

Термоэлектрические свойства $\text{InSb}\langle\text{Zn}\rangle$ в нанопористом стекле

© О.Н. Урюпин, А.А. Шабалдин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: O.uryupin@mail.ioffe.ru

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 19 декабря 2016 г.)

Получены нанопроволочные структуры антиминоида индия, легированного цинком. Эти структуры были сформированы в пористом стекле с характерными размерами пор ~ 7 нм. Исследованы температурные зависимости электрического кондактанса, термоэдс и вольт-амперные характеристики. Впервые обнаружено увеличение термоэдс антиминоида индия в пористом стекле по сравнению с термоэдс массивного материала.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44545.04

1. Введение

В последнее время ведутся интенсивные поиски материалов и структур с безразмерной термоэлектрической эффективностью $ZT \gg 1$. Исследования выполняются в разных направлениях, однако значительное увеличение термоэлектрической эффективности по сравнению со значением $ZT = 1$ было экспериментально получено только в наноструктурах [1,2].

Одним из возможных вариантов получения наноструктурных термоэлектриков является заполнение наноразмерных пористых стекол, каркас которых состоит, в основном, из SiO_2 [3–6], полупроводниковым материалом. Концентрация этого окисла примерно равна 96%. Поры в таком стекле образуют трехмерную сеть, состоящую из коротких каналов, которые имеют сложную форму поверхности, сильно отличающуюся от цилиндрической. Характерной особенностью пористых стекол является узкий максимум в распределении пор по их поперечным размерам. Ширина этого максимума на половине высоты примерно равна 0.15 среднего диаметра пор в образце [7]. Изменяя условия синтеза стекол, средний диаметр пор можно варьировать в пределах от нескольких ангстрем до нескольких микрометров.

2. Результаты

Образцы создавались заполнением каналов диэлектрических матриц нанопористого стекла с характерными размерами пор ~ 7 нм расплавом полупроводникового материала InSb , легированного акцепторной примесью — цинком, под действием высокого гидростатического давления.

Ранее проведенные исследования [8] показали, что легирование образцов InSb теллуридом неэффективно, так как антиминоид индия имеет большую собственную концентрацию электронов, обусловленную нестехиометричностью состава (рис. 1). Такие образцы InSb были обогащены индием и содержали большое количество вакансий сурьмы, проявляющих донорные свойства.

Легирование образцов цинком обеспечило снижение концентрации электронов и увеличение термоэдс нанопроволок.

Измерения температурных зависимостей термоэдс и электрического кондактанса, а также вольт-амперных характеристик (ВАХ) изготовленных образцов (рис. 2–4) показали отсутствие стабильности результатов измерения в зависимости от номера измерительного прохода. Однако общий характер поведения измеренных параметров оставался неизменным. Кроме того, полученные зависимости существенно отличаются от ранее полученных при измерении термоэлектрических свойств образцов висмута с различной размерностью. Важной особенностью полученных результатов является одновременный быстрый рост термоэдс и проводимости в образцах нанопроволок $\text{InSb}\langle\text{Zn}\rangle$ в пористом стекле при температурах выше 270 К.

3. Обсуждение

Термоэдс трехмерных сетей висмута [9] в пористых стеклах в несколько раз меньше термоэдс массивного образца и нанопроволок висмута в каналах хризотилового асбеста (рис. 5). Такое поведение нанопроволочных структур может быть легко интерпретировано в рамках латтинжеровской модели электронного транспорта в квазиодномерных проволоках.

Однако измерения термоэдс нанопроволочных структур антиминоида индия, легированного акцепторной примесью цинка, в пористом стекле дали обратный результат: термоэдс образцов, изготовленных на основе пористого стекла, оказалась несколько больше термоэдс массивного материала при температурах выше комнатной. Другая особенность полученных результатов заключается в нестабильности результатов измерений транспортных свойств исследуемых наноструктур при температурах ниже и выше комнатной. Такое поведение может быть результатом одновременного действия нескольких физических процессов. Электромиграция дефектов приводит к сужению некоторых участков проволоки, сопротивление этих участков и выделение тепла Джоуля в них возрастает, а температуры плавления и кристаллизации полупроводника уменьшаются с понижением характерных размеров наноструктур. Все это приводит к локальному расплавлению некоторых нанопроволок.

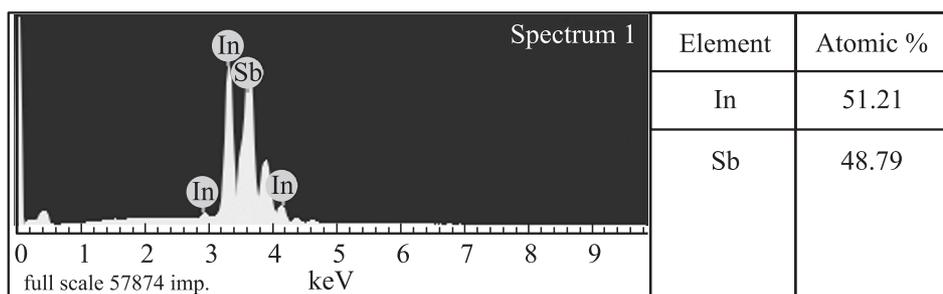


Рис. 1. Состав полупроводника InSb в каналах пористого стекла.

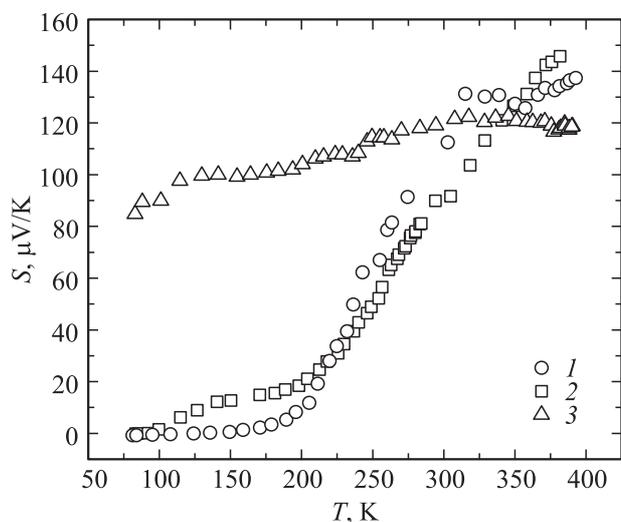


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс InSb(Zn): 1, 2 — соответственно первое и второе измерения образца в пористом стекле с порами ~ 7 нм, 3 — в массивном образце.

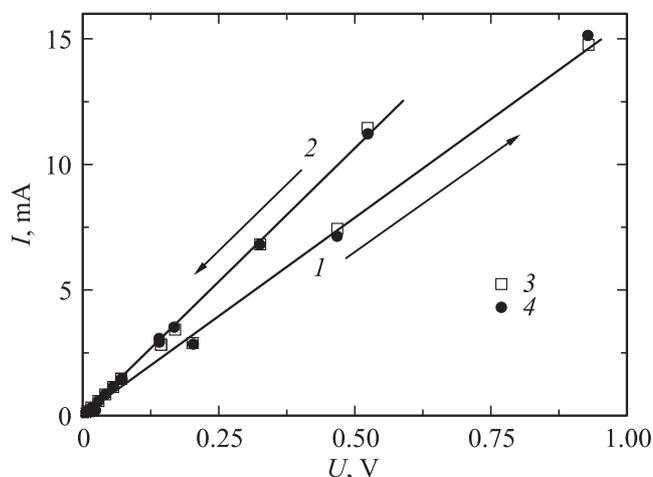


Рис. 4. ВАХ образца InSb(Zn) в пористом стекле с порами ~ 7 нм при увеличении 1 и уменьшении 2 напряжения. 3, 4 — измерения при противоположных направлениях тока.

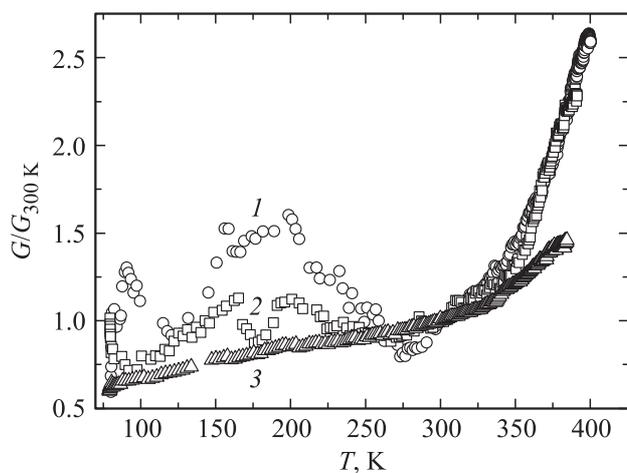


Рис. 3. Температурная зависимость относительного электрического кондуктansa $G/G_{300\text{K}}$ образцов InSb(Zn): 1, 2 — соответственно первое и второе измерения образца в пористом стекле с порами ~ 7 нм, 3 — в массивном образце.

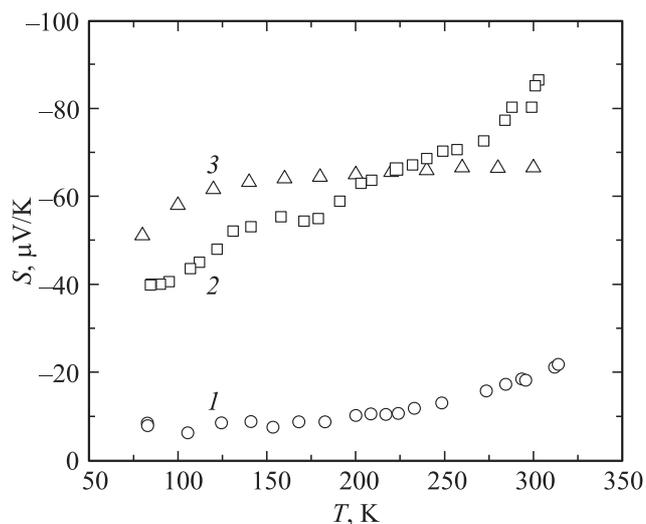


Рис. 5. Температурная зависимость термоэдс образцов висмута: 1 — нанопроволок в пористом стекле, 2 — нанопроволок в асбесте с порами ~ 7 нм, 3 — массивного поликристалла.

Чтобы подтвердить эту гипотезу нами были выполнены калориметрические исследования температур плавления и кристаллизации микрочастиц висмута [10]. Оказалось, что температура кристаллизации частиц висмута микронного размера уменьшается на 120 К по сравнению с соответствующей температурой у массивного висмута. Согласно литературным данным, температуры плавления и кристаллизации наночастиц висмута диаметром ~ 1 нм близки к комнатной температуре. Еще более значительно уменьшение температур фазовых переходов у наночастиц различных материалов. Однако обнаруженные новые соотношения значений термоэдс полупроводника в различных структурных состояниях требуют дальнейшего систематического изучения.

4. Заключение

Впервые обнаружено превышение термоэдс InSb(Zn), вдавленного в нанопористое стекло, над термоэдс массивных образцов при температурах выше 300 К. Одновременный быстрый рост термоэдс и проводимости в таких образцах при температурах выше 270 К открывает новые возможности создания термоэлектрических структур с необходимой механической прочностью и высокой эффективностью.

Автор О.Н. Урюпин благодарит РФФИ за поддержку (грант РФФИ № 15-08-01143).

Список литературы

- [1] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413**, 597 (2001).
- [2] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge. *Science*, **297**, 2229 (2002).
- [3] T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. LaForge, G.M. Turner. *J. Electron. Mater.*, **34**, L19 (2005).
- [4] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. Nanostructures within porous materials. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. by H.S. Nalwa (American Scientific Publishers, Los Angeles, 2004) v. 7, p. 811.
- [5] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **60**, 19 (2003).
- [6] P. Hofmann. *Prog. Surf. Sci.*, **81**, 191 (2006).
- [7] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake. *J. Chem. Phys.*, **95**, 6151 (1991).
- [8] О.Н. Урюпин, Ю.В. Иванов, А.А. Шабалдин, Ю.А. Кумзоров, А.В. Фокин, Н.Ф. Картенко. В кн.: *Термоэлектрики и их применения*, под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой (СПб., ФТИ, 2015) с. 53.
- [9] O.N. Uryupin, Yu.V. Ivanov, A.A. Shabaldin, E.V. Konstantinov. *J. Thermoelectricity*, № 6, 21 (2013).
- [10] В.М. Егоров, О.Н. Урюпин, Ю.В. Иванов. *ФТТ*, **57** (9), 1798 (2015).

Редактор Г.А. Оганесян

Thermoelectric properties of InSb(Zn) in nanoporous glass

O.N. Uryupin, A.A. Shabaldin

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Nanowire structures of indium antimonide doped with zinc are produced. They were formed in the porous glass with a pore size of ~ 7 nm. The temperature dependences of the electrical conductance, Seebeck coefficient and the current-voltage characteristics were investigated. An increase of Seebeck coefficient of InSb semiconductor nanostructures in a porous glass as compared with the bulk material was first detected.