

УДК 621.359

## **Матричные термоэлектрические материалы на основе массивов нанопроводов Ni и Sb**

**А.А. Лозовенко, А.И. Метла** (Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск)

**Научный руководитель – к. т. н., Г.Г. Горох** (Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск)

В настоящее время большую актуальность имеют альтернативные источники энергии, такие как солнечная энергия, биотопливо, ветроэнергетика, а так же термопреобразователи. Особенно перспективным является развитие прямых преобразователей неиспользуемого промышленного тепла непосредственно в электрическую энергию. Эффективность термоэлектрических преобразователей зависит от выбора материалов, а так же конструкции самого преобразователя. В качестве материалов для создания термоэлектрических (ТЭ) устройств являются полуметаллы (висмут и сурьма) и полупроводники с высокой подвижностью и концентрацией электронов, а также некоторые металлы и сплавы (напр. Ni). В последнее время установлено, что наноструктурирование материалов позволяет значительно повысить эффективность термоэлектрических преобразователей (ТЭП) [1]. Одним из методов получения наноструктур с нужными размерами является метод электрохимического осаждения этих материалов в специально приготовленные матрицы из анодного оксида алюминия (АОА) [2, 3]. Структура оксида имеет в своей основе «скелет», который улучшает целый ряд механических свойств: упругость, микротвердость, износостойкость и др. создаваемого матричного материала. Так же, благодаря высокой плотности упаковки наноструктур в АОА возможно создание множества параллельных ветвей в батарее ТЭП из нанопроводов, что позволит добиться принципиально высокого увеличения эффективности [4]. В работе представлена методика изготовления матричного материала на основе массивов нанопроводов из различных металлов.

Матрицы для формирования массивов нанопроводов, представляющие собой нанопористые проницаемые мембраны, металлизированные никелем с одной стороны, были приготовлены методом анодирования алюминиевой фольги в 0,4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 60 В. В таких условиях, за время анодирования 300 минут сформировался слой пористого анодного оксида алюминия толщиной 50 мкм. Затем, после удаления оставшегося после анодирования слоя алюминия, был удален барьерный оксидный слой в 5% растворе ортофосфорной кислоты в течение 21,5 минуты, и проведена операция порорасширения в 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В результате были получены проницаемые пористые темплеты с диаметром пор 50-80 нм, в зависимости от времени расширения пор, и никелевым контактом, готовые для осаждения нанопроводов.

Далее после проведения фотолитографии для создания массивов нанопроводов Ni в подготовленные поры электрохимически осаждали Ni из водного раствора состава 0,302 М NiSO<sub>4</sub>, 0,298 М C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>, pH раствора доведено до 4,1 30%-м раствором NaOH, для предотвращения травления оксида алюминия. Осаждение проводилось при комнатной температуре в гальваностатическом режиме при плотности тока 12,5 мА/см<sup>2</sup>. В таких условиях катодный потенциал составил 2,32 В. Сурьму электрохимически осаждали из раствора 0,16М SbCl<sub>3</sub>+0,55М HCl с добавлением EDTA при плотности тока 10,7 мА/см<sup>2</sup>. При этих электрохимических условиях была обеспечена высокая воспроизводимость осаждения никеля в поры матриц АОА со скоростью осаждения 0,17 мкм/мин и равномерное осаждение сурьмы со скоростью 0,195 мкм/мин. После планаризации поверхности матриц АОА на подложку в вакууме через маску наносили слой меди, в результате чего формировали электрические контакты к массивам нанопроводов висмута и сурьмы.

Морфологию поверхности и сколов, полученных структур, с высоким разрешением изучали в СЭМ Supra 55 WDS при ускоряющем напряжении 15 кВ. Электронно-микроскопические исследования образцов показали, что в результате электрохимического

осаждения в каждой поре образовались нанопровода Ni и Sb с диаметрами, соответствующими диаметрам пор и равными 40 нм.

Проведен электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ электрохимически осажденных массивов нанопроводов Sb в порах матриц АОА. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе, снабженном специальной приставкой AN 10000 фирмы Princeton Gamma-Tech, Inc. На спектре присутствуют линии, соответствующие элементному составу исходной матрицы: линия с максимумом 1,62 эВ соответствует алюминию в структуре мембраны АОА, с максимумом 0,51 эВ – кислороду. Образование в результате электрохимического осаждения в порах нанопроводов отражается наличием в спектре нескольких линий соответствующих сурьме (3,2 эВ, 3,82 эВ, 4,15 эВ и 4,6 эВ) с максимальной полосой – 3,59 эВ. Так же в структуре композита обнаружен углерод с максимумом 0.19 эВ, который вошел в темплет из электролита при анодировании. Обнаружен в образце также хлор (2,6 эВ и 2,87 эВ), который, вероятно, вошел в структуру композита из электролита для осаждения сурьмы.

В результате проведенных исследований разработан метод формирования нанопористых темплетов для электрохимического синтеза массивов нанопроводов никеля и сурьмы с большим аспектным отношением диаметра к длине, при этом, варьируя условия формирования, можно контролируемо управлять размерами пор и их масштабированием. Разработанные методики позволяют воспроизводимым образом получать нанопровода 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 потенциально низкой себестоимостью изготовления.

#### Литература

1. Lin Y. M., Dresselhaus M. S. *Physical reviews B*, 2003. Т. 68. №. 7. С. 075304.
2. Темплетный 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: КрыМиКо'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.
3. Обухов И.А., Горох Г.Г., Лозовенко А.А, Сочнева Е.А. Доклады Межгосударственной конференции “Термоэлектрики и их применения”. СПб, 2015. С. 29–34.
4. Qi Y. et al. *Journal of Materials Chemistry A.*, 2013. Т. 1. №. 20. С. 6110-6124.