

Структура нанопроволок InSb в каналах хризотилового асбеста

© О.Н. Урюпин[†], Н.Ф. Картенко⁺, Н.Ю. Табачкова*

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

* Московский институт стали и сплавов,
119049 Москва, Россия

(Получена 5 ноября 2013 г. Принята к печати 11 ноября 2013 г.)

Исследована кристаллическая структура ультратонких нанопроволок антимонида индия, полученных вдавливанием расплава полупроводника в каналы хризотилового асбеста. Показано, что нанопроволоки имеют поликристаллическую структуру. Средний размер кристаллитов сравним с диаметром проволок и равен 4.4 нм.

1. Введение

Исследования физических свойств низкоразмерных структур в большинстве случаев ориентированы на создание новых материалов с уникальными свойствами. Одна из задач таких исследований в области прямого преобразования энергии — разработка новых термоэлектрических материалов и структур, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью $Z = S^2\sigma/\kappa$ (S — термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность). В этом направлении особый интерес вызывают квазиодномерные полупроводники, в которых благодаря усиленному электрон-электронному взаимодействию формируется необычное состояние их электронной подсистемы — латтинжеровская жидкость [1,2]. Характерной особенностью этой жидкости является очень быстрый рост ее фактора мощности S^2G (G — электрический кондактанс) при увеличении температуры [3]. Малый диаметр нанопроволок приводит к эффективному рассеянию фононов поверхностью и к гигантскому уменьшению теплопроводности [4]. Более того, дополнительное рассеяние фононов на границах кристаллитов поликристаллических нанопроволок может привести к еще большему уменьшению теплопроводности, если кристаллиты имеют продольный размер ~ 10 нм. Выяснение возможности такого наноструктурирования квазиодномерных проволок является целью данной работы, в которой исследована кристаллическая структура нанопроволок InSb в каналах природного минерала хризотилового асбеста.

Термоэлектрические свойства таких образцов исследуются достаточно интенсивно. В широкой области температур измерены коэффициент Зеебека и электрический кондактанс [3,5]. Показано, что температурные зависимости указанных коэффициентов неплохо описываются теорией латтинжеровской жидкости. Измерена также теплопроводность таких образцов, и оценена теплопроводность нанопроволок InSb [6]. В области низких температур теплопроводность нанопроволок оказалась на несколько порядков ниже теплопроводности массивного InSb. К сожалению, кристаллическая структура на-

нупроволок антимонида индия в каналах хризотилового асбеста к настоящему времени специально не исследовалась и данные о размерах кристаллитов таких структур отсутствуют. В работе [6] в объемном образце хризотил-асбеста, заполненного InSb, установлено наличие InSb, но не удалось определить, где находится антимонид индия — внутри или на поверхности волокон асбеста.

2. Методика эксперимента

Хризотиловый асбест состоит из нанотрубок, упорядоченных параллельно друг другу [7]. Нанопроволоки InSb диаметром 5 нм изготавливались путем заполнения каналов нанотрубок расплавленным полупроводником под действием высокого гидростатического давления [3,6,7]. Созданные таким методом образцы представляют собой пучки асбестовых волокон, заполненных InSb. Они имеют типичные сечения ~ 0.01 мм² и длину нанопроволок 1–10 мм.

В данной работе исследование структуры нанопроволок InSb, полученных заполнением каналов хризотил-асбеста, проведено методами просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-2100 и рентгенографическими методами Дебая–Шеррера и Лауэ с дифрактометрической и фотографической регистрацией рентгенограмм. Получены рентгенограммы неподвижных и вращающихся образцов на монохроматическом (Ni-фильтр) и нефильтрованном Си-излучении. Источником рентгеновского излучения служила стандартная рентгеновская трубка БСВ-28 с проекцией фокуса 1.1×11 мм. Дифрактограммы получены на аппарате ДРОН-2, рентгенограммы — в камерах РКУ-114 и РКСО.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Электронная просвечивающая микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что внутренние каналы достаточно полно заполняются полупроводниковым материалом InSb (рис. 1). Внешний

[†] E-mail: O.Uryupin@mail.ioffe.ru

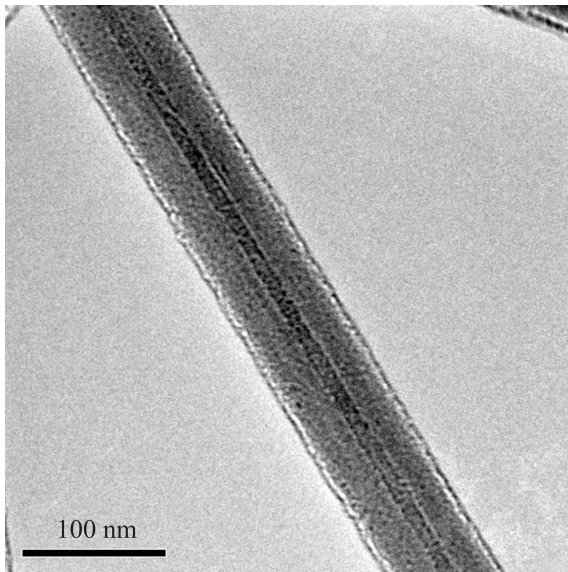


Рис. 1. Электронное изображение нанотрубки хризотилового асбеста, заполненной InSb.

диаметр изображения соответствует внешнему диаметру отдельной нанотрубки хризотил-асбеста, при этом диаметры варьируются в исследованном пучке волокон от 50 до 70 нм. Внутренний канал четко просматривается на данном изображении хризотил-асбеста. В исследованном пучке диаметры внутренних каналов варьируются в диапазоне от 5 до 10 нм. На рис. 1 видно хорошее, плотное, равномерное заполнение наноканала хризотил-асбеста полупроводниковым материалом InSb. Однако при длительном наблюдении отдельно взятой нанотрубки электронный пучок нагревает хризотил-асбест и полупроводниковый материал выше комнатной температуры. При этом происходят структурные деформации наноканалов, приводящие к появлению периодических изменений диаметра нанопроволок InSb. Такое деформационное изменение структуры нанопроволок следует учитывать при анализе их термоэлектрических свойств при температурах выше комнатной.

3.2. Рентгеноструктурные исследования

Для определения размеров кристаллитов нанопроволок InSb вначале были проведены дифрактометрические исследования, которые, однако, не дали надежных результатов, так как для таких исследований требуются экспериментальные образцы большого размера, содержащие достаточное количество полупроводникового материала. Это заставило нас обратиться к фотометодам, обеспечивающим регистрацию рентгеновской дифракции от предельно малых объектов.

Для получения дебае- и лауэграмм использовались образцы размером $\sim (0.1 \times 0.1 \times 8)$ мм. Длинная ось волокна совмещалась с осью камеры. Все дебаеграммы сняты в камере РКУ (диаметр $D = 114$ мм) на $\text{CuK}\alpha$ -излу-

чении (Ni-фильтр) с вращающегося образца. Дебаеграммы исходного хризотилового асбеста (рис. 2, *a*) показали, что вдоль длинной оси волокна хризотил-асбеста располагается направление с параметром иден-

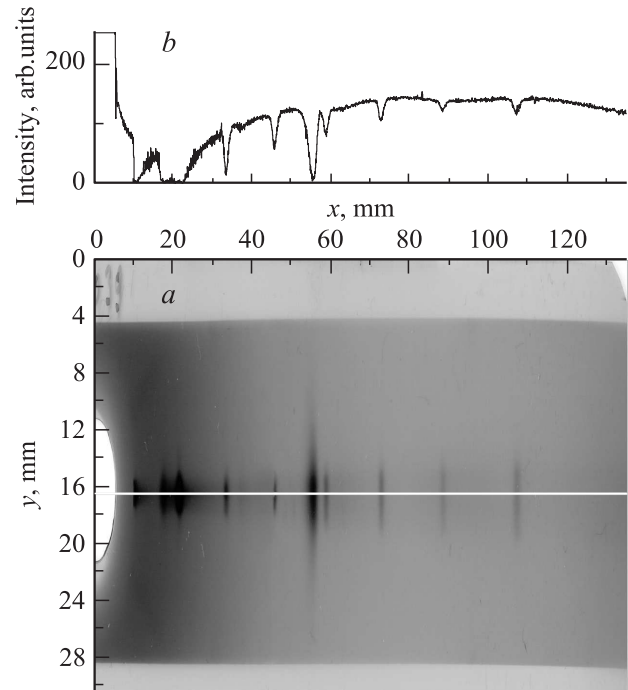


Рис. 2. Дебаеграмма исходного хризотилового асбеста (*a*) и результат ее компьютерного фотометрирования — кривая интенсивности вдоль продольной оси дебаеграммы (*b*).

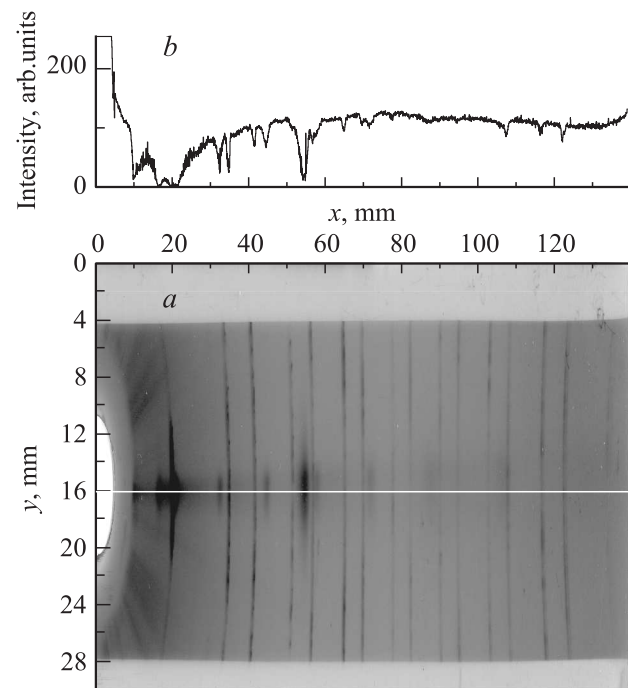


Рис. 3. Дебаеграмма хризотилового асбеста, заполненного InSb (*a*), и результат ее компьютерной обработки — кривая интенсивности вдоль продольной оси дебаеграммы (*b*).

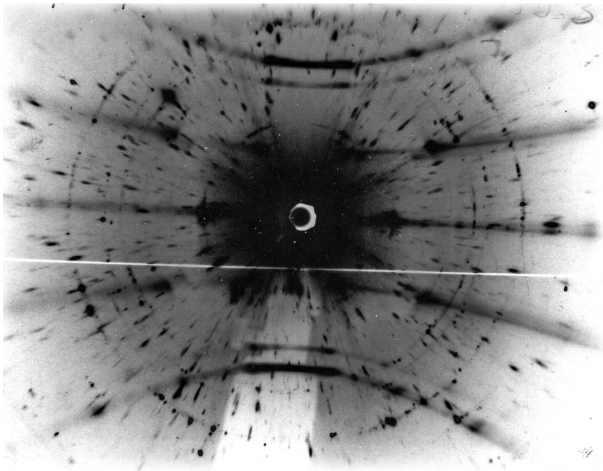


Рис. 4. Лауэграмма хризотилового асбеста, заполненного InSb.

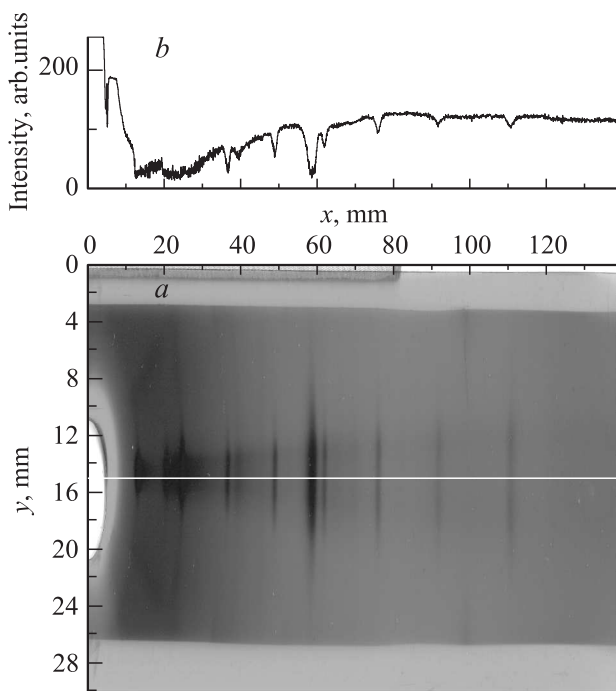


Рис. 5. Дебаграмма хризотилового асбеста с нанопроволоками InSb после травления (a) и результат ее компьютерной обработки — кривая интенсивности вдоль продольной оси дебаграммы (b).

точности 5.3 \AA . Используемый хризотил-асбест близок к модификации $2MC_1$ (ASTM 31-808; параметры решетки $a = 5.313$, $b = 9.120$, $c = 14.637$, $\beta = 93.17^\circ$). Дебаграмма асбеста, заполненного InSb (рис. 3, a), отчетливо показала линии поликристаллической фазы InSb (параметр решетки $a = 6.484(2) \text{ \AA}$). Пунктирный характер дифракционных линий InSb свидетельствует о крупнокристаллическом характере вещества. Вопрос о размере кристаллитов решается на основе дифракции от неподвижного образца.

На рис. 4 приведена лауэграмма хризотилового асбеста с InSb. Отчетливо видны рефлексы, связанные с введением InSb. Помимо брэгговских рефлексов, образующих дебаевские кольца, имеются беспорядочно расположенные штриховые пятна. Такие беспорядочно разбросанные пятна Лауэ появляются, если отдельные кристаллиты InSb велики и монокристалличны (размер кристаллитов $\sim 100 \text{ мкм}$). Наличие дебаевских колец свидетельствует о большом разбросе размеров кристаллитов InSb в интервале $\sim (0.05-100) \text{ мкм}$.

Для определения размеров кристаллитов InSb внутри наноканалов хризотилового асбеста после снятия дебае- и лауэграмм образец был протравлен в смеси соляной и серной кислот. Травление растворило антимонид индия, который мог присутствовать на поверхности образца и в трещинах между хризотил-асбестовыми нанотрубками, но сохранило нанопроволоки InSb в каналах асбестовых нанотрубок. На рис. 5 показана дебаграмма образца с нанопроволоками InSb после травления. Массовая доля нанопроволок в образце предельно мала, поэтому лауэграмма от протравленного образца фиксирует рефлексы только хризотил-асбеста, сильно искаженного предпринятыми воздействиями. Рефлексы от антимонида индия на ней отсутствуют. Однако дебаграмма (рис. 5, a), полученная от вращающегося образца (экспозиция $\sim 80 \text{ ч}$), указывает на наличие внутри асбест-хризотил-асбестовых нанотрубок дисперсной фазы InSb. Сильное размытие дебаевских рефлексов InSb можно объяснить только малым размером кристаллитов ($< 50 \text{ нм}$). Следовательно, кристаллиты InSb больших размеров, выявленные в образцах, не подвергавшихся интенсивному травлению, располагались между волокнами асбеста.

Для расчета размеров кристаллитов было проведено компьютерное фотометрирование дебаграмм, представленных на рис. 2, 3 и 5, позволившее получить кривые интенсивности от угла отражения для исследованных образцов. Полученные кривые интенсивности чистого хризотилового асбеста (рис. 2, b), непротравленного хризотил-асбеста, заполненного InSb (рис. 3, b), и протравленного образца (рис. 5, b), сведены вместе и представлены на рис. 6. Кривая интенсивности 1 соответствует исходному образцу хризотил-асбеста, заполненному InSb, который содержит как крупные кристаллиты InSb, так и нанопроволоки. Нижняя кривая 3 описывает чистый хризотил-асбест. Наиболее интересной для нас является кривая 2, которая описывает угловую зависимость интенсивности рентгенограммы, полученной от протравленного образца, содержащего только нанопроволоки InSb внутри наноканалов хризотилового асбеста. Сравнение всех трех кривых позволяет определить особенности, относящиеся только к нанопроволокам InSb и проявляющиеся на рис. 6 рефлексом 220.

Для веществ с кубической симметрией, к которым относится InSb, при отсутствии микронапряжений размеры

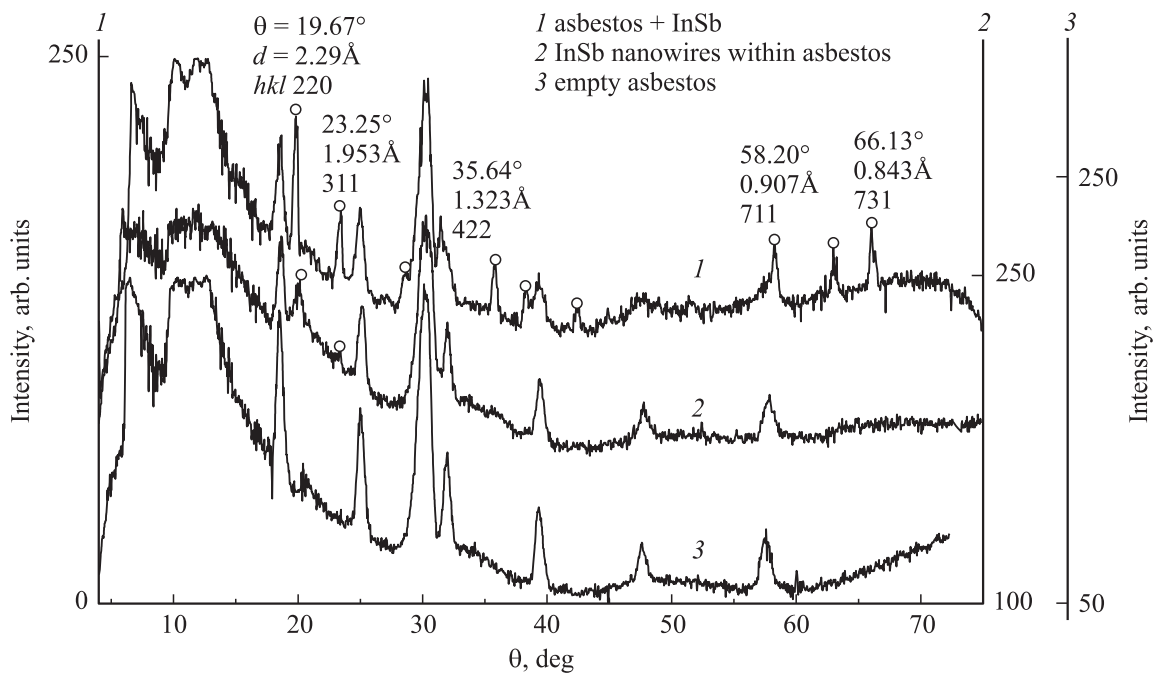


Рис. 6. Кривые интенсивности для исследованных образцов нанокompозита хризотилвый асбест + InSb (1), нанопроволок в каналах хризотилового асбеста (2) и чистого хризотилового асбеста (3), полученные в результате компьютерного фотометрирования дебаеграм и построенные в зависимости от дифракционного угла. Пики интенсивности, отмеченные кружками, относятся к InSb (CuK_α -излучение). Указаны межплоскостные расстояния d и индексы Миллера hkl .

кристаллитов L могут быть найдены по формуле

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, β — отношение площади дифракционной линии к ее высоте (в радианах), θ — дифракционный угол. Расчет размеров кристаллитов проводился с учетом размытия первого помеченного на кривой интенсивности 2 рефлекса 220, которому соответствует угол $\theta = 19.67^\circ$. Размер кристаллитов нанопроволок InSb в каналах хризотилового асбеста оказался равным (4.4 ± 0.4) нм. Следует отметить, что при наличии микронапряжений искажения элементарной ячейки $\Delta a/a$ также приводят к уширению пиков. Соответствующий вклад в полуширину линии есть

$$\varphi = \frac{2\Delta a}{a} \operatorname{tg} \theta. \quad (2)$$

Однако в нашем случае он мал из-за малости угла θ . Поэтому микронапряжения не должны оказывать существенного влияния на уширение отмеченного пика.

4. Заключение

Из проведенных расчетов следует, что размеры кристаллитов нанопроволок InSb в каналах хризотилового асбеста очень малы и сравнимы с диаметром нанопроволок (~ 5 нм). Поэтому рассеяние фононов границами

кристаллитов должно быть сравнимым с рассеянием фононов поверхностью нанопроволок. Это дополнительное рассеяние должно приводить к значительному уменьшению решеточной теплопроводности нанопроволок InSb в каналах хризотилового асбеста.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 12-08-00688-а).

Список литературы

- [1] T. Giamarchi. *Quantum Physics in One Dimension* (Oxford University Press, 2003).
- [2] V.V. Deshpande, M. Bockrath, L.I. Glazman, A. Yacoby. *Nature*, **464**, 209 (2010).
- [3] O.N. Uryupin, M.V. Vedernikov, A.A. Shabal'din, Y.V. Ivanov, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin. *J. Electron. Mater.*, **38**, 990 (2009).
- [4] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang. *Nature*, **451**, 163 (2008).
- [5] S.V. Zaitsev-Zotov, Yu.A. Kumzerov, Yu.A. Firsov, P. Monceau. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, L303 (2000).
- [6] Ю.А. Кумзеров, И.А. Смирнов, Ю.А. Фирсов, Л.С. Парфеньева, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski. *ФТТ*, **48**, 1498 (2006) [*Phys. Solid State*, **48**, 1584 (2006)].
- [7] Y. Kumzerov, S. Vakhru'shev. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. by H.S. Nalwa (American Sci. Publishers, 2004) v. 7, p. 811.

Редактор Л.В. Шаронова

Structure of InSb nanowires in chrysolite asbestos channels

*O.N. Uryupin⁺, N.F. Kartenko⁺, N.Yu. Tabachkova**

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

⁺ National University of Science and Technology
„MISIS“,
119049 Moscow, Russia

Abstract Crystal structure of ultra-thin indium antimonide nanowires obtained by staving semiconductor melt into the channels of chrysotile asbestos has been investigated. It was shown that the nanowires had a polycrystalline structure. The average crystallite size was comparable with the diameter of wires and was 4.4 nm.