InSb и нанопроводов после растворения матриц АОА

Полупроводниковые нанопровода образовались в каждой поре, при этом диаметры созданных структур соответствовали размерам пор, а длина - толщине матрицы АОА. Проведенные исследования состава нанопористых матриц с нанопроводами InSb методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа показали, что осажденные наноструктуры, представляют собой бинарное полупроводниковое соединение антимоноид индия в разных его формах. Весовое соотношение индия и сурьмы в наноструктурах InSb составляет 36,89% In и 63,11 Sb.

Измерения ВАХ массивов нанопроводов в матрицах АОА

Измерения ВАХ массивов нанопроводов в порах АОА между медными контактами у основания пор и на поверхности мембраны в омедненных окнах проводили при плавной развертке напряжения от нуля со скоростью 0,1 В/с до максимального значения и измерения показаний, проходящего тока через массив нанопроводников, ограниченных контактными окнами. На рисунке 4 (а-г) представлены ВАХи, полученные на разных стадиях измерений. Было замечено, что при первом включении при малых напряжениях ток растет экспоненциально, но при напряжении около 1 В наблюдаются резкие скачки тока в виде осцилляций (рис.4а, кривая 1), при уменьшении напряжения ток линейно падает до нуля (рис.4а, кривая 2). При отрицательном включении (минус на верхнем контакте рис.2г) ток растет линейно (рис.4а, кривая 3), а при снижении отрицательного напряжения начинаются осцилляции (рис.4а, кривая 4). Такое поведение тока вероятно связано с контактными переходами на границе InSb/Cu. Если на образец подать напряжение выше 1 В происходит резкий скачок тока, который может быть объяснен, например, пробоем на границе запирающего контакта. После

повторного включения ВАХи приобретают вид, показанный на рис. 4б, токи практически линейно увеличиваются и уменьшаются с ростом и снижением напряжения на контактах в диапазоне ± 2 В. При этом осцилляции тока исчезают, но величины токов через нанопровода увеличиваются незначительно.

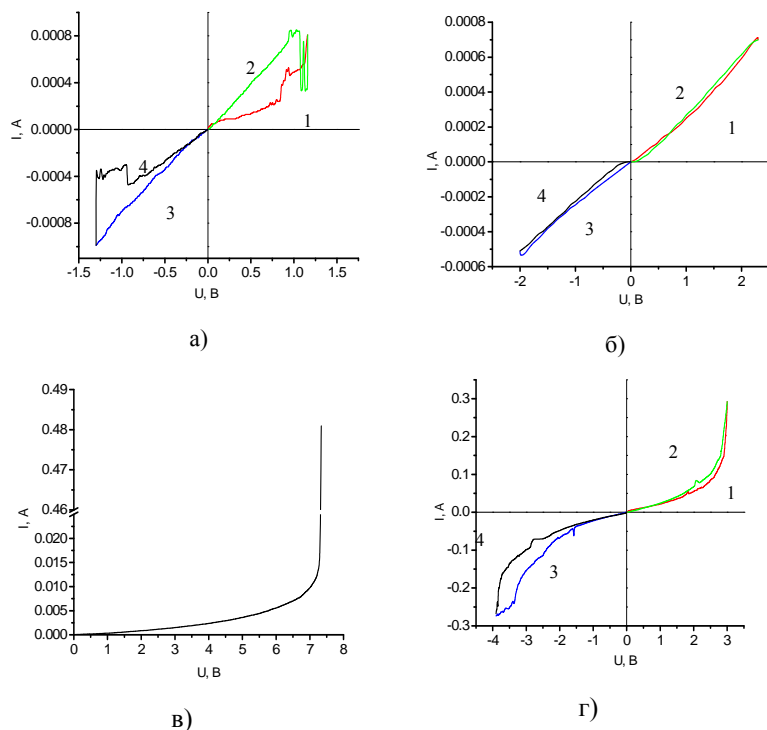


Рис.4. Электронно-микроскопические снимки сечения матриц АОА с осажденными нанонитями InSb

Дальнейшее увеличение напряжения ведет к экспоненциальному росту тока, а при напряжении около 7 В к резкому его скачку (рис. 4в). Здесь, вероятно, наступает следующий пробой в области контакта на границе InSb/Cu. При последующих включениях ВАХи исследуемых структур приобретают стабильный характер с экспоненциальной зависимостью тока от изменяющихся напряжений при прямом и обратном включениях, при этом величины управляющих напряжений снижаются вдвое. Токи через нанопровода достигают 320 мА и

стабильны во времени (рис. 4в), что соответствует плотности тока $129,8 \text{ A/cm}^2$ через сечение массива нанопроводов. Измерения температуры поверхности контакта с помощью ИК-термометра показали, что при кратковременном положительном включении он нагревается до 73°C , а при обратном включении до 55°C .

Полученные результаты свидетельствуют о возможности изготовления массивов нанопроводов InSb с неплохими электрическими характеристиками. Они подтверждают сделанные ранее теоретические и экспериментальные выводы о сильном влиянии контактных явлений на эти характеристики [1-3,8]. Для эффективного использования матриц нанопроводов в качестве термоэлектрических преобразователей необходимо отработать технологию устойчивого формирования контактов с максимальной туннельной прозрачностью и за счет этого повысить плотность тока в нанопроводах до величин $10^4 - 10^5 \text{ A/cm}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обухов И.А. Нано- и микросистемная техника, 2007, № 5, с. 21-23.
2. Обухов И.А. Материалы 20-й Международной Крымской Микроволновой Конференции, Севастополь, 2010, с. 833 – 835.
3. Obukhov I.A. Nonequilibrium Effects in One-Dimensional Quantum Devices. LAMBERT Academic Publishing, 2014, 132 p.
4. Jayasekera T. Mullen K., Morrison M.A. 2006, <http://xxx.lanl.gov/pdf/cond-mat/0605073>.
5. Xunyu Yang, Gongming Wang, Peter Slattery, Jin Z. Zhang, Yat Li. Crystal Growth and Design, 2010, Vol.10, Iss.10, pp. 2479-2482.
6. Gorokh G., Obukhov I., Lozovenko A., Zakhlebaeva A., Sochneva E. 23rd Int. Crimean Conf. "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo'2013). Sevastopol, 2013, pp. 820–823.
7. Горох Г.Г., Обухов И.А., Лозовенко А.А., Захлебаева А.И., Сочнева Е.В. 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.
8. Das S.R., C.J. Delker C.J. et. al. Appl. Phys. Lett., 2011, Vol. 98, pp. 243504-1 – 243504-3.