

PACS numbers: 43.35.Ud, 44.30.+v, 66.70.Lm, 81.05.Rm, 81.07.Gf, 81.70.Cv, 85.80.Fi

## **Особливості теплового транспорту у композитних системах на основі кремнійових нанониток**

П. О. Ліщук, Р. М. Бурбело, М. В. Ісаєв

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет,  
вул. Володимирська, 64/13,  
01601 Київ, Україна*

В роботі представлено результати експериментального дослідження теплофізичних властивостей наноструктурованих композитних систем «кремнійові нанонитки–рідина». Вихідні зразки нанониток виготовлено методом металом стимульованого хемічного щавлення високолегованих монокристалічних кремнійових пластин. Вимірювання проводилися фотоакустичною газомікрофонною методою у класичній конфігурації. Виявлено особливості форми амплітудно-частотних характеристик, одержаних від нанониток до та після інкорпорування рідини, які пов'язані зі зміною положення критичної частоти. Ці особливості зумовлено значною зміною теплопровідності композитних систем по відношенню до вихідних зразків за рахунок поліпшення теплового контакту між кристалітами поруватих нанониток та інкорпорованою рідиною.

In this paper, the results of an experimental study of heat transport in the nanostructured 'silicon nanowires–liquid' composite system are presented. The initial nanowire arrays are fabricated by the metal-assisted chemical etching of highly boron-doped single-crystalline silicon wafers. The measurements are carried out by a photoacoustic technique with a gas–microphone registration in a classical configuration. The difference of critical-frequency positions on amplitude–frequency characteristics obtained from nanowires before and after the liquid incorporation is shown. The results specify significant changes in composite-systems' thermal conductivity in relation to the original samples due to the improvement of the thermal contact between the porous-nanowires' crystallites and the incorporated liquid.

В работе представлены результаты экспериментального исследования теплофизических свойств наноструктурированных композитных систем «кремниевые нанонити–жидкость». Исходные образцы нанонитей изгото-

товлени методом металлом стимульованого хімічного травлення високолегірованих монокристалічних кремнієвих пластин. Измерения проводились фотоакустическим газомикрофонным методом в классической конфигурации. Выявлены особенности формы амплитудно-частотных характеристик, полученных от нанонитей до и после инкорпорирования жидкости, связанные с изменением положения критической частоты. Эти особенности обусловлены значительным изменением теплопроводности композитных систем по сравнению с исходными образцами за счёт улучшения теплового контакта между кристаллитами пористых нанонитей и инкорпорированной жидкостью.

**Ключові слова:** поруваті напівпровідники, кремнієві нанонитки, композитна система «кремнієві нанонитки–рідина», теплопровідність, фотоакустична метода.

**Key words:** porous semiconductors, silicon nanowires, 'silicon nanowires–liquid' composite system, thermal conductivity, photoacoustic method.

**Ключевые слова:** пористые полупроводники, кремниевые нанонити, композитная система «кремниевые нанонити–жидкость», теплопроводность, фотоакустический метод.

*(Отримано 5 квітня 2018 р.)*

## 1. ВСТУП

Розвиток альтернативної енергетики є, безумовно, однією із основних світових тенденцій. Актуальність її використання пов'язана зі світовим зростанням попиту на традиційні джерела енергії, які, в свою чергу, мають негативний вплив на навколишнє середовище та несуть загрозу для екології та навколишнього середовища. Однією з можливостей істотного зменшення об'ємів використання традиційної енергетики вважають застосування термоелектричних систем, які здатні безпосередньо генерувати електричний струм із тепла. Це, зокрема, важливо при рекуперації теплової енергії, яка, наприклад, виділяється при роботі теплових двигунів [1]. Ефективність і потужність роботи таких систем визначається величиною термоелектричної добротності їхніх функціональних компонент:  $ZT = S^2 s T / \chi$ , яка залежить від Зеебекового коефіцієнта ( $S$ ), електропровідності ( $\sigma$ ) та теплопровідності ( $\chi$ ) матеріалу, а також його поведінки при зміні теплових навантажень [2].

Кремній вважається одним із основних матеріалів сучасної напівпровідникової промисловості [3]. Його успішне прикладне застосування безпосередньо пов'язане із доступністю вихідної сировини, дешевизною та простотою одержання, а також можливістю подальшого технологічного оброблення. Проте, високе значення

коефіцієнта теплопровідності кремнію за кімнатних температур ( $150 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) [4] істотно знижує його термоелектричну добротність, що ускладнює можливість його використання як основного елемента термоелектричних приладів.

В той же час, досягнення в нанотехнологіях дають перспективу для розв'язання зазначених вище проблем. Відомо, що наноструктурування кремнію сприяє істотному зменшенню його теплопровідності по відношенню до вихідного об'ємного матеріалу, а отже, і поліпшенню термоелектричної добротності  $ZT$  [5–7]. Більше того, унікальні фізичні властивості таких структур уможливають використовувати їх як термоелектричні холодильники для мікросхем, теплоізоляторів або як елементи сонячних батарей третього покоління [1, 8–10]. Власне тому особливі зусилля зосереджено на використанні просторово неоднорідних структур на основі кремнію: квантових точок, кремнійових нанониток (КН) і поруватого кремнію (ПК).

З іншого боку, актуальною є проблема поліпшення ефективності та тривалості роботи приладів на основі мікро- та наноелектроніки. Досить часто їхні функціональні елементи, які працюють у режимах значних теплових навантажень, потребують захисту від перегріву [11]. Оптимізація теплового транспорту в таких системах у бік підвищення їхньої теплопровідності є одним із шляхів вирішення цієї проблеми, оскільки вона сприяє поліпшенню ефективності тепловідводу з активної робочої зони пристроїв.

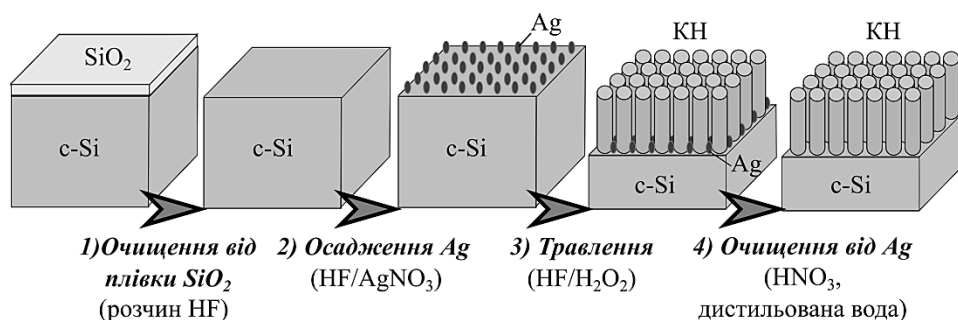
Одним із перспективних методів збільшення теплопровідності поруватих структур на основі кремнію без істотної деградації їхньої термоелектричної ефективності (а також, що дуже важливо, й оптичних властивостей) є заповнення мережі пор рідиною [12, 13]. Виходячи з того, метою даної роботи було дослідження впливу інкорпорування рідини в пори композитної системи «кремнійові нанонитки–рідина» на її теплові властивості. Як методу діагностики структур використовували фотоакустичну (ФА) газомікрофонну (ГМ) методу у класичній конфігурації ФА-комірки [14]. Значення коефіцієнта теплопровідності для зразків одержували шляхом застосування методи «критичної частоти» [15]. Власне комплексний підхід до аналізу як вихідних зразків КН, так і композитного матеріалу на їх основі, уможливив не лише модифікувати їхні теплофізичні властивості, але й більш якісно зрозуміти особливості теплоперенесення у таких наноструктурах з фундаментальної точки зору.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

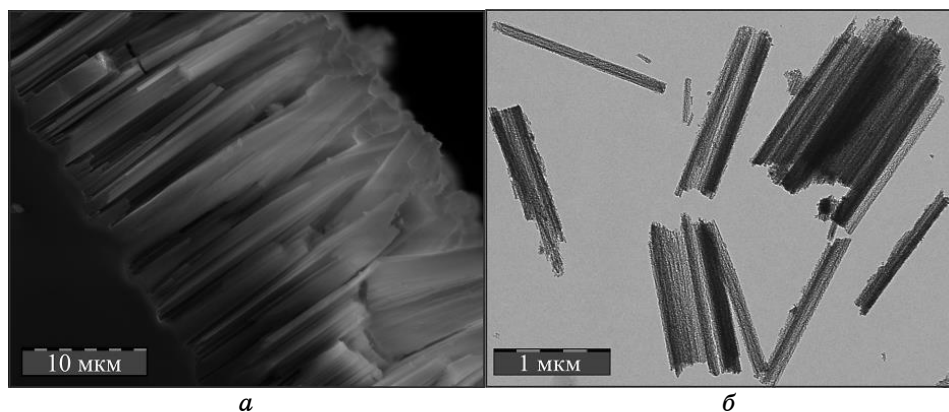
В роботі досліджувалися КН, вирощені за допомогою металом

стимульованого хемічного щавлення (МСХЩ) монокристалічних (100)-орієнтованих кремнійових пластин  $p$ -типу провідності з високим рівнем легувальної домішки Бору ( $10^{19}-10^{20}$  см $^{-3}$ ) [16].

Перед початком щавлення КН пластини занурювались у 2% розчин плавикової кислоти (HF) на 60 с для того, щоб очистити їхню поверхню від оксиду кремнію. Потім, під час першого етапу МСХЩ відбувалось осадження Ag-наночастинок на поверхню пластин, які занурювались у суміш 5М HF і 0,02М AgNO $_3$  у співвідношенні 1:1 на 60 с. На другому етапі проводили процес хемічного щавлення пластин в суміші 5М HF і 30% H $_2$ O $_2$  у співвідношенні 10:1; час щавлення КН складав 60 хв. Всі етапи щавлення проводилися за кімнатної температури; час щавлення та концентрації розчинів обирали для досягнення приблизно одна-



**Рис. 1.** Схематичне зображення процесу виготовлення КН за методом МСХЩ.<sup>1</sup>



**Рис. 2.** (а) СЕМ-зображення поперечного перерізу шару КН; (б) TEM-зображення окремих нанониток, механічно відокремлених від монокристалічної кремнійової підкладки.<sup>2</sup>

кової поруватости та товщини шарів КН. Після закінчення процесу МСХЩ готові зразки занурювали на 5 хв. у 65% розчин азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ), кілька разів промивали дистильованою водою та сушили в повітрі за кімнатної температури. Покрокове формування КН зображено на рис. 1.

Структурні дослідження шарів КН проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) MIRA3 LMN і трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) LEO912 AB Omega (рис. 2). Згідно з гравіметричними вимірами поруватість було оцінено у  $65 \pm 7\%$ . Як видно із СЕМ-зображень, товщина шарів КН становила 25 мкм. Аналіза ТЕМ-рисунок механічно відокремлених від масиву нанониток вказує на те, що вони мають шерстку губчастоподібну структуру. Діаметер нанониток становив від 50 до 250 нм, середнє значення приблизно дорівнювало 150 нм.

Композитні системи «КН + масло» одержували шляхом інкорпорування нанесеного на поверхню шару КН технічного масла МБП-12 (теплопровідність —  $0,15 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , питома теплоємність —  $1740 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ , густина —  $910 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) [17].

Для порівняння теплофізичних властивостей композитів на основі КН та ПК аналогічну процедуру інкорпорування рідини було застосовано до зразків ПК із поруватістю у  $65 \pm 2\%$ , виготовлених за допомогою електрохімічного щавлення поверхні монокристалічних (100)-орієнтованих кремнієвих пластин ( $p^+$ -тип провідности, питомий опір у  $0,01 \text{ }\Omega\cdot\text{см}$ ) товщиною  $d=500 \text{ мкм}$  у розчині концентрованої кислоти HF (49%) і чистого етанолу [13].

Ступінь заповнення пор рідиною в обох випадках досягав близько  $95 \pm 3\%$  від загального об'єму, контролювався за допомогою гравіметричної методи та залишався стабільним протягом досліджень.

Для дослідження теплопровідности зразків КН і композитів на їх основі використовували ФА ГМ-методи в класичній конфігурації. Джерелом прямокутньо модульованого світла слугувала синя світлодіода (470 нм) з вихідною оптичною потужністю  $\cong 18 \text{ мВт}$ . Модуляція світла здійснювалася за рахунок електричного переривання живлення джерела випромінення. Потік світла було рівномірно зосереджено на поверхні зразків за допомогою оптичної системи; частота його модуляції контролювалася частотоміром. ФА-відгук, який реєстрували за допомогою електретного мікрофону Panasonic WM-61A, передавався на синхронний нановольтметр Unipan 232B та порівнювався з опорним сигналом, взятим безпосередньо з генератора. Схему експериментальної установки представлено на рис. 3.

Амплітудно-частотні характеристики (АЧХ) ФА-відгуку зразків ПК, КН та композитів на їх основі реєстрували в діапазоні 20–1100 Гц (рис. 4).

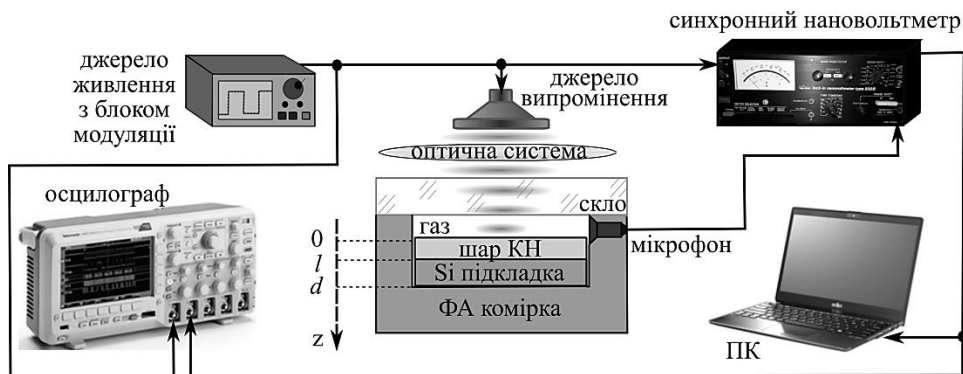


Рис. 3. Блок-схема експериментального стану для фотоакустичних досліджень.<sup>3</sup>

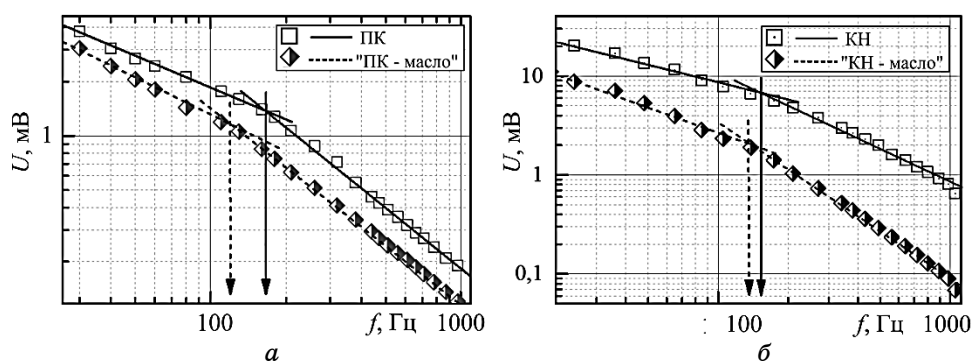


Рис. 4. АЧХ серій зразків: (а) ПК та композитів «ПК–масло»; (б) КН та композитів «КН–масло». Експериментальні результати зображено у вигляді точок, суцільними лініями позначено апроксимацію результатів для вихідних зразків ПК та КН, пунктирними лініями — композитів на їх основі.<sup>4</sup>

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для аналізу експериментальних результатів було застосовано термохвильовий підхід, згідно з яким теплові збурення, що виникають у зразку при його періодичному опроміненні світлом, можна представити у вигляді швидко згасаючих теплових хвиль. При використанні класичної ФА ГМ-комірки ці збурення спричиняють періодичний нагрів прилеглого до фронтальної поверхні зразку ізолюваного газу. Формування ФА-відгуку у такому випадку було описано у роботі Розенцвейґа і Гершо; відповідний модель має назву моделю «газового поршня» [18]. Важливою характеристикою у даному випадку є довжина теплової хвилі, яка

залежить як від теплофізичних властивостей зразків, так і від частоти модуляції джерела опромінення:

$$\lambda_T = \sqrt{D_T / (\pi f)}, \quad (1)$$

де  $\lambda_T$  — довжина теплової хвилі,  $D_T$  — довжина теплової дифузії у зразку,  $f$  — частота модуляції опромінення.

Класичною методою оцінки теплопровідності системи, що складається з двох шарів, вважають методу «критичної частоти» [15, 19]. Вона полягає в тому, що на експериментально одержаних АЧХ зразків визначають частоту  $f_c$ , за якої довжина теплової дифузії шару, що опромінюється, збігається з його розмірами ( $l$ ):

$$D_T = \pi f_c l^2, \quad D_T = \chi / c\rho, \quad (2)$$

де  $\chi$ ,  $c$ ,  $\rho$  — теплопровідність, питома теплоємність і густина зразка відповідно.

На АЧХ у подвійному логаритмічному масштабі критична частота відповідає точці зміни нахилу залежності  $U(f)$ . При опроміненні зразка із частотою, меншою за критичну, довжина теплової дифузії є більшою за товщину верхнього шару, який у такому випадку називають «термічно тонким». Тому на характер спадання залежності АЧХ зі зростанням частоти модуляції будуть також впливати теплові властивості нижнього шару. При досягненні частот, вищих за  $f_c$ , теплове збурення переважно локалізується лише у верхньому шарі, який стає «термічно товстим». При цьому кут нахилу АЧХ в даній області частот стає більшим. Як видно з рис. 4, в заданому діапазоні частот спостерігається критична частота при опроміненні як зразків ПК, так і КН, а також композитів на їх основі.

Слід відмітити, що для розрахунку теплоємності поруватого шару до та після інкорпорування його мережі рідиною, ми використовували наступні вирази [12]:

$$c\rho = \sigma_{Si}\rho_{Si}(1 - \varepsilon), \quad c_{\text{комп}}\rho_{\text{комп}} = \sigma_{Si}\rho_{Si}(1 - \varepsilon) + \sigma_m\rho_m\varepsilon\xi, \quad (4)$$

де  $c\rho$ ,  $c_{\text{комп}}\rho_{\text{комп}}$  — теплоємність вихідного та заповненого маслом поруватого шару відповідно,  $\sigma_{Si}\rho_{Si}$  — теплоємність монокристалічного кремнію,  $\sigma_m\rho_m$  — теплоємність масла,  $\varepsilon$  — поруватість,  $\xi$  — ступінь заповнення пор маслом.

Крім того, для знаходження коефіцієнта оптичного поглинання ( $\alpha$ ) в поруватому шарі ми використовували апроксимаційне співвідношення:  $\alpha = \alpha_{Si}(1 - \varepsilon)$ , де  $\alpha_{Si}$  — коефіцієнт поглинання монокристалічного кремнію. Розраховані таким чином значення теплопровідності зразків ПК, КН, а також композитних систем

**ТАБЛИЦЯ.** Значення коефіцієнтів теплопровідності кремнійових наноматеріалів і композитів на їх основі.<sup>5</sup>

Зразок	$l$ , мкм	$\varepsilon$ , %	$f_c$ , Гц	$\chi$ , Вт/(м·К)
ПК/ПК + масло	$50 \pm 3$	$65 \pm 2$	$167 \pm 0,05/120 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,02/1,44 \pm 0,03$
КН/КН + масло	$25 \pm 2$	$65 \pm 7$	$150 \pm 0,05/133 \pm 0,05$	$0,165 \pm 0,01/0,4 \pm 0,04$

на їх основі подано у табл.

Як видно з табличних значень, зразки КН, вирощені на високолегованих пластинах кремнію, мають значно нижчий коефіцієнт теплопровідності, ніж у монокристалічного кремнію. Більше того, ці значення корелюють за величиною із значеннями, одержаними для зразків ПК. Даний результат можна пояснити, аналізуючи ТЕМ-зображення нанониток, згідно з якими наявність їх губчастої морфології приводить до збільшення їхньої питомої площі поверхні та, як наслідок, додаткового фононного розсіювання [20, 21]. У випадку заповнення пор рідиною теплопровідність утворених композитних структур значно зростає, що пояснюється поліпшеним тепловим контактом між кристалітами кремнію та інкорпорованою рідиною по відношенню до його взаємодії з повітрям [13].

#### 4. ВИСНОВКИ

В даній роботі застосовано фотоакустичну методу для дослідження теплофізичних властивостей масивів кремнійових нанониток, а також композитів на їх основі. Зразки було одержано за допомогою методи МСХЩ монокристалічних високолегованих кремнійових пластин. Для обрахунку коефіцієнта теплопровідності зразків було використано методу «критичної частоти» аналізу амплітудно-частотної залежності ФА-відгуку, одержаного у ГМ-комірці з використанням фронтальної геометрії.

Одержано значне зростання теплопровідності композитних систем «КН-рідина» у порівнянні з незаповненими нанонитками (у 2,5 рази), що пояснюється поліпшенням теплового контакту внаслідок заповнення пор меншого порядку рідиною та підтверджує наявність великої питомої поверхні у високолегованих нанониток. Таким чином, запропонована нами метода діагностики є дуже гнучким інструментом для характеристикації широкого кола чутливих до умов приготування поруватих кремнійових наноструктур і композитів на їх основі.

Публікація містить результати досліджень, одержані в рамках НДР «Особливості фототермічних та фотоакустичних процесів в низькорозмірних напівпровідникових системах на основі крем-



нію» (№ державної реєстрації 0118U000242).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. Champier, *Energy Convers. Manag.*, **140**: 167 (2017).
2. *Introduction to Thermoelectricity* (Ed. H. J. Goldsmid). *Springer Series in Materials Science. Vol. 121* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2005).
3. W. C. O'Mara, R. B. Herring, and L. P. Hunt, *Handbook of Semiconductor Silicon Technology* (New Jersey: Noyes Publications: 1990).
4. Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho et al., *Thermal Conductivity: Metallic Elements and Alloys, Thermophysical Properties of Matter* (New York:IFI/Plenum: 1970).
5. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado et al., *Nature*, **451**: 163 (2008).
6. A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli et al., *Nature*, **451**: 168 (2008).
7. S. Périchon, V. Lysenko, B. Remaki et al., *J. Appl. Phys.*, **86**: 4700 (1999).
8. B. Remaki, D. Barbier, V. Lysenko et al., *Sensors and Actuators A*, **99**: 13 (2002).
9. Y. Li, F. Qian, J. Xiang et al., *Mater. Today*, **9**: 18 (2006).
10. K. Valalaki and A. G. Nassiopoulou, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 295101 (2013).
11. M. Slaman and R. Griessen, *Sol. Energy*, **83**: 982 (2009).
12. D. Andrusenko, M. Isaiev, A. Tytarenko et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **194**: 79 (2014).
13. P. Lishchuk, D. Andrusenko, M. Isaiev et al., *Int. J. Thermophys.*, **36**: 2428 (2015).
14. A. I. Tytarenko, D. A. Andrusenko, A. G. Kuzmich et al., *Tech. Phys. Lett.*, **40**: 188 (2014).
15. A. C. R. da Costa and A. F. Siqueira, *J. Appl. Phys.*, **80**: 5579 (1996).
16. H. Han, Z. Huang, and W. Lee, *Nano Today*, **9**: 271 (2014).
17. *GOST 7935–74. Masla Chasovyye Obshchego Naznacheniya. Tekhnicheskije Usloviya* [General-Purpose Horological Oils. Specifications] (1975) (in Russian).
18. A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**: 64 (1976).
19. A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (Chichester: Wiley and Sons: 1980).
20. L. Liu and X. Chen, *J. Appl. Phys.*, **107**: 033501 (2010).
21. J. P. Feser, J. S. Sadhu, B. P. Azeredo et al., *J. Appl. Phys.*, **112**: 114306 (2012).

---

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Faculty of Physics,  
64/13, Volodymyrs'ka Str.,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Schematic representation of SiNWs fabrication by MACE process.

<sup>2</sup> Fig. 2. (a) Cross-sectional SEM image of a SiNWs layer; (b) TEM image of individual SiNWs scratched-off from the monocrystalline silicon substrate.

<sup>3</sup> Fig. 3. Experimental set-up for photoacoustic signal measurements.

<sup>4</sup> Fig. 4. Amplitude frequency dependences of samples: (a) PSi and composite material 'Psi-oil'; (b) SiNWs itself and composite material 'SiNWs-oil'. The experimental results are shown by dots; continuous and dash lines present theoretical fitting of the experimental curves for clear samples (PSi, SiNWs) and composite materials, respectively.

<sup>5</sup> TABLE. Thermal conductivity of silicon nanomaterials and composite systems based on silicon.