



П. И. Баранский

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ



Г. П. Гайдар

П. И. Баранский<sup>1</sup>, Г. П. Гайдар<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Институт физики полупроводников  
им. В. Е. Лашкаре́ва НАН Украины;  
<sup>2</sup>Институт ядерных исследований НАН Украины)

- В работе проанализированы присущие нанообъектам (типа квантовых точек, квантовых нитей и т. п.) несовершенства, которые необходимо учитывать при разработке наноструктурных материалов, предназначенных для использования в микроэлектронике, термоэлектронпреобразователях нового поколения, а также в других областях электронной техники.

В ряде докладов, озвученных на предыдущих форумах МТА [1–3] и некоторых международных конференциях [4–6], мы пытались вскрыть сущность основных трудностей, возникающих на пути внедрения достижений нанофизики и нанотехнологий при разработке термоэлектронпреобразователей (ТЭП) нового поколения на основе нанообъектов (НО). Под НО понимали при этом нанокластеры (нКЛ), в том числе квантовые точки (КТ), квантовые нити (КН), тонкие и сверхтонкие слои и создаваемые на их основе гетероструктуры (ГС) и сверхрешетки (СР).

Для практических применений в малой энергетике и других областях техники предпочтительным является использование не обособленных НО (типа КТ или КН), а взаимодействующих между собой в определенной матрице их ансамблей. Именно эти ансамбли (вместе с матрицей) или СР и будут представлять собой наноструктурные материалы (нСМ), удобные для практических применений.

Создавая нСМ на основе НО, следует помнить, что характерные для НО дефекты и несовершенства будут, естественно, при этом переноситься в объем нСМ. Поэтому напомним, что наиболее характерными (и практически неустранимыми) несовершенствами НО являются:

– гигантские неоднородности как по химическому составу, так и по внутренним механическим напряжениям (ВМН);

– принципиальное отсутствие дальнего порядка, а две отмеченные выше особенности НО нарушают постоянство межатомных расстояний в их объеме и, следовательно, если не исключают, то существенно искажают трансляционную симметрию в объеме. Эти обстоятельства, в общем случае, ставят применение стандартной зонной теории (СЗТ), предназначенной для описания кинетики движения зарядов в НО, в особые условия. А предельно малые размеры НО ( $\leq 1 \div 2$  нм), содержащих в своем объеме не больше  $10^1 \div 10^2$  атомов, делают использование СЗТ вообще недопустимым;

– факт сосуществования в пределах отдельно взятого НО атомов с межатомными взаимодействиями, перекрывающими весь диапазон: от типичных для атомов, находящихся в объеме кристалла, до характерных для сугубо поверхностных атомов;

– в тонких слоях СР [7] и в случае иных ГС [8, 9] эффективная масса носителей тока  $m^*$  может существенно отличаться от таковой, характерной для того же вещества в виде объемного кристалла, а при некоторых условиях  $m^*$  становится еще и координатно-зависящей, т. е.  $m^* = m^*(\vec{r})$  [8];

– при заметном изменении кристаллического потенциала на расстояниях порядка межатомных метод эффективной массы становится мало обоснованным, а, следовательно, и мало пригодным для строгих расчетов [10].

Еще в 1990 г. в опытах с нКЛ свинца [11], а позже и с нКЛ других атомов [12], было показано, что они (т. е. нКЛ, имеющие в своем составе очень малое количество атомов  $\leq 10 \div 20$ ) образуют подобие плотной упаковки, соответствующей минимуму потенциальной энергии. При большем количестве атомов в нКЛ они демонстрируют закономерность, известную под названием "магических чисел" [13].

На примере изучения флуоресцентных спектров возбуждения отдельных атомов криптона (*Kr*) и нКЛ с различным числом атомов *Kr* в их объеме, в работах [13, 14] продемонстрирована исключительно важная роль межатомных взаимодействий внутри нКЛ, под влиянием которых и происходит структурная перестройка нКЛ в зависимости от числа частиц в их составе, что и составляет физическую основу эффекта "магических чисел".

Отметим еще две очень характерные особенности нКЛ, которые вроде и хорошо известны, но до последнего времени как-то не привлекают к себе того внимания исследователей, которого они заслуживают. Прежде всего, это форма нКЛ, которую для простоты принимают во многих случаях сферической, хотя она таковой, по-видимому, редко бывает. Из рис. 1, приведенного в работе [15] (и обсуждаемого также в работе [13]), видно, что зависимость резонансных сечений поглощения от  $E_{изл}$  для эллипсоидального  $Na_{11}^+$  и сферического  $Na_9^+$  кластеров качественно различны. Поэтому, изучая такой резонанс, можно получить информацию об истинной форме самого нКЛ и, возможно, дополнительную информацию о его других свойствах. Конечно, в самое последнее время как отечественные, так и зарубежные исследователи при теоретических рассмотрениях свойств нКЛ учитывают их форму, отличающуюся от сферической, – в виде вытянутых и сплюснутых эллипсоидов, параллелепипедов, цилиндров и т. п.

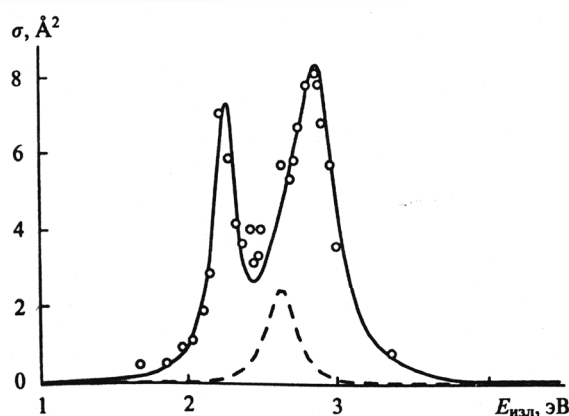


Рис. 1. Гигантский резонанс для эллипсоидальных  $Na_{11}^+$ -кластеров [15]. Пик с меньшей энергией соответствует колебаниям вдоль оси эллипсоида, с большей – перпендикулярным колебаниям. Штриховая линия соответствует сферическим кластерам  $Na_9^+$ .

Однако все они принимают распределение вещества и ВМН в объеме этих геометрических фигур нКЛ как однородные (в лучшем случае состоящие из двух слоев – сердцевины и оболочки), чего в действительности (с учетом современной технологии получения нКЛ) не может быть реализовано.

Другой интересной особенностью нКЛ, отличающей их от объемных кристаллов, есть немонотонность в изменении магнитного момента (в расчете на один атом нКЛ) с уменьшением числа атомов в нем, что продемонстрировали авторы работы [16] на примере нКЛ Fe (рис. 2 а) и, кроме названной зависимости, появление в нКЛ магнитного момента,

который в объемном слитке того же материала вообще отсутствует. Последнее убедительно показали авторы [17] на примере нКЛ *Rh* (рис. 2 б).

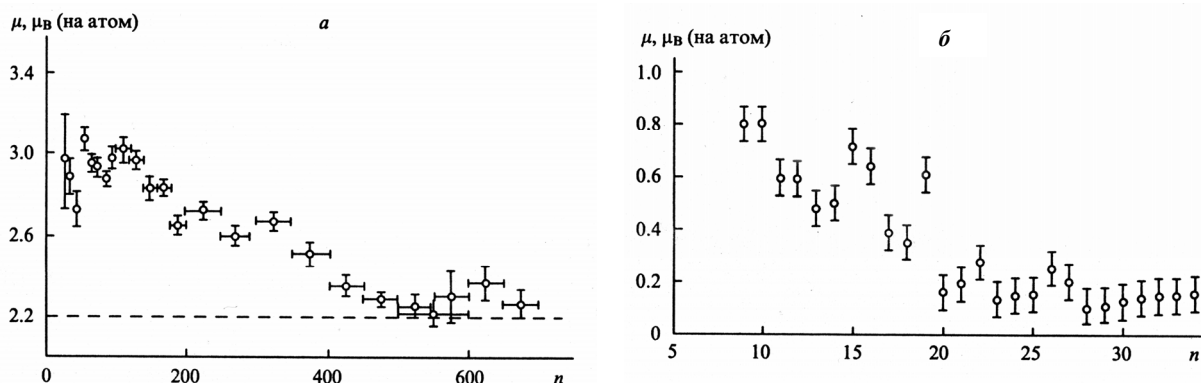


Рис. 2. Магнитные моменты (в расчете на атом) для кластеров Fe (а) [16] и Rh (б) [17] различного размера. Штриховая линия соответствует магнитному моменту  $\mu = 2,2 \mu_B$  массивного Fe;  $n$  – число атомов металла в кластере.

Поскольку спектр дефектов, привнесенных в матрицу нСМ с элементарными НО (типа КТ и КН), может лишь расширяться за счет собственных дефектов матрицы и дефектов, возникающих на ее границах с нКЛ-ными включениями, необходимо хотя бы кратко остановиться на рассмотрении дефектов, характерных для типичной матрицы и возможных следствиях ее взаимодействия с проводящими нановключениями. К необходимости такого рассмотрения склоняет авторов также и то, что НО имеют хорошо развитую поверхность. И с этим обстоятельством в первую очередь связана необычайно высокая их химическая активность. А если учесть еще и то, что полуизолирующая (или изолирующая) матрица является по существу еще и "несущей" составляющей нСМ, то соображения авторов работы [11] о невозможности всестороннего анализа свойств НО без учета окружающей их среды (матрицы) являются вполне обоснованными.

Рассмотрим наиболее типичные дефекты не цеолита (или опала), а наиболее популярного в микроэлектронике изолирующего материала  $SiO_2$ , который вполне может выполнять роль матрицы, окружающей нановключения в создаваемых нСМ. Собственные дефекты в  $SiO_2$  можно разделить на два класса. К первому классу можно отнести центры с вакансией кислорода (типа  $\equiv Si-Si\equiv$ ). Ко второму классу относятся немостиковый кислород ( $\equiv Si-O\bullet$ ) и  $O-O$  комплексы, которые могут существовать в виде пероксидного мостика ( $\equiv Si-O-O-Si\equiv$ ), пероксидного радикала ( $\equiv Si-O-O\bullet$ ) и даже межзельной молекулы  $O_2$ . Кислородосодержащие дефекты могут локализовать носители заряда обоих знаков [18]. Структура  $Si-SiO_2$  характеризуется наличием в ней механических напряжений. Это объясняется в первую очередь различием (почти на порядок) коэффициентов линейного расширения соответствующих материалов ( $Si$  и  $SiO_2$ ) с температурой. К тому же пленка оксида кремния наращивается на кристалл  $Si$  при повышенной температуре. При охлаждении пленка  $SiO_2$  становится сжатой, а поверхностная часть кристалла  $Si$  растянутой [19]. Аналогичный эффект будет возникать и вблизи границы матрица  $SiO_2$  – встроенные в ее объем нанобъекты (в виде КТ или КН), если эти материалы будут иметь разные по величине коэффициенты термического расширения. С помощью анализа ПЭМ-изображений авторы работы [20] обнаружили на границе раздела  $SiO_2/Si$  сверхтонкий ( $\sim 1$  нм) аморфный слой  $Si$  с напряжением сжатия  $\sim 2$  ГПа (т. е.  $\sim 2 \cdot 10^4$  кгс/см<sup>2</sup>).

Планируя создание нСМ, например, в виде плоских или объемных СР, пригодных для применения в различных областях техники, в том числе и для создания эффективных ТЭП,

необходимо исходить из того, что для таких нСМ характерными (и принципиально неустраиваемыми) являются гетерогенность по составляющим их компонентам, а также крайне неоднородное распределение ВМН в пределах каждого отдельно взятого нКЛ-ного включения или слоя.

Принимая во внимание упомянутое выше, можно сформулировать наиболее актуальные проблемы, относящиеся к развиваемым нанотехнологиям, а именно:

1. Создание КТ (и других НО) заданных размеров и формы, т. е. с минимальным разбросом названных и иных параметров от них зависящих.

2. Обеспечение высокого уровня периодичности (упорядочения) в расположении КТ (и других НО) на плоскости или же в объеме матриц.

3. Исследование всех форм проявления гигантских неоднородностей КТ (и других НО) в структурном отношении, по составу и ВМН.

4. Выявление и анализ движущих сил самоорганизации в связи с необходимостью совершенствования технологии получения стандартизованных по размерам и основным параметрам НО разной размерности.

5. Не исключено, что глубокий анализ результатов исследования процессов самоорганизации биомакромолекул может оказаться для физиков практически полезным на пути поиска технологически совершенного метода выращивания НО, стандартизованных по размерам и форме и обладающих вполне воспроизводимыми иными существенными характеристиками и свойствами.

## **Литература**

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 нанofізика 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. Суздалев И. П., Суздалев 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  $SiO_2$  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  $SiO_2/Si$  interface and related strain measurements // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85, No. 23. – P. 5574–5576.

Поступила в редакцию 10.02.09.