

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники

УДК 546.682: 546.86

Щадинская

Дарья Александровна

Структура и свойства нитевидных наноструктур на основе  
соединений сурьмы

**АВТОРЕФЕРАТ**

магистерской диссертации на соискание степени  
магистра технических наук

по специальности 1-41 80 03 Нанотехнологии и наноматериалы

---

Научный руководитель

Горох Г. Г.

кандидат технических наук

---

Минск 2020

## КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие опубликованы многочисленные работы о принципиальных достижениях в разработке высокоэффективных термоэлектрических материалов с помощью разного рода наноструктур. К ним относятся полупроводниковые структуры с квантовыми ямами, квантовыми проводами и квантовыми точками, а также объемные нанокристаллические материалы. Возрастание термоэлектрической добротности, важнейшего параметра, определяющего свойства термоэлектрического материала, в наноструктурах и наноструктурированных материалах – это надежно установленный факт. Использование наноструктур для повышения термоэлектрической добротности является магистральным путем развития термоэлектрического материаловедения. Об этом свидетельствуют последние международные конференции по термоэлектрикам, на которых не менее трети всех докладов были посвящены именно наноструктурам: 34th International & 13th European Conference on Thermoelectrics. Dresden, Germany, July, 2015; EMN Meeting on Thermoelectric Materials, February 21-25, 2016, Orlando, USA; 36th International Conference on Thermoelectrics (ICT), July August, 2017, Pasadena CA. С другой стороны, можно констатировать, что последние достижения в области понимания механизмов влияния наноструктурирования на термо-электрические свойства материалов и современные нанотехнологии получения таких материалов в настоящее время объединяются. Таким образом, целенаправленное использование наноразмерных эффектов должно привести к созданию высокоэффективных термоэлектриков, обеспечивающих высокий КПД преобразования термоэлектрических генераторов. Если ранее в качестве материалов для термопреобразователей применялись только объемные или пленочные металлы, или полупроводники, то в самое последнее время появились работы, в которых предлагается использовать наноструктуры на

основе нанопроводов теллурида свинца. При этом удается резко увеличить термоэлектрическую добротность материала [Xu, E., Li, Z., Acosta, J. A., Li, N., Swartzentruber, B., Zheng, S., ... & Zhang, S. (2016). Enhanced thermoelectric properties of topological crystalline insulator PbSnTe nanowires grown by vapor transport. *Nano Research*, 9(3), 820-830.].

Одним из наиболее перспективных путей увеличения чувствительности и быстродействия является наноструктурирование термоэлектрического материала [Li, J. F., Liu, W. S., Zhao, L. D., & Zhou, M. High-performance nanostructured thermoelectric materials. *NPG Asia Materials*, 2(4), (2010), 152-158.] путем увеличения эффективной поверхности термоэлектриков за счет применения нанопорошков,

использования специальных методов структурирования поверхности

[Bulat, L.P., Osvenskii, V.B., Parkhomenko, Y.N., Pshenay-Severin, D.A. and Sorokin, A.I., On Improvement of Thermoelectric Properties of Bulk Bi-Sb-Te Nanostructures. *Journal of Electronic materials*, 45(3), 2016. pp.1648-1653.], а также использования пористых материалов в качестве основы для нанесения

активных слоев и получения наноструктур [Lei Y., Cai W., Wilde G. // *Progress in Materials Science*, 2007, V. 52, № 4, P. 465-539.].

Больше всего подходит для этой цели анодный оксид алюминия (АОА), благодаря возможности воспроизводимо формировать темплеты с требуемой микроструктурой [Zaraska, L., Jaskuła, M., & Sulka, G. D. (2016). Porous anodic alumina layers with modulated pore diameters formed by sequential anodizing in different electrolytes. *Materials Letters*, 171, 315-318.]. Структура оксида имеет

в своей основе «скелет», который улучшает целый ряд механических свойств: упругость, микротвердость, износостойкость и др. создаваемого композитного материала. Разработка методов управляемого формирования нанопроводов заданной размерности открывает перспективы для использования широкого спектра квантовых явлений в качестве основы функционирования микроэлектронных приборов, в том числе термоэлектрических устройств. Среди известных материалов наиболее

привлекательными для создания цепочек нанопроводов являются полуметаллы (висмут и сурьма) и полупроводники с высокой подвижностью и концентрацией электронов, в частности антимонид индия. Помимо этого, особый интерес вызывает применение композиций полупроводник-полуметалл и полупроводник-проводник, поскольку значения коэффициентов термоЭДС у полупроводников на порядок и более превышают уровень, характерный для полуметаллов. Вместе с тем, в последнее время было замечено влияние размерных факторов на характеристики тонких пленок и наноструктур из полупроводников, проявление в них аномальных свойств и квантоворазмерных эффектов. В этой связи особую актуальность приобретает разработка новых технологий и методик создания нанопроводов из классических термоэлектрических материалов с размерами меньшими длины его размерного квантования. В настоящее время достигнут большой прогресс в технологии формирования квантовых структур, в частности, квантовых проводов с использованием пористых матриц АОА. Однако существует ряд требований к низкоразмерным пористым матрицам для электрохимического осаждения в них полупроводниковых квантовых наноструктур. Первое – наличие электропроводящего контакта у основания пор матрицы АОА, на который возможно электрохимическое осаждение полуметалла или сложного полупроводника. Второе формирование регулярной матрицы с размерами соизмеримыми с длиной размерного квантования осаждаемого материала. Важным достоинством разрабатываемой технологии, основанной на электрохимических процессах, является высокая воспроизводимость процессов синтеза необходимых структур. Поэтому на сегодняшний день он занимает одно из первых мест по степени внимания со стороны исследователей. Наноструктурированные материалы на основе соединений сурьмы проявляют термоэлектрические свойства, при этом наноструктурирование усиливает эти свойства, исследование наноструктурированных материалов на основе сурьмы открывает

перспективы к созданию нового класса высокоэффективных термоэлектрических преобразователей.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Связь работы с научными исследованиями университета.**

Результаты диссертационного исследования были использованы при проведении следующих научно исследовательских работ:

G. G. Gorokh, A.A. Lozovenko, D.A. Shchadzinskaya, E. A. Smirnova, I. A. Obukhov / Features of indium antimonide nanowires electrochemicalformation with large aspect ratio in porous anodic alumina matrices / «International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, propertiesand application», Львов, 10 апреля 2020.

А.А. Лозовенко, Г.Г. Горох, Д.А. Щадинская / Прецизионные проницаемые мембраны из пористого анодного / 11-ая Международная научно-практическая конференция по физике и технологиям наногетероструктурной СВЧ электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ», Москва, 20 мая 2020.

### **Цель и задачи исследования.**

Целью работы является разработка и исследование физико-химических методов формирования матричных структур на основе регулярных массивов нанопроводов из соединений сурьмы в пористых диэлектрических слоях для перспективного использования в термопреобразователях с принципиально высокой эффективностью чувствительностью и быстродействием, а также исследование микроструктуры и электрофизических свойств полученных наноструктур.

Для достижения поставленной цели планируется решить следующие задачи:

1. Провести анализ методов создания наноструктурированных материалов соединений сурьмы.
2. Выбрать материалы и оборудование для формирования регулярных массивов матричных наноструктур соединений сурьмы.
3. Разработать электрохимические и химические процессы получения проницаемых нанопористых темплейтов из анодного оксида алюминия с заданной морфологией для электрохимического формирования нанопроводов из соединений сурьмы.
4. Исследовать методы контролируемого удаления барьерного оксидного слоя в нанопористых темплейтах из анодного оксида алюминия
5. Разработать методы формирования и исследовать массивы нанопроводов с различным аспектным отношением длины к их диаметрам.
6. Определить электрохимические условия воспроизводимого осаждения материалов с требуемым стехиометрическим составом.
7. Сформировать тестовые структуры на основе массивов нанопроводов и исследовать их микроструктуру, состав и электрофизические характеристики.

#### **Новизна полученных результатов.**

Новизна полученных результатов состоит в решении экспериментальных задач по разработке методик формирования упорядоченных модифицированных пористых матриц анодного оксида алюминия без барьерного оксидного слоя, получении вертикально ориентированных массивов полупроводниковых нанопроводов, синтезированных в порах матриц и имеющих разный химический состав, исследовании кристаллических и структурных параметров осажденных нанопроводов и их вольтамперных характеристик, а также в анализе результатов и обсуждении перспектив их применения в составе новых приборных устройств на их основе.

## Положения, выносимые на защиту.

1. Электрохимическая обработка тонких мембран из анодного оксида алюминия в двухобъемной ячейке в 5% растворе  $H_3PO_4$  при напряжении 5 В, осуществляемая в три стадии: на первой стадии происходит утонение барьерного оксидного слоя (БОС), сопровождаемое незначительным ростом ионного тока, на второй стадии в БОС образуются нанотверстия, через которые резко возрастает диффузия ионного тока, а на третьей стадии ток стабилизируется, ограничиваемый диффузией ионов через поры мембран, и завершается растворение БОС; позволяет контролируемо получать сквозные отверстия в барьерном оксидном слое с размерами от 20 до 200 нм и формировать проницаемые матрицы с сквозной пористостью толщиной 20-100 мкм.

2. Электрохимическое осаждение из раствора состава 0,15М  $SbCl_3$ , 0,1М  $InCl_3$ , 0,36М  $C_6H_8O_7$  и 0,17М  $K_3C_6H_5O_7$  с  $pH = 1,45$  в поры анодного оксида алюминия при постоянном напряжении 1,84 В и температуре 20°C приводит к формированию регулярных массивов нанопроводов антиминоида индия диаметром от 20 до 300 нм и контролируемой высотой от 1 мкм вплоть до поверхности пористого оксида в зависимости от времени осаждения с преимущественной кристаллографической ориентацией (111) в каждой поре.

3. Методика формирования проницаемых нанопористых матриц анодного оксида алюминия с контролируемыми параметрами, основанная на электрохимическом контролируемом растворении барьерного оксидного слоя в мембранах толщиной 20-100 мкм, позволяет за счет нанесения слоя металла на лицевую поверхность матриц обеспечить равномерное заполнение пор полупроводниковыми соединениями, и повысить степень регулярности нанопроводов диаметром 20 – 250 нм от 50 до 90 %.

### **Апробация результатов диссертации.**

Подготовлен доклад на тему «Features of indium antimonide nanowire electrochemical formation with large aspect ratio in porous anodic alumina matrices» для участия в конференции «International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application», Львов, 10 апреля 2020. Подготовлен доклад на тему «Прецизионные проницаемые мембраны из пористого анодного оксида алюминия для квантовых проводов с большим аспектным отношением» для участия в 11-ой Международной научно-практической конференции по физике и технологиям наногетероструктурной СВЧ электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ», Москва, 20 мая 2020.

### **Опубликованность результатов исследования.**

По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 2 работы.

### **Структура и объем диссертации.**

Работа состоит из четырех глав. В первой главе проводится анализ современного состояния в области разработки, исследования и изготовления наноструктур, во второй главе описана разработка процессов и методик формирования подложек и мембран из анодных слоёв алюминия. В третьей главе идет речь о формировании и исследовании модифицированных мембран анодного оксида алюминия на анодированных основаниях. В четвертой главе описано проведение исследования процессов создания нитевидных наноструктур в мембранах анодированного алюминия.

Диссертация включает в себя 97 страниц. Объем, занимаемый иллюстрациями равен 15 страниц, таблицами – 2 страницы, а также количество использованных библиографических источников (включая собственные публикации соискателя) равно 71.



## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе сообщается о современном состоянии в области разработки, исследования и изготовления наноструктур. Установлено, что нанопровода с диаметром всего в несколько нанометров могут сохранять свои электрические свойства. Описано два основных способа изготовления наноустройств: снизу вверх и сверху вниз. Дана характеристика электрохимическим процессам в технологии создания наноструктур: электрохимическому анодированию алюминия и электрохимическому осаждению металлов и полупроводников. Установлены преимущества использования пленок пористого АОА для получения нитевидных наночастиц металлов. Постановлены задачи исследований.

Во второй главе идет речь о разработке процессов и методик формирования подложек и мембран из анодных слоёв алюминия. Описаны режимы получения свободных слоёв пористого анодного оксида алюминия в растворах различных органических кислот, методики напыления тонких пленок алюминия и вакуумного отжига структур, методики формирования упорядоченных модифицированных пленок АОА, методики открытия пор для контролируемого растворения барьерного оксидного слоя и изготовления нанопористого оксида алюминия со сквозной морфологией, методика снятия вольт-амперных характеристик.

Формирование и исследование модифицированных мембран анодного оксида алюминия на анодированных основаниях подробно описаны в третьей главе. Сообщается о формировании матриц из анодного оксида алюминия. Разработаны методики контролируемого растворения барьерного оксидного слоя в пористых мембранах, обнаружение открытия барьерного слоя *in situ*. Представлены результаты экспериментальных исследований и морфологии полученных образцов.

Четвертая глава посвящена исследованию процессов создания нитевидных наноструктур в мембранах анодированного алюминия: образование нанопроводов антимонида индия, висмута и сурьмы, исследование функциональных характеристик полученных тонкопленочных композитных структур, подготовка образцов для измерений ВАХ, исследование характеристики и структуры, исследование электрофизических характеристик наноструктур антимонида индия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе проведенной работы были получены следующие основные результаты:

1. Была разработана и апробирована методика контролируемого растворения барьерного оксидного слоя в мембранах из пористого анодного оксида алюминия при помощи специализированной электрохимической ячейки. Методика позволяет получать проницаемые мембраны с высокой степенью воспроизводимости процесса травления, и получения шаблонов для дальнейшего формирования одномерных наноструктур.

2. Был введен и успешно реализован простой электрохимический метод детектирования при химическом травлении АОА с целью достижения контролируемого и воспроизводимого открытия пор для изготовления мембран АОА со сквозной морфологией. Экспериментальные результаты с использованием серии АОА, изготовленных в различных условиях анодирования (МА и НА, в  $H_2SO_4$  и  $H_2C_2O_4$ ) и с использованием различных условий травления (температуры 10–55 °С), продемонстрировали возможность использования этого подхода для изготовления мембран из АОА. Это первая демонстрация прямого мониторинга процесса открытия пор при химическом травлении АОА.

3. Создана упорядоченная структура анодного оксида алюминия на основе самоорганизующихся, гексагонально расположенных оксидных ячеек, методом электрохимического анодирования алюминия;

4. Отработаны методы формирования упорядоченных массивов нанопроводов соединений сурьмы с использованием матрицы АОА;

## СПИСОК ПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

[1] G. G. Gorokh, A.A. Lozovenko, D.A. Shchadzinskaya, E. A. Smirnova, I. A. Obukhov / Features of indium antimonide nanowires electrochemical formation with large aspect ratio in porous anodic alumina matrices / «International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application», Львов, 10 апреля 2020.

[2] А.А. Лозовенко, Г.Г. Горох, Д.А. Щадинская / Прецизионные проницаемые мембраны из пористого анодного / 11-ая Международная научно-практическая конференция по физике и технологиям наногетероструктурной СВЧ электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ», Москва, 20 мая 2020.