



П. І. Баранський

## СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ НАНОСТРУКТУРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

П. І. Баранський<sup>1</sup>, Г. П. Гайдар<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників

ім. В. Є. Лаїкар'єва НАН України,

<sup>2</sup>Інститут ядерних досліджень НАН України)



Г. П. Гайдар

- У роботі проаналізовано властиві нанооб'єктів (типу квантових точок, квантових ниток і т. п.) недосконалості, які необхідно враховувати в разі розробки наноструктурних матеріалів, призначених для використання в мікроелектроніці, термоелектроперетворювачах нового покоління, а також в інших областях електронної техніки.

У низці доповідей, озвучених на попередніх форумах МТА [1–3] і деяких міжнародних конференціях [4–6], ми спробували розкрити суть основних труднощів, які виникають на шляху впровадження досягнень нанофізики і нанотехнологій під час розробки термоелектроперетворювачів (ТЕП) нового покоління на основі нанооб'єктів (НО). При цьому мали на увазі нанокластери (нКЛ), у тому числі квантові точки (КТ), квантові нитки (КН), тонкі та надтонкі шари і створені на їх основі гетероструктури (ГС) і надгратки (НГ).

Для практичних застосувань у малій енергетиці й інших областях техніки кращим є використання не відокремлених НО (типу КТ чи КН), а тих, які взаємодіють між собою в певній матриці їх ансамблів. Саме ці ансамблі (разом з матрицею) або НГ і будуть являти собою наноструктурні матеріали (нСМ), зручні для практичних застосувань.

Створюючи нСМ на основі НО, слід пам'ятати, що характерні для НО дефекти і недосконалості будуть, природно, при цьому переноситися в об'єм нСМ. Тому нагадаємо, що найхарактернішими (і практично неліквідними) недосконалостями НО є:

– велетенські неоднорідності як за хімічним складом, так і за внутрішніми механічними напругами (ВМН);

– принципова відсутність дальнього порядку, а дві зазначені вище особливості НО порушують сталість міжатомних відстаней в їх об'ємі, і відповідно, якщо не виключають, то суттєво спотворюють трансляційну симетрію в об'ємі. Ці обставини в загальному випадку ставлять застосування стандартної зонної теорії (СЗТ), призначеної для опису кінетики руху зарядів у НО, в особливі умови. А гранично малі розміри НО ( $\leq 1 \div 2$  нм), які містять у своєму об'ємі не більше  $10^1 \div 10^2$  атомів, роблять використання СЗТ взагалі недопустимим;

– факт співіснування в межах окремо взятого НО, атомів з міжатомними взаємодіями, які перекривають весь діапазон: від типових для атомів, які знаходяться в об'ємі кристалу, до характерних для цілковито поверхневих атомів;

– у тонких шарах НГ [7] і у випадку інших ГС [8, 9] ефективна маса носіїв струму може суттєво відрізнятись від  $m^*$ , характерної для тієї ж речовини у вигляді об'ємного кристала, а за деяких умов вона ( $m^*$ ) стає ще і координатно-залежною, т. т.  $m^* = m^*(\vec{r})$  [8];

– за помітної зміни кристалічного потенціалу на відстанях порядку міжатомних метод ефективної маси стає мало обґрунтованим, а отже, і мало придатним для точних розрахунків [10].

Ще 1990 р. у дослідях з нКЛ свинцю [11], а пізніше і з нКЛ інших атомів [12], було показано, що вони (тобто нКЛ, які мають у своєму складі дуже малу кількість атомів  $\leq 10 \div 20$ ) утворюють щось подібне на щільну упаковку, що відповідає мінімуму потенціальної енергії. За великої кількості атомів у нКЛ вони демонструють закономірність, відому під назвою «магічних чисел» [13].

На прикладі вивчення флуоресцентних спектрів збудження окремих атомів криптону (*Kr*) і нКЛ з різним числом атомів *Kr* у їх об'ємі, в роботах [13, 14] продемонстровано винятково важливу роль міжатомних взаємодій всередині нКЛ, під впливом яких і відбувається структурна перебудова нКЛ залежно від числа частинок у їх складі, що і становить фізичну основу ефекту "магічних чисел".

Відмітимо ще дві дуже характерні особливості нКЛ, які нібито і добре відомі, але до цього часу якось не привертали до себе тієї уваги дослідників, якої вони заслуговують. Перш за все, це форма нКЛ, яку для простоти приймають у багатьох випадках за сферичну, хоча вона такою, мабуть, рідко буває. З рис. 1, наведеного в роботі [15] (і який обговорювався також в роботі [13]), видно, що залежність резонансних перерізів поглинання від  $E_{випр.}$  для еліпсоїдального  $Na_{11}^+$  і сферичного  $Na_9^+$  кластерів якісно відмінні. Тому, вивчаючи такий резонанс, можна отримати інформацію про істинну форму самого нКЛ і, можливо, додаткову інформацію про його інші властивості. Звичайно, останнім часом як вітчизняні, так і зарубіжні дослідники під час теоретичних розглядів властивостей нКЛ враховують їх форму, відмінну від сферичної, – у вигляді витягнутих і сплюснутих еліпсоїдів, паралелепіпедів, циліндрів і т. п.

Однак всі вони приймають розподіл речовини і ВМН в об'ємі цих геометричних фігур нКЛ за однорідні (в кращому випадку за такі, що складаються з двох шарів: серцевини і оболонки), чого насправді (з урахуванням сучасної технології отримання нКЛ) реалізувати неможливо.

Інша цікава особливість нКЛ, яка відрізняє їх від об'ємних кристалів, – немонотонність у зміні магнітного моменту (в розрахунку на один атом нКЛ) зі зменшенням числа атомів у ньому, що продемонстрували автори роботи [16] на прикладі нКЛ *Fe* (рис. 2 а) і, окрім названої залежності, поява в нКЛ магнітного моменту, який в об'ємному злитку того ж матеріалу взагалі відсутній. Останнє переконливо показали автори [17] на прикладі нКЛ *Rh* (рис. 2 б).

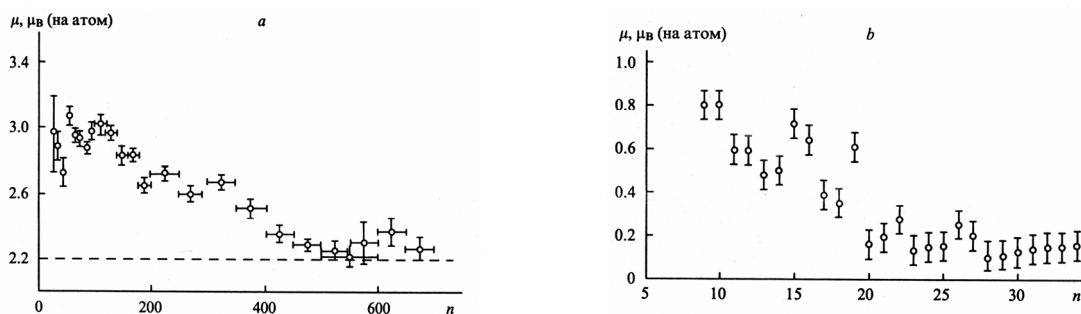


Рис. 2. Магнітні моменти (в розрахунку на атом) для кластерів *Fe* (а) [16] і *Rh* (б) [17] різного розміру. Штрихова лінія відповідає магнітному моменту  $\mu = 2.2 \mu_B$  масивного *Fe*;  $n$  – число атомів металу в кластері.

Оскільки спектр дефектів, внесених у матрицю нСМ з елементарними НО (типу КТ і КН), може тільки розширитися за рахунок власних дефектів матриці і дефектів, які виникають на її границях з нКЛ-ними включеннями, необхідно бодай коротко зупинитися на розгляді дефектів, характерних для типової матриці і можливих наслідків її взаємодії з провідними

нановключеннями. До необхідності такого розгляду спонукає авторів також і те, що НО має добре розвинуту поверхню. І з цією обставиною в першу чергу пов'язана незвично висока їх хімічна активність. А якщо врахувати ще і те, що напівізолююча (чи ізолююча) матриця є по суті ще і "несучою" складовою нСМ, то міркування авторів роботи [11] про неможливість всебічного аналізу властивостей НО без урахування навколишнього середовища (матриці) є цілком обґрунтованим.

Розглянемо найбільш типові дефекти не цеоліту (чи опалу), а найбільш популярного в мікроелектроніці ізолюючого матеріалу  $SiO_2$ , який цілком може виконувати роль матриці, оточуючої нановключення у створюваних нСМ. Власні дефекти в  $SiO_2$  можна розділити на два класи. До першого класу можна віднести центри з вакансією кисню (типу  $\equiv Si-Si \equiv$ ). До другого класу будуть належати немістковий кисень ( $\equiv Si-O$ ) і  $O-O$  комплекси, які можуть бути у вигляді пероксидного містка ( $\equiv Si-O-O-Si \equiv$ ), пероксидного радикалу ( $\equiv Si-O-O$ ) і навіть міжвузлової молекули  $O_2$ . Дефекти, які містять кисень, можуть локалізувати носії заряду обох знаків [18]. Структура  $Si-SiO_2$  характеризується наявністю в ній механічних напруг. Це пояснюється в першу чергу різницею (майже на порядок) коефіцієнтів лінійного розширення відповідних матеріалів ( $Si$  і  $SiO_2$ ) з температурою. До того ж плівка оксиду кремнію нарощується на кристал  $Si$  за підвищеної температури. З охолодженням плівка  $SiO_2$  стає стисненою, а поверхнева частина кристалу  $Si$  розтягнутою [19]. Аналогічний ефект буде виникати і поблизу границі матриця  $SiO_2$  – вбудовані в її об'єм наноб'єкти (у вигляді КТ чи КН), якщо ці матеріали будуть мати різні за величиною коефіцієнти термічного розширення. З допомогою аналізу ПЕМ-зображень автори роботи [20] виявили на границі поділу  $SiO_2/Si$  надтонкий ( $\sim 1$  нм) аморфний шар  $Si$  з напругою стискування  $\sim 2$  ГПа (тобто  $\sim 2 \cdot 10^4$  кгс/см<sup>2</sup>).

Плануючи створення нСМ, наприклад, у вигляді плоских чи об'ємних НГ, придатних для застосування в різних областях техніки, в тому числі і для створення ефективних ТЕП, необхідно виходити з того, що для таких нСМ характерними (і принципово неліквідними) є гетерогенність за складовими їх компонентами, а також вкрай неоднорідний розподіл ВМН в межах кожного окремо взятого нКЛ-ного включення чи шару.

Беручи до уваги все вищезгадане, можна сформулювати найбільш актуальні проблеми, які стосуються нанотехнологій, що розвиваються, а саме:

1. Створення КТ (та інших НО) заданих розмірів і форм, тобто з мінімальним діапазоном названих або інших параметрів від них залежних.
2. Забезпечення високого рівня періодичності (упорядкування) в розміщені КТ (і інших НО) на площині або ж в об'ємі матриць.
3. Дослідження всіх форм виявлення велетенських неоднорідностей КТ (або інших НО) в структурному відношенні, за складом і ВМН.
4. Виявлення і аналіз рушійних сил самоорганізації у зв'язку з необхідністю вдосконалення технології отримання стандартизованих за розмірами і основними параметрами НО різної розмірності.
5. Допускається, що глибокий аналіз результатів досліджень процесів самоорганізації біомакромолекул може виявитися для фізиків практично корисним на шляху пошуку технологічно вдосконаленого методу вирощування НО, стандартизованих за розмірами і формою досить відтворюваними іншими суттєвими характеристиками та властивостями.

## Література

1. Baranskii P. I., Gaidar G. P. Microanalysis of the Internal Structure of Quantum Dots Related to Estimates of  $Z$  for Thermoelectric Converters Based on Three-Dimensional Superlattices // J. Thermoelectricity. – 2004. – № 4. – P. 53–58.
2. Баранський П. І., Гайдар Г. П. Неоднорідності нездоланні: до них наука приречена бути уважною // Термоелектрика. – 2005. – № 4. – С. 41–47.
3. Baranskii P. I., Gaidar G. P. On the Way from Myths to Realities in Mastering High-Performance

- Thermoelectric Converters Based on the Achievements of Nanophysics and Nanotechnologies // J. Thermoelectricity. – 2007. – № 2. – P. 46–53.
4. Baranskii P. I., Gaidar G. P. Surprises of the Superhigh Gradients of the Physical Parameters in the Nanometer Objects (QD, QW and SL-Types) for Nanophysics and Nanotechnology // Physics of Electronic Materials (2<sup>nd</sup> Intern. Conf. Proc. Kaluga, Russia, May, 24–27). – 2005. – Vol. 1. – P. 6–9, Kaluga KSPU Press.
  5. Баранський П. І., Гайдар Г. П. Чим може зарадити нанофізика на шляху підвищення ефективності термоелектроперетворювачів нового покоління // Актуальні проблеми фізики напівпровідників (Тези доповідей). VI-Міжнародна школа-конференція. Дрогобич, 23-26 вересня 2008 р. – С. 7-8.
  6. Baranskii P. I., Gaidar G. P. Analysis of Trends in Development of the High-Performance Thermoelectric Converters Realized on the Achievements of Nanophysics and Nanotechnologies // Physics of Electronic Materials. 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. Proc. Kaluga, Russia, October, 1-4. – 2008. – Vol. 1. – P. 13–17.
  7. Majumdar A., Rokhinson L. P., Tsu D. C. et. al. Effective mass enhancement of two-dimensional electrons in one-dimensional superlattice potential // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76, Iss. 24. – P. 3600–3602.
  8. Волков В. А., Тахтамиров Э. Е. Динамика электрона с пространственно-зависящей массой и метод эффективной массы для полупроводниковых гетероструктур // УФН. – 1997. – Т. 167. – № 10. – С. 1123–1127.
  9. Алешкин В. Я., Гавриленко В. И., Иконников А. В. Циклотронный резонанс в легированных и нелегированных гетероструктурах InAs/GaAs с квантовыми ямами // ФТП. – 2005. – Т. 39. – № 1. – С. 71–75.
  10. Lippens P. E., Lannoo M. Calculation of the band for small CdS and ZnS crystallites // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39, No. 15. – P. 6079–6081.
  11. Дункан М. А., Роуврей Д. Х. Микрокластеры // В мире науки. – 1990. – № 2. – С. 46–52.
  12. Губин С. П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Российский хим. журнал. – 2000. – Т. 44. – № 6. – С. 23–31.
  13. Суздаев И. П., Суздаев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 3. – С. 203–240.
  14. Stapelfeldt J., Wormer J., Moller T. Evolution of Electronic Energy Levels in Kr Clusters from Atom to the Solid // Phys. Rev. Lett. – 1989. – Vol. 62, No. 1. – P. 98–101.
  15. Brechingnac C., Cahuzac Ph., Carlier F. et al. Optical excitation in small ionized sodium clusters: closed-shell and open-shell systems // Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 189, No. 1. – P. 28–34.
  16. Billas J. M., Becker J. A., Chatelain A. et al. Magnetic Moments of Iron Clusters with 25 to 700 Atoms and Their Dependence on Temperature // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 71, No. 24. – P. 4067–4070.
  17. Cox A. J., Launderback J. G., Aspel S. E. et al. Magnetism in 4d-transition metal clusters // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1994. – Vol. 49, No. 17. – P. 12295(4).
  18. Defects in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics: science and technology. (Ed. Pacchioni G., Skuja L., Griscom D. L.). Kluwer, Dordrecht, 2000.
  19. Першенков В. С., Попов В. Д., Шальнов А. В. Поверхностные радиационные эффекты в элементарных интегральных микросхемах. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 256 с.
  20. Donnadien P., Blanquet E., Jakse N. et al. Detection of subnanometric layer at the SiO<sub>2</sub>/Si interface and related strain measurements // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85, No. 23. – P. 5574–5576.

Надійшла до редакції 10.02.09.