

Velimir R. RADMILOVIĆ\*

## ATOMISTIČKI FENOMENI U ZNO-IN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOŽICAMA

**Sažetak:** Da bi se postigao sklad između proizvodnje energije i zaštite životne sredine, neophodan je potpun prelaz na obnovljive izvore energije i prestanak fosilnih goriva, čija upotreba ugrožava ekosistem naše planete. Da bi se riješio ovaj veoma težak problem, istraživanja idu u mnogim pravcima. Jedan od tih pravaca predstavljaju termoelektrični nanomaterijali, koji pokazuju sposobnost konverzije temperaturnog gradijenta u električnu struju, koji imaju potencijalnu primjenu u izradi senzora, potrošačkoj elektronici, medicinskim uređajima, itd. Termoelektrične  $M_2O_3(ZnO)_n$  nanožice, gdje M mogu da budu In, Ga, Fe..., sintetizovane su, koristeći difuzione procese u čvrstom stanju, koji omogućavaju kontrolu defekata u strukturi na atomskom nivou i stvaranje struktura superrešetki, u kojima se stvaraju kompleksne oksidne granične površine između ZnO vurticne kristalne rešetke i monoatomskih slojeva na bazi indijuma (In). Formiraju se dvije vrste defekata: ravanski, paralelni bazalnim ravnima vurticne rešetke, i cik-cak defekti paralelni piramidalnim ravnima, koji omogućavaju nezavisnu kontrolu termičkih i električnih osobina. Oba ova faktora olakšavaju postizanje značajnih vrijednosti parametra valjanosti,  $zT$ , koji se koristi za rangiranje termoelektričnih materijala i uređaja. Skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija atomske rezolucije potvrdila je prisustvo monoatomskih planarnih defekata na bazi indijuma, normalnih na [0001] pravac rasta ZnO nanožica. Ovi defekti razdvajaju vurticne  $GaZn_nO_{(n+1)^+}$  slojeve različitih debljina na nanoskali, u kojima se stvaraju uslovi za kvantnu stiješnjenost, a istovremeno služe kao prepreke za transport fonona. Nepotpune monoatomske slojeve na bazi indijuma karakteriše prisustvo ivičnih dislokacija, koje omogućavaju putanje ubrzane difuzije za velike atome indijuma. Jasno je da se ove dvije alatke kvantne i talasne mehanike, kvantna stiješnjenost i fononsko rasipanje, mogu koristiti za kontrolu termoelektričnih osobina, što bi moglo da bude ključno u razvoju sljedeće generacije nanostrukturnih materijala.

---

\* Velimir R. Radmilović, Srpska akademija nauka i umetnosti, Knez Mihailova 35, 11000, Beograd, Srbija; Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karadjijevo 4, 11120, Beograd, Srbija

## UVODNA RAZMATRANJA

Već polovinom prošlog vijeka postalo je jasno da bi nastavak korišćenja fosilnih goriva za proizvodnju energije, sa učešćem od približno 80% u energetske bilansu naše planete, mogao da dovede do pogubnih posljedica zbog emisije gasova staklene bašte u atmosferu i nepovoljnih klimatskih promjena. Da bi se izbjegle neželjene posljedice, ulaže se veliki napor da se izgrade alternativni energetske kapaciteti, koji se baziraju na obnovljivim izvorima, poput vjetroparkova, solarnih farmi, postrojenja za biomasu, geotermalnih postrojenja i slično. U isto vrijeme, preduzimaju se značajni istraživački naponi da se razviju nove i unaprijede postojeće energetske tehnologije, koje omogućavaju prikupljanje toplotne energije, bilo solarne, ili one koja se gubi u primarnoj proizvodnji, kroz razvoj novih termoelektričnih materijala, koji koriste nanostrukture, poput nanožica, nanočestica i nanokompozitnih struktura i koji posjeduju jedinstvenu osobinu da vrše konverziju temperaturnog gradijenta u električnu energiju. Tipičan primjer, na kome je radila naša istraživačka grupa, predstavljaju cink-oksidske nanožice, dopirane elementima kao što su indijum (In), galijum (Ga), željezo (Fe)... koji mogu da se na kontrolisan način uvedu u vurcitnu kristalnu strukturu i stvaraju defekte, koji igraju važnu ulogu u kontroli termičke i električne provodljivosti.

Već iz ovih nekoliko uvodnih rečenica jasno je da je ova istraživačka oblast vezana za energiju i energetske tehnologije, bilo da se radi o proizvodnji energije, ili o sakupljanju energije koja se gubi u primarnoj proizvodnji, što je ekvivalentno proizvodnji od oko 30% globalnih instaliranih kapaciteta. Nažalost, glavno ograničenje za dosadašnji skroman učinak u ovom pravcu predstavlja mala efikasnost termoelektričnih (TE) uređaja.

Pojačana zabrinutost za životnu sredinu, zbog proizvodnje energije sagorijevanjem fosilnih goriva, podstakla je interes istraživača širom svijeta, ali i agencija koje finansiraju istraživanja za unapređenje postojećih i pronalaženje novih tehnologija, čiji bi rezultat bio proizvodnja čiste energije (u popularnim tekstovima se često naziva zelena energija) iz obnovljivih izvora, ekonomski dostupne svim stanovnicima naše planete. Dok se istraživački napor ulaže u mnogim uzbudljivim pravcima za proizvodnju zelene energije, jedna od istraživačkih avenija, koja izaziva sve više pažnje naučne javnosti u posljednjih dvadesetak godina, odnosi se na termoelektrične materijale, koji omogućavaju da se sačuva dio toplote izgubljene u primarnoj proizvodnji energije, koja, kao što je već rečeno, trenutno iznosi oko 6,5 TW, a koja odgovara količini energije koju bi proizvelo 6500 nuklearnih elektrana, prosječne instalirane snage od 1000 MW.

## ATOMISTIČKI FENOMENI U TERMOELEKTRIČNIM NANOŽICAMA

Tomas Zebek (Thomas Johann Seebeck, 1770–1831) objavio je 1821. godine rezultate koji su pokazali da se u spoju raznorodnih metalnih žica, u prisustvu temperaturnog gradijenta, spontano stvara električna struja. Ovu pojavu nazvao je termomagnetnim efektom. Odnos električnog potencijala,  $V$ , i temperaturnog gradijenta,  $\Delta T$ , naziva se Zebekov koeficijent,  $S=V/\Delta T$ .

Žan Peltije (Jean Charles Athanase Peltier, 1785–1845) 1834. godine je pokazao da u prisustvu električnog potencijala, spoj odgovarajućih električnih provodnika izaziva efekat hlađenja. Odnos protoka toplote,  $Q$ , i električne struje,  $I$ , naziva se Peltijeov koeficijent,  $\Pi=Q/I$ . Vilijam Tomson, Lord Kelvin (William Thomson, Lord Kelvin, 1785–1845) 1951. godine objavio je i pokazao da su Zebekov i Peltijeov efekat isti fenomeni i formulisao koncept reverzibilnosti, odnosno da, pod određenim uslovima, termoelektrični par može da proizvodi struju ili izaziva efekat hlađenja. Kelvinov koeficijent predstavlja proizvod Zebekovog koeficijenta,  $S$ , i apsolutne temperature,  $T$ ,  $\Pi=S \cdot T$ .

Hans Ersted (Hans Christian Ørsted, 1777–1851) i Žan Furije (Jean-Baptiste Joseph Fourier, 1768–1830) zainteresovali su se za ova otkrića i poslije izvjesnog vremena objavili da ove pojave nijesu elektromagnetni, nego termoelektrični fenomeni. Ersted je prvi upotrijebio naziv termoelektrični efekat.

Interesantno je zapaziti da od otkrića termoelektričnog efekta 1821. godine, sljedećih oko 150 godina u ovoj oblasti malo se toga dešavalo, sve do sredine druge polovine XX vijeka [1, 2, 3].

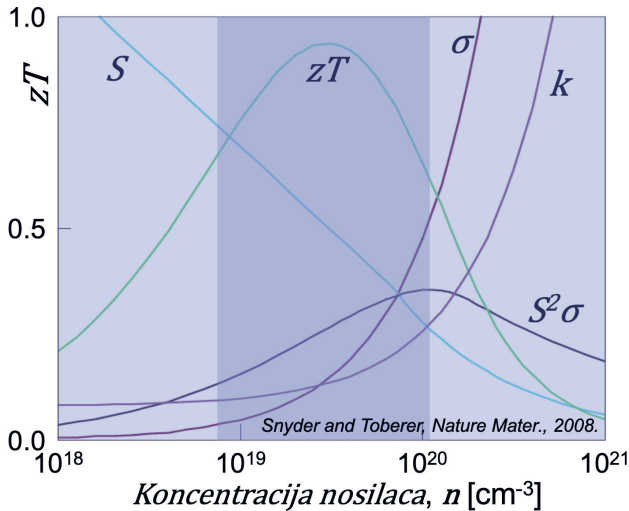
Objašnjenje zašto se čekalo toliko dugo na prodore u ovoj oblasti može da se objasni, koristeći dijagram Snajdera i Toberera [4], prikazan na Slici 1. Sa Slike 1 se zapaža da se sa povećanjem udjela dopirajućeg elementa, kojim se kontroliše električna provodljivost povećava, takođe, i termička provodljivost, a smanjuje vrijednost Zebekovog koeficijenta, što proizlazi iz formule za parametar valjanosti, čija vrijednost ukazuje na kvalitet termoelektričnog materijala:

$$zT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{k}$$

gdje je  $S^2 \cdot \sigma$  faktor snage (PF), čije povećanje ukazuje na veću sposobnost vršenja rada,  $S$  — Zebekov koeficijent,  $\sigma$  — koeficijent električne, a  $k$  — koeficijent toplotne provodljivosti. Iz ove formule lako je zaključiti da

dobar termoelektrični materijal karakteriše velika vrijednost Zebekovog koeficijenta,  $S$ , veliki koeficijent električne provodljivosti, a mala vrijednost koeficijenta termičke provodljivosti,  $k$ . Postizanje ovakvih osobina cilj je svakog istraživanja u oblasti poboljšanja postojećih i razvoja novih termoelektričnih materijala. Nažalost, ova tri parametra, kao što se to može vidjeti sa Slike 1, međusobno su nepovoljno zavisna, pa ih je samim tim teško optimizovati istovremeno.

Koeficijent toplotne provodljivosti,  $k$ , u jednačini za parametar valjanosti,  $zT$ , sastoji se iz dva člana,  $k = k_e + k_l$ , gdje  $k_e$  označava doprinos elektronske toplotne provodljivosti, a  $k_l$ : — toplotne provodljivosti rešetke.



**Slika 1.**

Međuzavisnost parametara  $S$  — Zebekovog koeficijenta,  $\sigma$  — koeficijenta električne i  $k$  — koeficijenta toplotne provodljivosti u izrazu za parametar valjanosti,  $zT$  [4]

Prema Videman–Francovom (Gustav Heinrich Wiedemann, 1826–1899; Johann Carl Rudolf Franz, 1826–1902) zakonu, doprinos elektronske toplotne provodljivosti proporcionalan je, za datu temperaturu, električnoj provodljivosti,  $\sigma$ , i Lorencovoj konstanti,  $L$ .

$$k_e = L \cdot \sigma \cdot T \quad ; \text{ za } \sigma = \mu \cdot n \cdot e \quad ; k_l = L \cdot (n \cdot e \cdot T)$$

gdje su:  $\sigma$  — koeficijent električne provodljivosti,  $L$  — Lorencov broj (Ludvig Valentin Lorenz, 1829–1891),  $\mu$  — pokretljivost nosilaca naelektrisanja (hemijski potencijal),  $n$  — koncentracija nosilaca naelektrisanja (broj valentnih elektrona u dopirajućim elementima). Lorencov broj može da se izračuna na osnovu empirijskog Videman–Francovog

zakona, koji uspostavlja odnos između koeficijenata toplotne i električne provodljivosti, gdje je  $L$  — konstanta proporcionalnosti:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = L \cdot T = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \cdot T$$

koja za većinu metala ima istu vrijednost i iznosi  $2.44 \times 10^{-8} \text{ } \mu\Omega \cdot \text{K}^2 \cdot \text{C}^2$  (odnosno,  $2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^2$ ). Kasnije se, međutim, ispostavilo da postoje odstupanja od ovog pravila, odnosno da Lorencov broj nije konstanta, već odstupa od navedene vrijednosti, posebno u poluprovodničkim materijalima [5], ali i u nekim staklastim materijalima i oksidnim strukturama. Razlog ovome je što je doprinos elektronske toplotne provodljivosti,  $\kappa_e$ , ukupnom koeficijentu provodljivosti,  $\kappa$ , manji od doprinosa toplotne provodljivosti rešetke,  $\kappa_r$ .

Kada su u pitanju poluprovodnički materijali, za doprinos toplotne provodljivosti rešetke,  $\kappa_r$ , koeficijentu toplotne provodljivosti,  $\kappa$ , odgovorni su *fononi*<sup>\*</sup>, odnosno njihov transport kroz kristalnu rešetku fonona:

$$\kappa_r = \kappa_f = \frac{1}{3} C_V \cdot v \cdot l_{MFP}$$

Za slučaj da rasipanje fonona kontroliše  $N$  različitih mehanizama (fonon-fonon, granične i slobodne površine, defekti, čestice sekundarnih faza...), srednje slobodno rastojanje  $l_{MFP}$  izračunava se na osnovu formule:

$$\frac{1}{l_{MFP}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{l_i}$$

Ukupno vrijeme relaksacije fonona,  $\tau_T$ , izračunava se prema izrazu [6]:

$$\frac{1}{\tau_T} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i}$$

---

\* Toplota se prostire kroz materijal elastičnim talasima, koji nastaju usljed usklađene kolektivne oscilacije (vibracije) atoma u kristalnoj rešetki. Slično drugim vrstama elektromagnetnog zračenja, energija ovih vibracionih talasa je kvantovana. Pojedinačni kvanti vibracione toplotne energije rešetke nazivaju se *fononi*. Izraz *fonon* koristi se često u literaturi kao sinonim za vibracione talase.

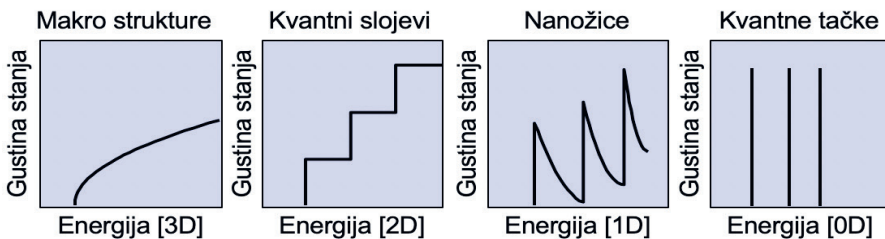
Ovdje su:  $e$  — naelektrisanje elektrona;  $n$  — koncentracija nosilaca naelektrisanja;  $\mu$  — mobilnost nosilaca naelektrisanja (hemijski potencijal);  $k_B$  — Bolcmanova konstanta;  $v$  — brzina prostiranja fonona (srednja brzina prostiranja zvuka);  $\tau$  — vrijeme relaksacije fonona (vrijeme između dva uzastopna događaja rasipanja fonona);  $l_{MFP}$  — srednje slobodno rastojanje fonona;  $C_V$  — toplotni kapacitet (specifična toplota kristalne rešetke).

U pogledu optimizacije termoelektričnih uređaja postoje dvije strategije [4, 7]:

**Prva mogućnost** odnosi se na promjenu elektronske strukture, povećanje gustine stanja u blizini Fermijevoг nivoa, korišćenjem *kvantne stiješnjivosti*, čime se može uticati na vrijednost Zebekovog koeficijenta u nanostrukturama, odnosno na vrijednost *termosnage*,  $\sigma \cdot S^2$ . Ovo može da se postigne smanjenjem jedne ili više dimenzija TEG uređaja, kao što je to shematski prikazano na Slici 2. Ukoliko je rasipanje elektrona nezavisno od energije ( $\mu E = \mu$ ), tada je električna provodljivost direktno proporcionalna *gustini stanja* (engleski naziv: *density of states*, DOS). Mot–Džonsova jednačina omogućava nam da izračunamo Zebekov koeficijent (ona važi samo za metale i visokodegenerisane poluprovodnike) [7, 8]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3e\hbar^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}}$$

gdje je  $\hbar$  — Plankova ( $6,63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ), a  $k_B$  — Bolcmanova konstanta ( $1,38 \times 10^{-23} \text{J/atom}\cdot\text{K}$ ;  $8,62 \times 10^{-5} \text{eV/atom}\cdot\text{K}$ ),  $e$  — naelektrisanje elektrona ( $1,6 \times 10^{-19} \text{C}$ ),  $m^*$  — efektivna masa nosilaca naelektrisanja,  $n$  — koncentracija nosilaca naelektrisanja.



Slika 2. Shematski prikaz promjene gustine stanja u funkciji energije, za 3D, 2D, 1D i 0D strukture [7]

Oдавде slijedi da će povećanje Zebekovog koeficijenta uticati na povećanje termosnage povećanjem nagiba *gustini stanja* na Fermijevom nivou,  $E_F$ , kroz povećanje *efektivne mase* nosioca naelektrisanja jer su sve ostale veličine konstante, odnosno [5]:

$$S \sim \left( \frac{\partial [DOS(E)]}{\partial E} \right)_{E=E_F}; \quad DOS(E)dE = \frac{4\pi\sqrt{(2m^*)^3 - E}}{h^3} dE$$

Povećanje termosnage, odnosno efektivne mase,  $m^*$ , uticaće na povećanje parametra valjanosti,  $ZT$ , a samim tim na poboljšanje efikasnosti termoelektričnog materijala i uređaja.

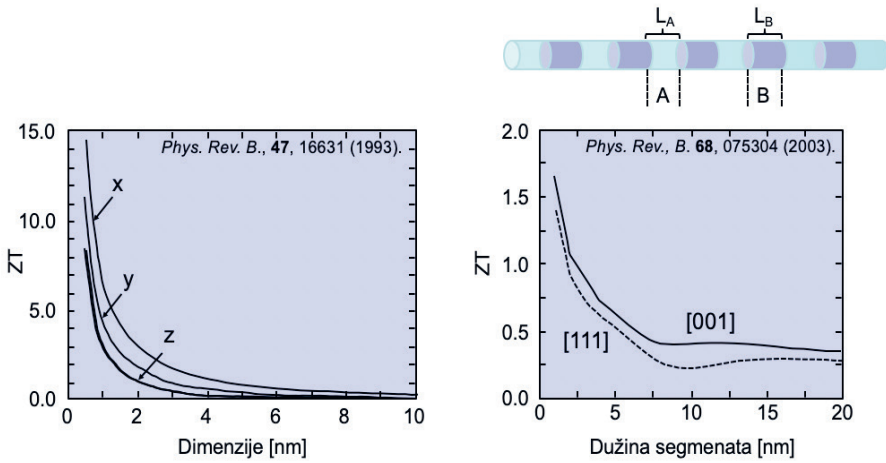
S obzirom da se pri tome ne mijenja koeficijent toplotne provodljivosti, može da se zaključi da će smanjenje dimenzija termoelektričnog uređaja kao krajnji rezultat imati povećanje *parametra valjanosti*,  $ZT$ . Ovo je prvi put pretpostavljeno na osnovu rezultata modeliranja i simulacije ovih fenomena u grupi M. Dresselhaus (Mildred S. Dresselhaus) na Masačusetskom institutu za tehnologiju, kao što je to prikazano na Slici 3 (lijevo) [8], a zatim eksperimentalno potvrđeni u brojnim sistemima: kvantnim tačkama, superešetkama, tankim filmovima i nanokompozitnim strukturama.

**Druga mogućnost** je povećanje broja različitih strukturnih elemenata (defekata), kao što su: greške u redosljedu pakovanja gusto složenih atomskih ravni, dvojnici, granice inverznih domena, rastvoreni atomi, dislokacije, uključci, granice i slobodne granične površine, čestice sekundarnih faza, itd. Prisustvo ovih defekata može veoma značajno da utiče na rasipanje fonona, a u konačnom na povećanje parametra valjanosti\*. Rezultat jedne takve teorijske analize uticaja dužine segmenata u superstrukturi nanožica na parametar valjanosti,  $ZT$ , prikazan je na Slici 3 (desno). Rasipanje visokoenergetskih fonona, talasne dužine istog reda veličine kao defekti u kristalnoj rešetki, posebno onih koji uzrokuju lokalni gubitak translacione simetrije, može da se koristi kao dodatna „kvantna alatka” ili „alatka talasne mehanike” u optimizaciji osobina *TEG* uređaja, kojim se smanjuje toplotna provodljivost, dok ostala dva parametra, Zebekov koeficijent i električna provodljivost ostaju nepromijenjeni.

---

\* U našoj literaturi često se za  $ZT$  pogrešno koristi termin „parametar pouzdanosti”. Valjanost nekog uređaja predstavlja granicu do koje pokazuje ono što se očekuje da proizvede. Pouzdanost se odnosi na konzistentnost proizvedenih rezultata.





Slika 3. Promjena vrijednosti *parametra valjanosti*,  $ZT$ , u funkciji dimenzija *TEG* uređaja (lijevo) [12] i dužine PbS i PbSe segmenata nanokompozitne strukture nanožice debljine 10 nm, za [001] i [111] kristalografske pravce kubne  $Fm\bar{3}m$  kristalne superrešetke (desno) [8, 9]

Kada je u pitanju korišćenje nanokompozitnih struktura u kontroli rasipanja fonona, važno je imati na umu da fononski spektar odgovoran za prenos toplote karakteriše prisustvo različitih talasnih dužina, od nekoliko nanometra do nekoliko mikrona. Za rasipanje fonona poželjno je da strukturni konstituenti ne budu, po veličini i međusobnom rastojanju, na istoj skali, jer se tim obezbeđuje da centri za rasipanje budu efektivni u blokiranju prostiranja fonona različitih talasnih dužina. Pri tome ne bi trebalo da se utiče na srednje slobodno rastojanje za kretanje elektrona.

Interesantno je pomenuti da su promjena elektronske strukture usljed kvantne stiješnjeosti [8, 9] i pojačano rasipanje fonona [10, 11] već bili pojedinačno korišćeni u optimizaciji parametra pouzdanosti [12, 13, 14, 15], ali nijesu bili implementirani istovremeno u nekom nanostrukturnom termoelektričnom materijalu.

Naša ideja je bila da implementiramo oba koncepta, odnosno da upotrijebimo obje *kvantne alatke*, *kvantnu stiješnjeost*, za povećanje gustine stanja u blizini Fermijevog energetskog nivoa da bi mogli da povećamo *faktor snage*, i da kontrolisano unesemo *prepreke fononskom transportu u obliku monoatomske granice površina na bazi indijum-oksida*, i tako značajno smanjili dopinos rešetke toplotnoj provodljivosti. Na taj način je bilo za očekivati značajno povećanje vrijednosti parametra valjanosti,  $ZT$ , a na taj način i povećanje efikasnosti konverzije, odnosno koeficijenta iskorišćenja,  $\eta$ , toplotnog gradijenta u električnu struju; time bi termoelektrični generatori (TEG) mogli da postanu konkurentni drugim toplotnim mašinama.



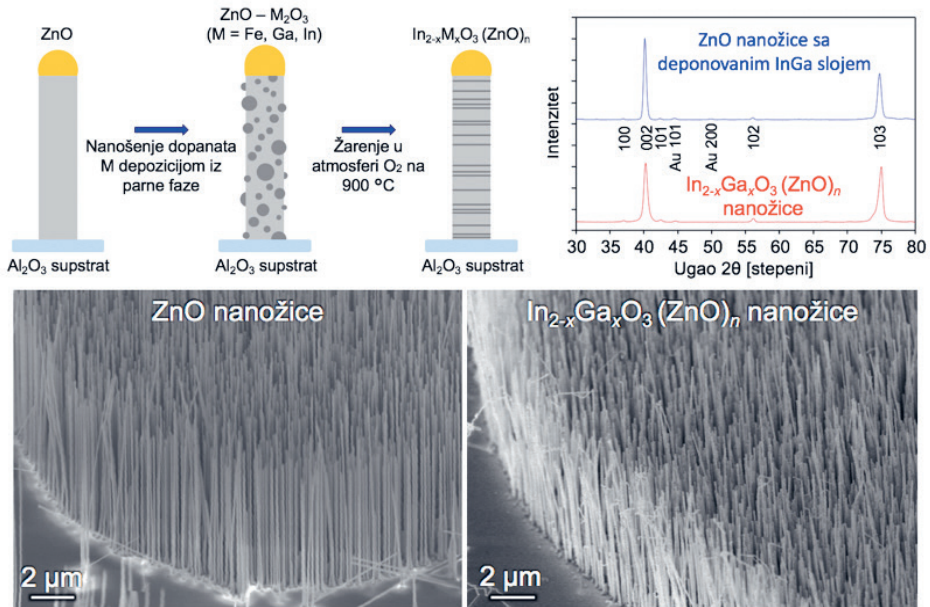
Kao model sistem za ispitivanje termoelektričnih fenomena u funkciji Zebekovog koeficijenta, električne i toplotne provodljivosti, odabrane su ZnO nanožice, dopirane, pojedinačno ili u kombinaciji elemenata, indijumom, galijumom i željezom. ZnO pripada II–VI grupi poluprovodničkih materijala sa energijskim procijepom od 3,4 eV, koji može da ima potencijalno široku primjenu u elektronici i optoelektronici [16]. Dopiranje ZnO nanožica prečnika oko 100 nm, recimo, implantiranjem galijuma (Ga), smanjuje toplotnu provodljivost za red veličine, sa  $12,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  na  $1,22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , zahvaljujući rasipanju fonona na atomima galijuma, a povećava električnu provodljivost, zahvaljujući tome što Ga kao dopant povećava broj doniranih elektrona za red veličine, sa  $1,01 \times 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  na  $1,46 \times 10^4 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  [17].

Električna mjerenja vršena su na individualnim ZnO nanožicama dopiranim sa In/Ga sa odnosom naparenih slojeva 5/5 nm (5 nm In i 5 nm Ga), koje su nanešene na silicijumske čipove sa oksidnim slojem na površini, debljine 200 nm. Toplotni transport je mjeran uobičajenim metodama opisanim u literaturi [18].

Koristeći trostepeno procesiranje ZnO nanožica, difuzijom u čvrstom stanju, razvijena je nova metoda koja omogućava sintezu  $\text{M}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$  legiranih nanostrukture sa mogućnošću kontrole sastava, strukture i električnih/elektronskih osobina, koje mogu da budu od interesa za elektronsku i optoelektronsku primjenu.

Na Slici 4 prikazan je shematski proces sinteze, po završetku rasta polaznih ZnO nanožica, a koji uključuje dopiranje i stvaranje politajpoidne nanostrukture, skenirajuće elektronske mikrofotografije ZnO i 40/40 nm In/Ga metala (M)  $\text{M}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$  nanožica, kao i XRD difraktogrami ovih struktura dobijeni korišćenjem Cu-K $\alpha$  zračenja.

Analizom SEM mikrofotografija zapaža se da je morfologija nanožica očuvana poslije procesa dopiranja i žarenja na 900°C, odnosno legiranja sa kombinacijom metala In/Ga, što ukazuje na potencijal ove metode za integraciju. Jaka (002) linija na XRD difraktogramu ukazuje da nanožice zadržavaju istu orijentaciju, odnosno vertikalnost uspostavljenu u toku rasta čistih ZnO nanožica. Važno je, takođe, uočiti da na difraktogramu nijesu prisutni pikovi koji pripadaju In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. U 40/40 nanožici IGZO uočeni su pikovi za koje smo, mjerenjem međuravanskih rastojanja, odnosno parametara rešetke, ustanovili da iznose 8,6 Å i 11,2 Å. Ove vrijednosti su u vrlo dobroj saglasnosti sa proračunatim konstantama rešetke za  $\text{M}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$  nanožice sa vrijednostima indeksa  $n = 1$  i  $n = 2$ . Prisustvo In, Ga i Zn potvrđeno je energo-disperzionom (EDS) mikrohe-mijskom analizom.



Slika 4. Shematski prikaz procesa sinteze, po završetku rasta polaznih ZnO nanožica, koji pokazuje dopiranje i stvaranje politajpoidne nanostrukture, skenirajuće elektronske mikrofotografije (SEM) ZnO nanožica, prije i poslije dopiranja sa 40/40 nm In/Ga metala (M),  $M_2O_3(ZnO)_n$  nanožica, kao i XRD difraktogramе ovih struktura, dobijene Cu- $K_\alpha$  zračenjem [19]

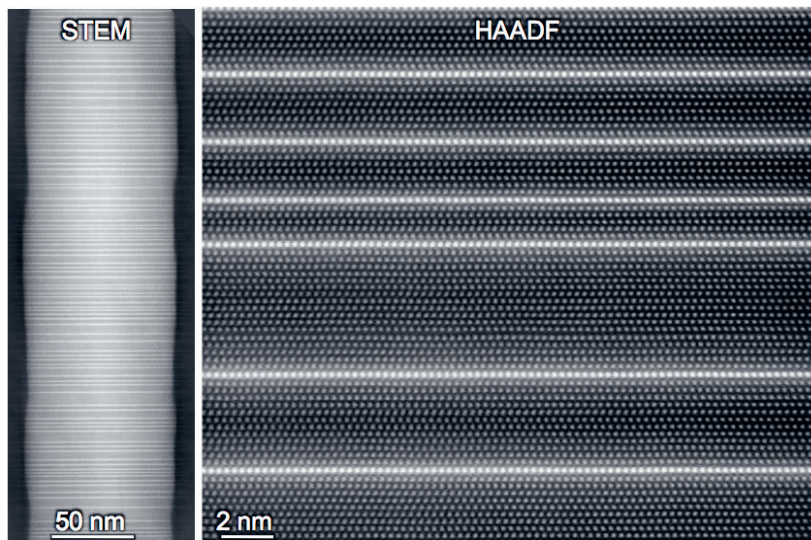
Za visokorezolucionu analizu atomske strukture korišćena je skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija Z-kontrasta (kontrast atomskog broja; kada se za formiranje slike koriste elektroni rasuti pri velikim uglovima, preko 50 miliradijana; ova metoda se naziva HAADF (skraćena engleskih riječi: High Angle Annular Dark Field)), na TEAM mikroskopu pri radnom naponu od 300 kV, sa dvostruko korigovanom sfernom aberacijom (CS), i sa atomskom rezolucijom do nivoa od oko 50 pikometara.

Na Slici 5 prikazane su Z-kontrast transmisione elektronske mikrofotografije, pri malom povećanju (lijeva) i slika atomske rezolucije (desna) nanožice 10/10 IGZO. S obzirom da je intenzitet na Z-kontrast slikama proporcionalan kvadratu atomskog broja:

$$I = A \cdot Z^\beta$$

gdje  $\beta$  — obično ima vrijednosti između 1,2 i 2,  $A$  je konstanta, a  $Z$  — atomski broj hemijskog elementa. S obzirom da se u ZnO slabovima jasno vide atomske kolone Zn, to njihov intenzitet može da posluži kao interna

kalibracija za precizno određivanje koeficijenta  $\beta$ , pa je lako utvrditi da su svijetle monoatomske ravni sastavljene od atoma indijuma. Atome kiseonika nije moguće vidjeti istovremeno sa atomima cinka i indijuma zbog male vrijednosti atomskog broja kiseonika, u odnosu na atomske brojeve cinka i indijuma.



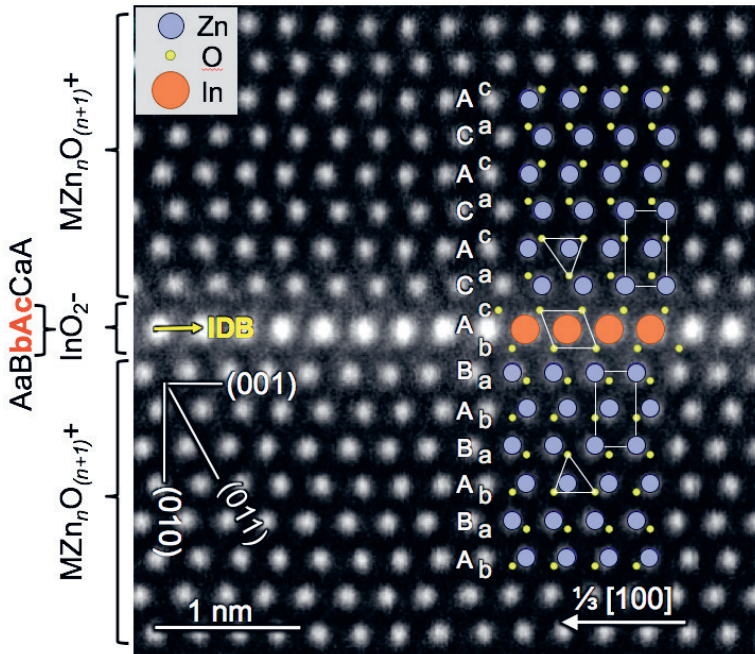
Slika 5. Z-kontrast skenirajuće transmisionne elektronske mikrofotografije (kvantne mape) ispitivane strukture nanožice 10/10 IGZO, u blizini [100]ZnO, pri malom povećanju (lijeva) i slika atomske rezolucije (desna) [19]

Visoko rezoluciona STEM (HAADF) slika jasno pokazuje da je In (svijetle tačke na Slici 5 — desno) prisutan u obliku monoatomskih slojeva, na međusobno različitom rastojanju, odnosno koji razdvajaju vurticne slabove različite debljine. Kristalografski i strukturni detalji dati su na Slici 6. Granica inverznih domena formira se tako što se jedan slab ZnO pomjera u odnosu na susjedni slab ZnO, za  $\frac{1}{3}$  duž pravca [100] vurticne kristalne rešetke, pa se umjesto redosljeda slaganja baznih ravni AaBbAaBbA..., dobija sekvenca sa greškom u redosljedu: AaBbAcCaA, što za rezultat ima formiranje granice inverznih domena (IDB je skraćenica engleskih riječi: Inversion Domain Boundary).

U svim ispitivanim uzorcima samo su prisutne monoatomske ravni indijuma. U suštini, kao što je već rečeno, ove monoatomske ravni, formiraju se na (002) ravnima vurticne rešetke, poprečno na pravac rasta nanožica, a sastoje se od oktaedarski koordinisanih InO<sub>2</sub> molekula (ili opštije MO<sub>2</sub>, gdje M može da bude Al, In, Ga, Fe...), za koje su proračuni na bazi

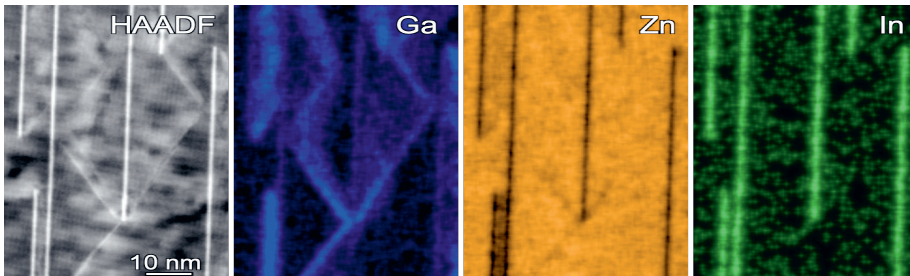


prvog principa pokazali da predstavljaju najstabilniju konfiguraciju indijuma u ZnO vurcitrnoj kristalnoj superrešetki [20].



Slika 6. Eksperimentalna Z-kontrast slika atomske rezolucije na kojoj se vide kristalografski i strukturni detalji IGZO nanožica; IDB označava granicu inverznih domena

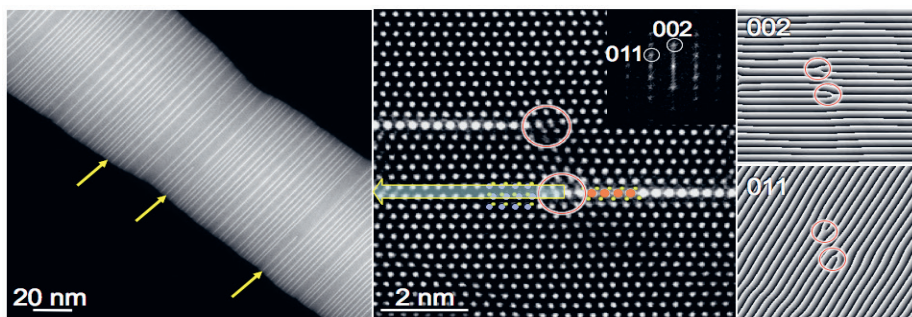
Energodosperziono spektroskopsko (EDS) mapiranje K linijama pokazalo je da galijum nije prisutan u monoatomskim slojevima, već samo indijum. Galijum je, u principu, prisutan u slabovima između monoslojeva na bazi indijuma i u cik-cak defektima, kao što se to može vidjeti na Slici 7.



Slika 7. HAADF slika i EDS mape elemenata prisutnih u nanožicama 10/10 IGZO.

Interesantno je pomenuti, da je galijum predominantno raspoređen između monoatomskih slojeva na bazi indijuma, ili u cik-cak defektima, što se jasno vidi na EDS mapi galijuma.

Formiranje monoatomske ravnine indijuma na bazi indijuma u vurtitnoj kristalnoj rešetki nije bilo moguće objasniti samo mehanizmom zapremne difuzije indijuma kroz rešetku ZnO. Razlog tome je bio što maksimalno rastojanje između bazalnih vurtitnih ravnina iznosi 266 pikometara, dok je prečnik atoma indijuma oko 346 pikometara. Analiza velikog broja Z-contrast mikrofotografija omogućila nam je da ustanovimo da neke monoatomske ravnine koje sadrže indijum, ne prostiru se po cijelom poprečnom presjeku nanožica (označene žutim strelicama). Ispostavilo se da taj fenomen sadrži ključ za razumijevanje nukleacije i širenja monoatomske ravnine indijuma po presjeku nanožica, kao što je to prikazano na Slici 8.

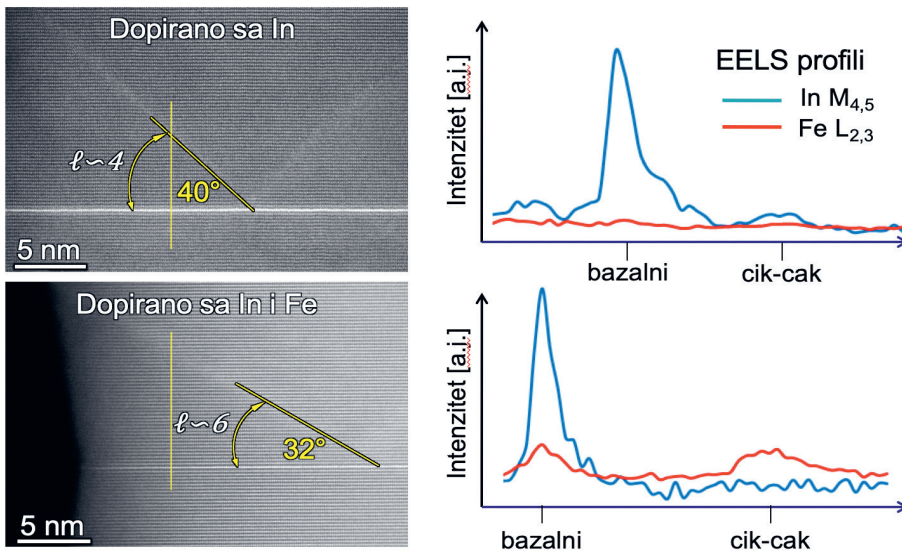


Slika 8. Na Z-contrast mikrofotografiji male rezolucije (lijevo) žutim strelicama označeni su monoatomske ravnine indijuma, koji nisu prošireni po cijelom poprečnom presjeku nanožice. U sredini je Z-contrast mikrofotografija atomske rezolucije, koja pokazuje raspored atoma indijuma i cinka na frontu rasta monoatomske ravnine indijuma; Moare slike na desnoj strani, napravljene geometrijskom faznom analizom Z-contrast slike atomske rezolucije, koristeći refleksije 002 i 011; krugovi označavaju područja u kojima se nalaze jezgra ivičnih dislokacija [19]

Parcijalno proširene monoatomske ravnine indijuma (označene žutim strelicama) pokazale su da se na difuzionom frontu formira jezgro ivične dislokacije, za koje je mjerenjem ustanovljeno da ima prečnik oko 500 pikometara. Ovako veliki prostor jezgra ivične dislokacije dovoljan je za nesmetanu difuziju indijumovih atoma, njihovu ugradnju u vurtitnu rešetku, i formiranje monoatomske ravnine paralelnih (002) ravnina, poprečno na osu nanožica. Moare slike (Slika 8 (desno), napravljene sa 002 i 011 refleksijama vurtita) također jasno pokazuju prisustvo ekstraravnine, kao osnovnih pokazatelja prisustva ivičnih dislokacija u strukturi nanožica. Rast monoatomske ravnine na bazi indijuma i širenje kroz poprečni presjek nanožica sa vurtitnom rešetkom ZnO, bilans mase i električna neutralnost sistema zahtijevaju da dva monoatomska sloja cinka

i jedan sloj kiseonika difunduju na površinu, što za posljedicu ima modulaciju prečnika nanožica.

Ugao pod kojim se formiraju cik-cak defekti zavisi od vrste i kombinacije metala kojim se dopiraju ZnO nanožice. Što je prečnik dopirajućeg atoma veći to je veći ugao pod kojim se formira cik-cak defekat. Eksperimentalno je ustanovljeno (Slika 9) da u slučaju dopiranja samo sa indijumom cik-cak greške se formiraju pod uglom od približno  $40^\circ$  u odnosu na bazalnu ravan ZnO vurcitne kristalne rešetke. Ukoliko se nanožice dopiraju sa željezom i indijumom, tada se cik-cak greške formiraju pod uglom od približno  $32^\circ$  u odnosu na bazalnu ravan ZnO. Proračuni na bazi teorije funkcionalnih gustina (Slika 10) potvrdili su da ugao pod kojim se formiraju cik-cak defekti direktno zavisi od kombinacije elemenata kojima se vrši dopiranje ZnO nanožica. Proračun je pokazao da je u slučaju dopiranja sa indijumom, ugao cik-cak grešaka iznosi oko  $39^\circ$ , dok pri dopiranju sa indijumom i željezom, ugao je oko  $32^\circ$ , što je u prilično dobroj saglasnosti sa eksperimentalno izmjerenim vrijednostima [21].



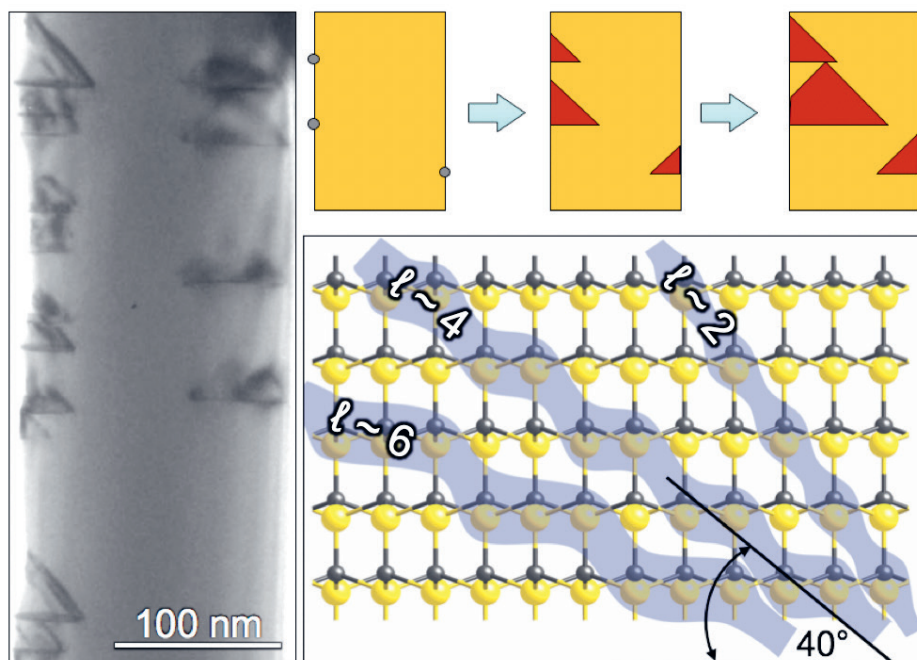
Slika 9. Mikrohemijska spektroskopska analiza na bazi izgubljene energije upadnih elektrona (EELS), raspodjele dopirajućih elementa u ZnO nanožicama dopiranim indijumom (lijevo) ili indijumom i željezom (desno); žute vertikalne linije označavaju rastojanje duž kojih je pravljena EELS analiza [21]

Eksperimentalni rezultati prikazani na Slici 9 pokazuju da ugao pod kojim se stvaraju cik-cak defekti zavisi od veličine dopirajućih atoma. Pored ravanskih grešaka, monoatomskih uključaka na bazi indijuma, u ovim



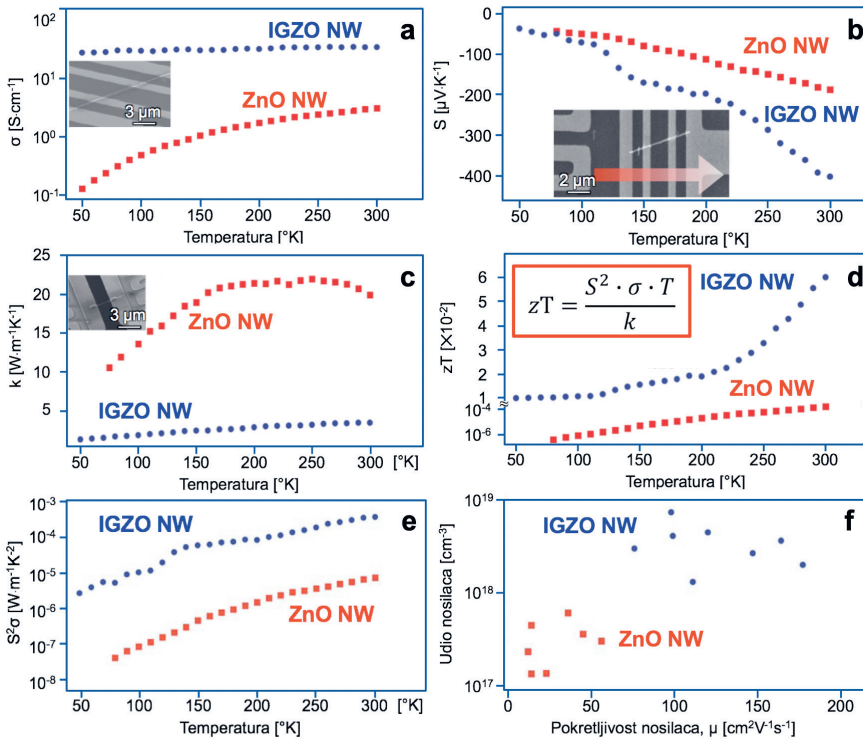
strukturama je zapaženo formiranje cik-cak grešaka. Vrijednosti  $\ell \sim 4$  i  $\ell \sim 6$  na Slici 9 predstavljaju treći Millerov indeks u oznakama  $\langle uv\ell w \rangle$ , koje definišu nagib u odnosu na bazalnu ravan i pravac prostiranja cik-cak defekata.

Eksperimentalni rezultati i proračuni na bazi teorije funkcionalnih gustina (Slike 10) potvrđuju da formiranje ravanskih MO<sub>2</sub> defekata, koji predstavljaju granicu inverznih domena (IDB), istovremeno mora da bude praćeno formiranjem prateće granice inverznog domena, koji čini cik-cak sloj, koji ispravlja prvu IDB na bazalnoj ravni ZnO. Ispitivanjem formiranja ravanskih i cik-cak grešaka u ZnO nanožicama, u ranoj fazi žarenja uzoraka na 900°C, može da se zaključi da se ove greške formiraju istovremeno. Mehanizam nastanka i njihovo širenje kroz poprečni presjek nanožice sastoji se od ugradnje atoma legirajućih elemenata u površinu nanožice (shematski prikazano na Slici 10, desno, gore), formiranja jezgara ivičnih dislokacija i pojačane difuzije duž dislokacionih linija do ispunjavanja cjelokupnog poprečnog presjeka monoatomskim slojevima na bazi indijuma. Ustanovljeno je da se u cik-cak defekte ugrađuju oba legirajuća elementa, indijum i željezo.



**Slika 10.** Transmisiona elektronska mikrofotografija svijetlog polja IGZO nanožice na početku procesa žarenja (lijevo); shematski prikaz ugradnje dopirajućih atoma u površinu nanožice i stvaranja istovremeno ravanskih i cik-cak defekata (desno, gore); rezultati proračuna na bazi teorije funkcionalnih gustina (desno, donja slika) [21]





Slika 11. Mjerenje električnih osobina pojedinačnih nanožica: (a) električna provodljivost,  $\sigma$ , u funkciji temperature za ZnO (crvene tačke) i IGZO nanožica (plave tačke); (b) Zebekov koeficijent,  $S$ , za iste nanožice ispitivane pod (a); umetak na slici prikazuje SEM mikrofotografiju individualne nanožice u MEMS uređaju mjerenjem u 4 tačke; (c) toplotna provodljivost,  $k$ ; (d) parametar valjanosti,  $zT$ ; (e) faktor snage,  $\sigma \cdot S^2$ , u funkciji temperature za ZnO i IGZO nanožice; (f) odnos pokretljivosti nosilaca,  $\mu$ , i njihove koncentracije [19]

Električna mjerenja (Slika 11), kao što je već ranije rečeno, vršena su na pojedinačnim ZnO i IGZO nanožicama, korišćenjem odgovarajućih MEMS ili uređaja konstruisanih u našoj laboratoriji. Sa Slike 11a se zapaža povećanje električne provodljivosti u IGZO, u odnosu na ZnO nanožice, koja je razumljiva jer se radi o blago dopiranom poluprovodničkom materijalu. Potpuno je jasno da prisustvo  $\text{InO}_2$ , ili generalno  $\text{MO}_2$ -uključaka modifikuje oboje, termičku i električnu provodljivost politajpoidnih IGZO nanožica.

Nije neobično da ZnO demonstrira relativno veliku intrinzičnu električnu provodljivost, zahvaljujući stvaranju atomskih praznina kiseonika, koje imaju ulogu donora, pa mali dodaci dopirajućih elemenata, poput In, Ga, ili Al, uspješno povećavaju električnu provodljivost [22].

Kada se In i Ga ugrađuju u mjestima sa trigonalnom bipiramidalnom koordinacijom time obezbjeđuju elektroneutralnost sistema. Tako ugrađeni atomi In i Ga smanjuju broj nosilaca naelektrisanja. Pored toga, MO<sub>2</sub>-uključci mogu da budu barijera za difuziju kiseonika, što može da vodi smanjenju provodljivosti zbog otežanog stvaranja atomskih praznina kiseonika [23].

Parametar valjanosti,  $zT$ , izračunat na osnovu mjerenja termoelektričnih parametara, Zebekovog koeficijenta, električne i toplotne provodljivosti, pokazuje povećanje do 2,5 reda veličine u IGZO u odnosu na nedopirane ZnO nanožice (Slika 15d).

Važno je pomenuti da procesiranjem, kojim se stvara politipoidna struktura ZnO nanožica, koje se zasniva na difuziji indijuma, galijuma i cinka kroz vurcitu kristalnu rešetku, možemo da kontrolišemo gustinu raspodjele monoatomskih ravni na bazi indijuma, odnosno gustinu raspodjele MO<sub>2</sub>-uključaka.

## ZAKLJUČCI

Na bazi eksperimentalnih rezultata sinteze i karakterizacije oksidnih termoelektričnih nanožica i proračuna na bazi prvog principa, možemo da zaključimo da je razvijena nova metoda sinteze nanostrukture tipa In<sub>x</sub>M<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>n</sub>, (M = In, Ga, Fe...). Obezbijedena je istovremena kontrola strukture i sastava, a time i mogućnost smanjenja termičke provodljivosti, povećanje električne provodljivosti i Zebekovog koeficijenta, odnosno faktora snage, što je dovelo do drastičnog povećanja parametra valjanosti,  $zT$ .

Ispitivanja su pokazala da je ovakve efekte moguće postići, koristeći alatke kvantne i talasne mehanike, koje su imale za cilj:

— Povećanje gustine stanja u blizini Fermijevog energetskog nivoa, čime se povećava vrijednost Zebekovog koeficijenta, a time i vrijednost faktora snage.

— Kontrolu kretanja fonona duž ZnO nanožica projektovanjem i kontrolom strukture defekata, čime se smanjuje toplotna provodnost rešetke, što vodi daljem povećanju parametra valjanosti,  $zT$ . Ukupno povećanje  $zT$  u In<sub>x</sub>M<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>n</sub> nanožicama iznosilo je za preko 2,5 redova veličine u odnosu na čiste ZnO nanožice.

— Zahvaljujući prisustvu InO<sub>2</sub>-uključaka, istovremeno je moguće primijeniti obje alatke kvantne i talasne mehanike, stvaranje inverznih domena, dimenzija koje omogućavaju pojavu kvantne stiješnjosti, i kontrolu rasipanja fonona unošenjem odgovarajuće vrste i gustine

monoatomskih defekata na bazi indijuma, što može da doprinese povećavanju parametra valjanosti,  $zT$ .

Razumijevanje fenomena i bolja kontrola strukture na atomskom nivou može da predstavlja ključni faktor u razvoju nove generacije termoelektričnih materijala, čime bi se doprinijelo da ovi zeleni izvori energije postanu konkurentniji toplotnim mašinama u kojima se vrši konverzija hemijske energije sagorijevanjem fosilnih goriva.

## ZAHVALNICA

Autor ovog priloga želi da zahvali Srpskoj akademiji nauka i umetnosti za višegodišnje kontinuirano finansiranje istraživačkih aktivnosti u okviru projekta Fonda za nauku SANU broj F-141. Posebno zahvaljujem kolegi profesoru P. Jangu sa Univerziteta Kalifornije u Berkliju i njegovim studentima — doktorandima M. Muru, M. Fardi, Š. Endrjusu i A. Goldštajn, za dugogodišnju saradnju. Najveći dio rezultata ispitivanja atomske strukture termoelektričnih nanožica na bazi ZnO, prikazanih u ovom radu, realizovan je u Nacionalnom centru za elektronsku mikroskopiju Molekularne livnice, Lorens Berkli nacionalne laboratorije, u okviru projekta broj DE-AC02-05CH11231, koji je finansiralo Ministarstvo za energiju američke vlade, ali je dio rezultata dobijen u laboratorijama profesora E. Spikera na Erlangen univerzitetu i profesora G. Kotlajtnera na Tehničkom univerzitetu u Gracu, na čemu im najsrdačnije zahvaljujem.

## LITERATURA

- [1] D. M. Ronje, ed, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, CRS Press; Boca Raton, FL, 2006.
- [2] L. E. Bell, „Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems”, *Science*, 321 (2008), 1457–1461.
- [3] C. B. Vining, „An inconvenient truth about thermoelectrics”, *Nature Materials*, 8 (2009), 83–85.
- [4] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer, „Complex thermoelectric materials”, *Nature Materials*, 7 (2008), 105–114.
- [5] H. Julian Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Second Edition; Springer Series in Materials Science, Springer, 2016.
- [6] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, „A comprehensive review of ZnO materials and devices”. *Journal of Applied Physics*, 98 (2005), 041301.

- [7] J. R. Szczech, JM. Higgins, S. Jin, „Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials”, *J. Mater. Chem*, 21 (2011), 4037–4055.
- [8] L. D. Hicks, M. S. Dresselhouse, „Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor” *Phys. Rev. B*, 47 (1993), 16631(R).
- [9] Y-M. Lin, M. S. Dresselhaus, „Thermoelectric properties of superlattice nanowires”, *Phys. Rev. B*, 68 (2003), 075304.
- [10] J. H. Lee, G. A. Galli, J. C. Grossman, „Nanoporous Si as an efficient thermoelectric material”, *Nano Letters*, 8 (2008), 3750–3754.
- [11] D. Donadio, G. Galli, „Atomistic simulations of heat transport in silicon nanowires”, *Phys. Rev. Lett*, 102 (2009), 195901.
- [12] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, „Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices”, *Science*, 297 (2002), 2229–2232.
- [13] B. Poudel, et al., „High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys”, *Science*, 320 (2008), 634–638.
- [14] J. P. Heremans, et al., „Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states”, *Science*, 321 (2008), 554–557.
- [15] Boukai, A. I. et al., „Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials”, *Nature* 451, (2008), 168–171.
- [16] Z. X. Huang, Z. A. Tang, J. Yu, S. Bai, „Thermal conductivity of nanoscale polycrystalline ZnO thin films”, *Physica B*, 406 (2011), 818–823.
- [17] M. Xia, Z. Cheng, J. Han, M. Zheng, C-H. Sow, J. T. L. Thong, S. Zhang, B. Li, „Gallium ion implantation greatly reduces thermal conductivity and enhances electronic one of ZnO nanowires”, *AIP Advances*, 4 (2014), 057128.
- [18] L. Shi, et al., „Measuring thermal and thermoelectric properties of onedimensional nanostructures using a microfabricated device”, *J. Heat Transfer*, 125 (2003), 881–888.
- [19] S. C. Andrews, M. A. Fardy, M. C. Moore, S. Aloni, M. Zhang, V. Radmilovic, and P. Yang, „Atomic-level control of the thermoelectric properties in polytypoid nanowires”, *Chemical Science*, 2 (2011), 706–714.
- [20] J. L. F. Da Silva, Y. F. Yan and S. H. Wei, „Rules of structure formation for the homologous InMO<sub>3</sub>(ZnO) n compounds”, *Phys. Rev. Lett*, 100 (2008), 255501.
- [21] A. P. Goldstein, S. C. Andrews, R. F. Berger, V. R. Radmilovic, J. B. Neaton, and P. Yang, „Zigzag Inversion Domain Boundaries in Indium Zinc Oxide-Based Nanowires: Structure and Formation”, *ACS Nano*, 7 (2013), 10747–10751.
- [22] G.-D. Yuan, et al, „Tunable n-type conductivity and transport properties of Gapped ZnO nanowire arrays”, *Adv. Mater*, 20 (2008), 168–173.
- [23] K. Nomura, et al., „Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor”, *Science*, 300 (2003), 1269–1272.

Velimir R. RADMILOVIĆ

## ATOMISTIC PHENOMENA IN ZNO-IN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOWIRES

### *Summary*

To reach a proper balance between energy production and environmental protection, it is necessary to have a full transition to renewable energy sources and eliminating the use of fossil fuels which negatively affect the ecosystem of our planet. In order to solve this very difficult task, research has been taking variety of different avenues. One of such avenues is the field of thermoelectric nanomaterials, which demonstrate the conversion of the temperature gradient into electric current, with potential applications in sensors, consumer electronics, medical devices, etc. Thermoelectric  $M_2O_3(ZnO)_n$  nanowires, where M could be In, Ga, Fe, synthesized using solid-state diffusion, enabled us to control their defect structure at atomic level and to create an aperiodic superlattice structure, in which complex oxide interfaces are formed between ZnO wurtzite crystal structure and monoatomic indium (In) containing defect layers. Two kinds of defects: planar, parallel to basal wurtzite planes and zigzag, parallel to pyramidal planes, facilitate decoupling of electrical and thermal properties. Both of these factors facilitate achieving a high figure of merit,  $zT$ , used to rank thermoelectric materials and devices. Atomic resolution scanning transmission electron microscopy of these nanowires confirmed the presence of In containing planar defects perpendicular to the [0001] direction. These defects separate wurtzite  $GaZn_nO_{(n+1)}$  slabs of various thicknesses at nanoscale enabling quantum confinement effect to take place and act as obstacles for phonon propagation. Incomplete In monoatomic layers are associated with edge dislocations, providing fast diffusion paths for large indium atoms. It is apparent that these two quantum and wave mechanics tools, quantum confinement and phonon scattering, can be used for better control of thermoelectric properties, which could be the key in developing next-generation nanostructured materials.