УДК 546.87/86'24:54-165

Кахраманов К.Ш., Алескеров Ф.К., Кахраманов С.Ш., Насибова С.А.

Науково – виробниче об'єднання «Селен», просп. Г. Джавида 29А, Баку,
Азербайджан, AZ 1118, НАН АР

САМООРГАНІЗАЦІЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ НАНОСТРУКТУР У ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ ТИПУ $A_2^{V}B_3^{VI}$

Отримано матеріали з масивами нанооствівців, гофрованими й східчастими структурами - нанонитками різних розмірів і густин розподілу. Описано механізм утворення перелічених вище наноструктур, пов'язаний з міграцією, коалесценцією й кластеруванням нанооствівців у міжшаровому просторі нерозчиненої в шарах домішки й зверхстехіометричного надлишку, а також пов'язаний із впливом пластичної деформації при тиску теплової хвилі, що утворює гофровані структури. Виявлено одномірні канали протікання заряду, визначено перколяційний характер транспорту носіїв заряду в сітці відповідної густини розподілу квантових точок. Досягнуто збільшення термоелектричних характеристик наноструктурованих кристалів.

Ключові слова: нанонитки, кластерування, нанооствівці, деформація, гофровані структури, одномірні канали, перколяція.

Materials with nanoisland arrays, corrugated and stepped structures-nanowires of different size and density have been obtained. A mechanism of formation of the above nanostructures has been described, which is due to migration, coalescence and clustering of nanoislands in the interlayer space of undissolved impurity and superstoichiometric excess, as well as due to plastic deformation effect under a pressure of thermal wave forming corrugated structures. Single-dimensional charge flow channels have been discovered, the percolation character of charge carrier transport in the network with respective quantum dot distribution density has been determined. The thermoelectric performance of nanostructured crystals has been improved.

Key words: nanowires, clustering, nanoislands, deformation, corrugated structures, single-dimensional channels, percolation.

Вступ

Збільшення ефективності термоелектричних матеріалів зниженням фононної складової теплопровідності, а також збільшенням значення коефіцієнта термоЕРС за допомогою підвищення густини станів поблизу рівня Ферми є на сьогодні інтенсивно досліджуваною темою. Одним зі шляхів у досягненні цієї мети є зниження розмірності складових частин термоелектрики, а саме використання квантових точок і ниток для ефективного розсіювання фононів на гранях цих наноструктур і використання специфічного розподілу в густині станів. Розміри й форми, а також склад наноструктур сильно впливають на електрофізичні характеристики матеріалу, й потрібно підбирати оптимальні для термоелектрики параметри, що пов'язано з розробкою технології матеріалів із заданими властивостями. Приміром, квантові точки, що самоорганізуються в міжшаровому просторі, ефективно розсіюють й обмежують поширення фононних мод, але

в той же час трансформація частини переносу в стрибковий вигляд зменшує рухливість носіїв заряду. Тому потрібно підібрати режим з обмеженням поширення фононів з одночасним ефективним переносом заряду. З метою рішення цих завдань нами застосовувалася технологія одержання наноструктурованих матеріалів з використанням ефектів самоорганізації низькорозмірних наноструктур методом росту кристалів з різним режимом швидкості, відпалу й теплових флуктуацій, а також термодифузійної інтеркаляції.

Щоб максимально збільшити термоелектричну добротність матеріалів, електронна провідність повинна бути можливо більшою за найменшої теплопровідності. Спосіб поліпшення термоелектричних властивостей – використання просторово-неоднорідних матеріалів з неоднорідностями, розміри яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів (10-50 нм) або фононів (1нм), тобто лежать у нанометровій області. Теплопровідність може бути значно зменшена розсіюванням теплового потоку на границях розділу й треба підібрати такий режим, щоб поверхні розділу розсіювали фонони, але не електрони. Опис і розрахунок моделі такого квантового тунельного переносу подано у роботах [1, 2].

Кристали одержували методом вертикальної спрямованої кристалізації за градієнта температури ΔT=100 град/см і швидкості кристалізації 1; 2 й 2.5 см/год. АСМ (атомно-силовий мікроскоп) зображення одержували на скануючому зондовому мікроскопі марки Solver Next. Рентгендифрактометричні дослідження поверхні (0001) проводилися на дифрактометрі фірми Philips Panalytical X'Pert Pro XRD.

Наноострівці, нанонитки, наносходинки й гофровані структури, дислокаційні центри грають визначальну квантово-механічну роль при локалізації й передачі заряду й тепла. Вибір таких високоефективних речовин повинен базуватися на знанні взаємозв'язку структура-властивість для сполук $A_2^V B_3^{VI}$ і їхніх твердих розчинів з міжшаровими строго орієнтованими наночастками.

Утворення цих структур зумовлене масопереносом й пластичною деформацією, що мають характер і закономірності, властиві організації подібних структур в інших твердотільних матеріалах.

Як відомо, у багатьох шаруватих кристалах наявний ефект виштовхування надлишку стехіометрії й домішки із шарів, що формують блоки кристала, у міжшаровий ван-дер-ваальсовий простір. Це самоочищення називається ефектом самоінтеркаляції [3]. Даний процес за деяких домішок може супроводжуватися зміною електричної активності. Самоорганізація нанорозмірних структур на поверхні міжшарового простору призводить до утворення елементів, що залежать за формою від сполуки, кількості домішки й температурного режиму дифузії й відпалу. У цьому контексті становлять інтерес шаруваті системи, ван-дер-ваальсові простори яких можуть служити нанореакторами [4, 5, 6] для формування різних нанофрагментів. Вибудовування домішкових кластерів у масив квантових точок на поверхні (0001) кристала є цікавим з погляду керування властивостями матеріалу.

Результати і їхнє обговорення

Передбачувані шляхи дифузії часток й їхня агрегація, пов'язані із процесом заповнення домішками місць навколо дислокаційних сіток і вакантних вузлів, якими

можна вважати телуридні (селенові) вакансії, на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) (рис.1.) За рахунок активної взаємодії при відпалі навколо цих дислокаційних сіток накопичуються домішки, утворюючи нанооб'єкти (рис.2) у тому числі й міжшарові наноструктурні елементи (МНСЕ). Дифузійні процеси у напрямку базової поверхні (0001) не тільки формують окремі наноструктурні елементи, але й з'єднують їх безперервним ланцюжком, утворюючи канали протікання заряду уздовж напрямку росту кристала.

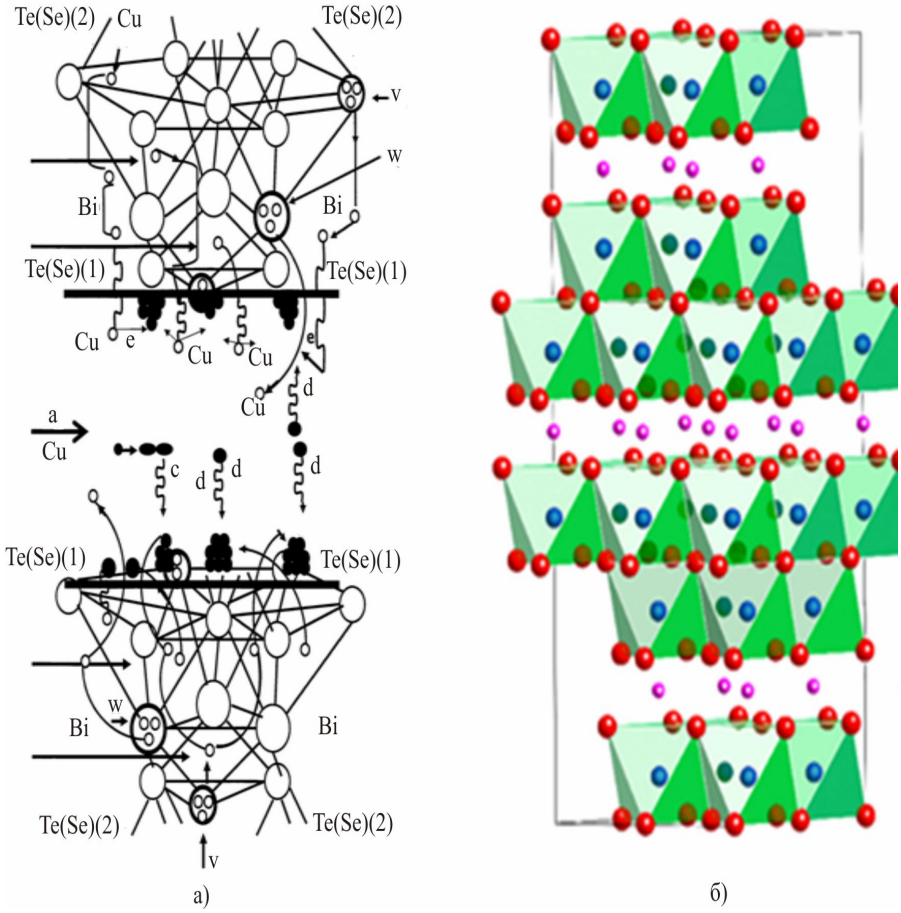


Рис.1. Схема шляхів агрегації МНСЕ Bi_2Te_3 легований – а) і інтеркальований міддю - б).

Ці структури за визначенням є надгратками із квантовими точками.

Квантові точки (наноострівки) і густину їхнього розподілу варто розглядати як один з факторів, що визначають поріг перколяції на гратці в площині (0001) $A_2^V B_3^{VI}$ <домішка> [7,8]. У шарі $Te^{(1)}$ -$Te^{(1)}$ на ван-дер-ваальсовій поверхні, що має найбільшу «цілому», розміщені масиви наноострівців – деяка подоба квантових точок. У такий спосіб формуються нескінченно зв'язані структури, що складаються з окремих МНСЕ і з'єднані один з одним безперервним ланцюжком; при цьому по провідних каналах (зв'язках) через зв'язані МНСЕ може текти струм тунельного характеру. З утворенням надструктури в Bi_2Te_3 можливий екстремальний вигляд залежностей кінетичних властивостей від температури [6].

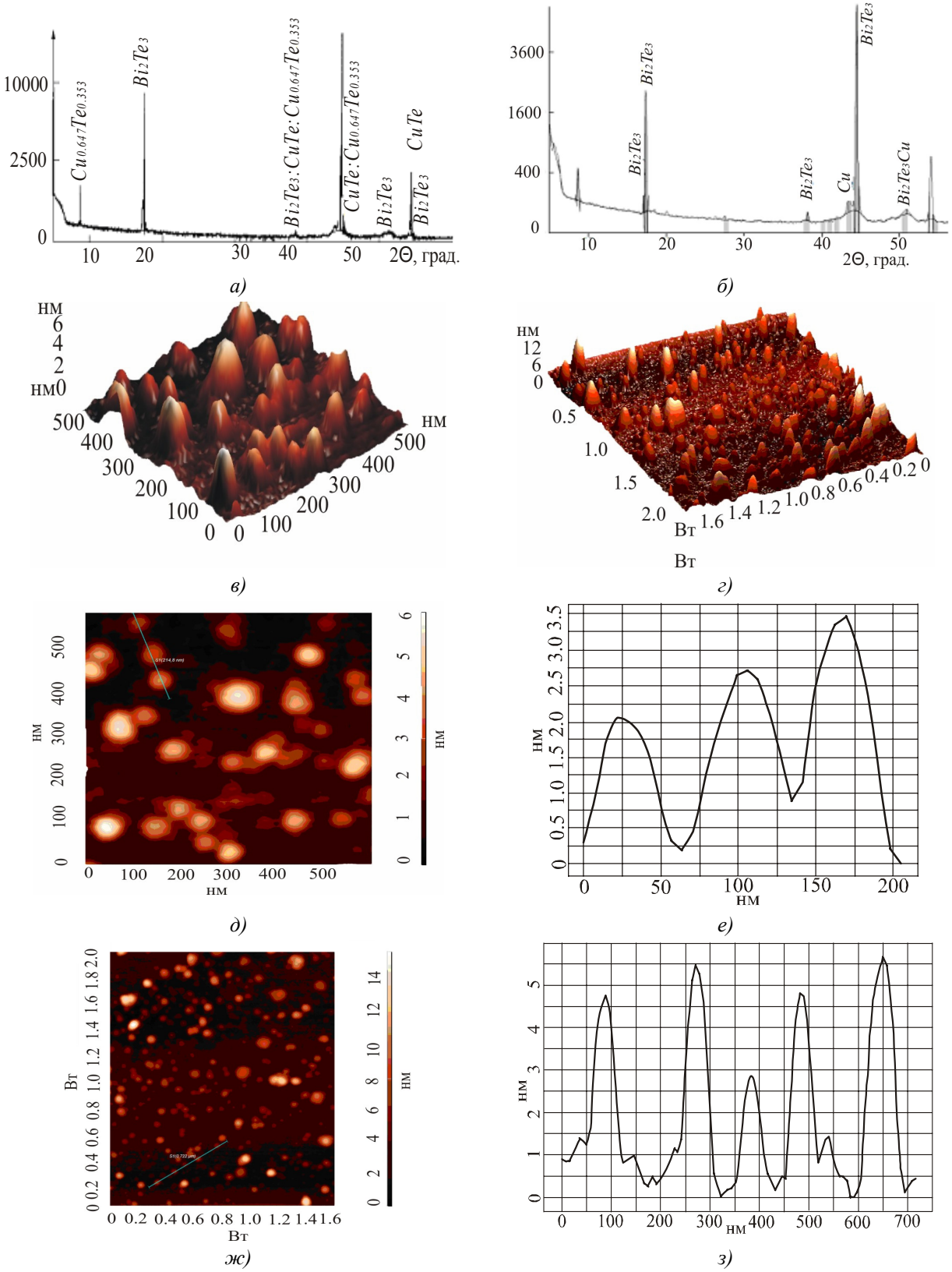
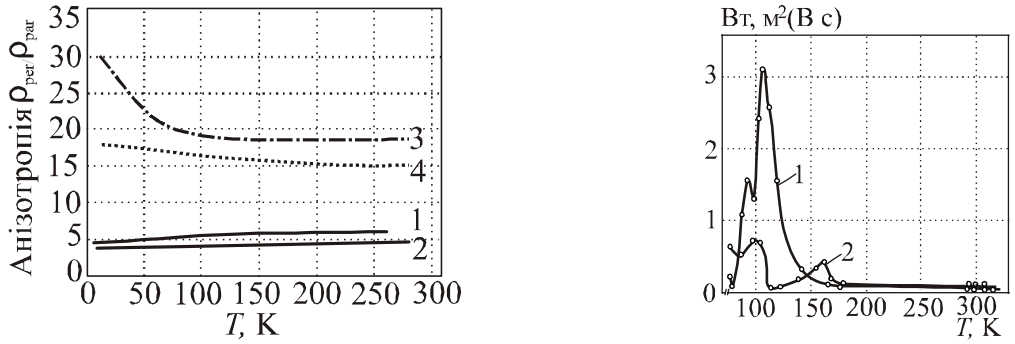


Рис.2. Рентгендифрактограма легованого міддю Bi_2Te_3-а); рентгендифрактограма інтеркальованого міддю Bi_2Te_3. –б); 3D- АСМ зображення Bi_2Te_3<Cu> -в); 3D- АСМ зображення інтеркальованого міддю Bi_2Te_3 – г); 2 D АСМ- зображення Bi_2Te_3<Cu>-д); профілограма легованого Bi_2Te_3<Cu>- е); 2D- АСМ-зображення інтеркальованого міддю Bi_2Te_3 – ж); профілограма інтеркальованого міддю Bi_2Te_3-з).

Уздовж шарів між протилежними сторонами гратки в просторі $Te^{(1)}$ -$Te^{(1)}$ заряди можуть переноситися через масив наноострівків, впливаючи на загальну густину електричного струму. Перколяційний ефект на поверхні (0001) Bi_2Te_3, що є однією з будь-яких двох сторін шарів $Te^{(1)}$ -$Te^{(1)}$, вплив рельєфу поверхні на поріг перколяції, що призводить до осциляції магнетоопору й змін кінетичних параметрів (рис. 3), являють певний інтерес.



а) *б)*

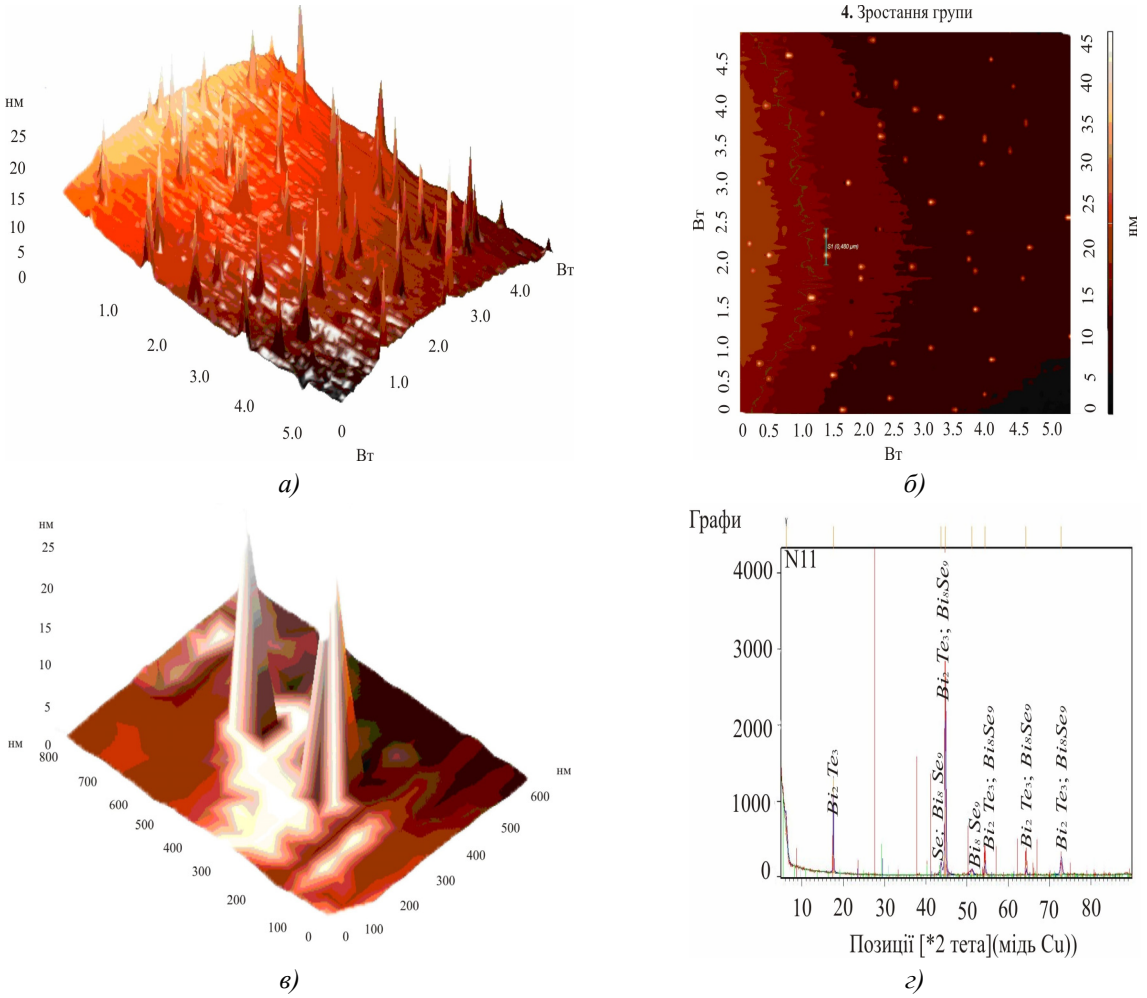
Рис.3 а) Температурні залежності анізотропії питомого опору монокристалів Bi_2Te_3 в області температур 5<T<300K: 1– нелегований Bi_2Te_3, 2- Bi_2Te_3(Cu), 3– Bi_2Te_3(Cu, In), 4– Bi_2Te_3(B); Б) Температурні залежності рухливості носіїв заряду Bi_2Te_3<Ni,0,5мас. %> за $H \perp c \perp I$ (1) і $H \parallel c \perp I$ (2).

Поріг перколяції визначається густиною розподілу наноострівців. Процес агрегації й перколяції МНСЕ в просторі $Te^{(1)}$ -$Te^{(1)}$ подібний до моделі опису збирання перколяційного кластера на вільній гратці (рис.4.). У цій моделі передбачається, яка частка, що робить рух у просторі, стикаючись із кластером, з певною ймовірністю прилипає до нього. У найпростішій постановці у двовимірному просторі $Te^{(1)}$ -$Te^{(1)}$ виходить так, що поверхня (0001) розглядається як квадратна гратка (осередок). При цьому кожна частка пересувається в сусідню клітку випадковим чином. Якщо частка досягає границі $Te^{(1)}$, то вона або відбивається від неї, або осаджується в телуридних вакансіях і на дислокаційних сітках. Агрегатуючись, частка зупиняється й закріплюється в даній гратці. Процес дифузії, триваючи, формує двовимірний поверхневий кластер перколяційного типу, що простирається уздовж базисної поверхні (0001). На певних стадіях МНСЕ виростають перпендикулярно площині (0001), що добре видно з АСМ-зображень в 3*D*- масштабі (рис.5-7.). Процес коагуляції в просторі $Te^{(1)}$ -$Te^{(1)}$ досягає свого піку, при якому дотичні один з одним МНСЕ поєднуються в єдину фрактальну поверхню вище порогу перколяції.

а) *б)*

Квадратна гратка з випадково зайнятими вузлами нижче порогу перколяції. *Квадратна гратка з імовірністю заняття вузлів, рівна порогу перколяції.*

Рис.4. Модельовані квадратні гратки з випадковими вузлами для порівняння з АСМ зображеннями поверхні (0001) кристалів.



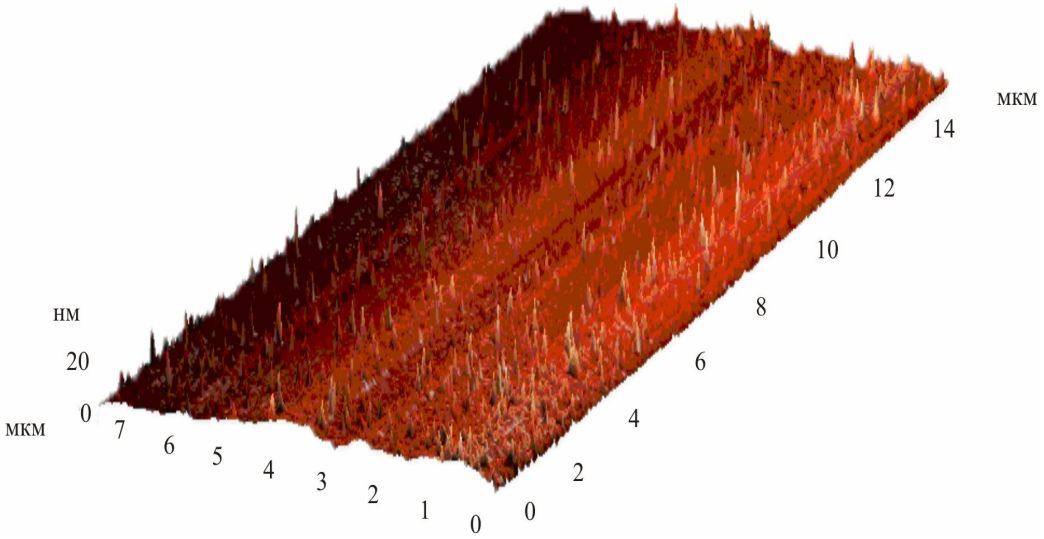
а) *б)* *в)* *г)*

Рис.5. АСМ-зображення в 3D - масштабі легованого Bi_2Te_3<Se>-а); АСМ-зображення в 2D - масштабі Bi_2Te_3<Se>-б); АСМ-зображення в 3D - масштабі фрагмента двох нанострівків Bi_2Te_3 в); рентгендифрактограма Bi_2Te_3<Se> зі слідами Se за 2θ=440-г)

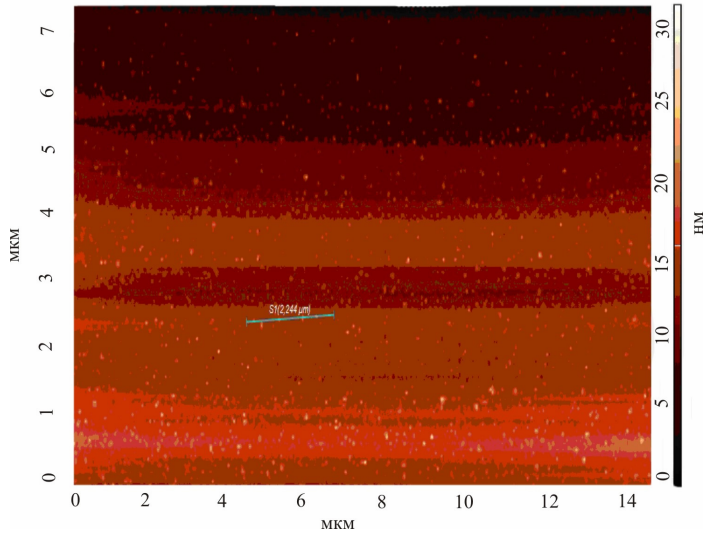
Матеріали з міжшаровими наноструктурами являють собою надгратки із квантовими точками (КТ), що складаються із кластерів домішки розмірами в кілька нанометрів. Якщо густина КТ більша відповідного порогу перколяції, то провідність у них здійснюється за допомогою одномірних каналів дифузійним механізмом.

Нижче порога перколяції наноструктури володіють стрибковою провідністю, обумовленою тунелюванням електронів через бар'єри, поділяючі КТ. Перехід від стрибкового до дифузійного транспорту спостерігається зі зміною густини КТ і ступеня їхнього заповнення носіями заряду.

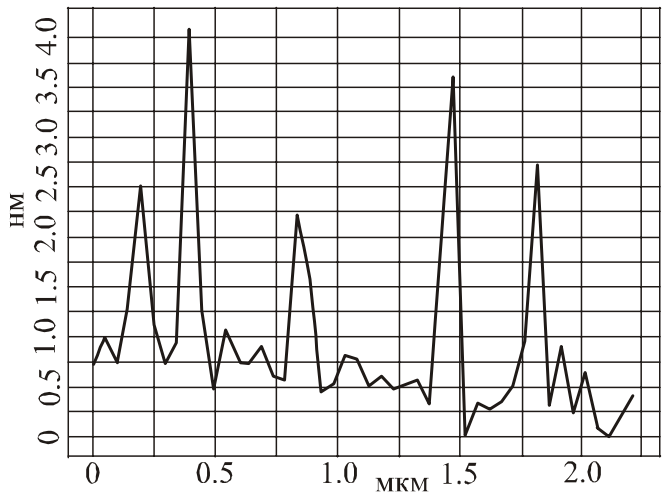
Основна причина утворення напружених острівців на поверхні – релаксація пружних напружень на краях шарів і взаємодія острівців за допомогою напруг, створюваних ними в кристалі. Форма КТ може значно змінюватися в процесі зарощування або пострostового відпалу. Рис.8 демонструє кінцевий результат динаміки формування більших острівців з малих і сформованих із КТ лінійних утворень, які можна назвати квантовими нитками. Агрегатовані структури, з'єднані одна з одною безперервним ланцюжком кластерів, забезпечують тунелювання заряду по провідних каналах.


НМ
20
0
МКМ
7
6
5
4
3
2
1
0
0
2
4
6
8
10
12
14
МКМ

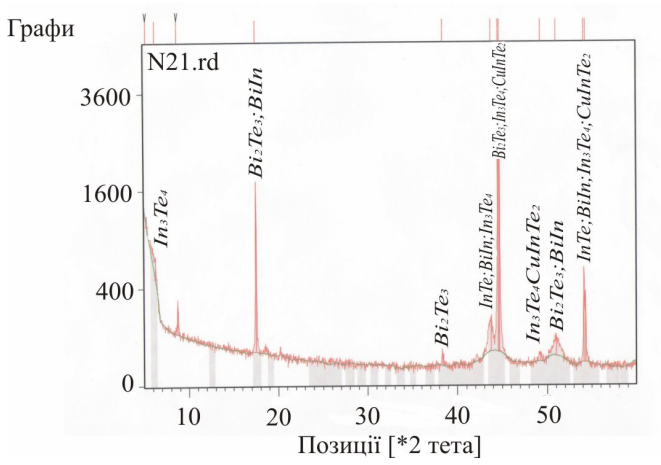
а)


МКМ
0
1
2
3
4
5
6
7
0
2
4
6
8
10
12
14
МКМ
0
5
10
15
20
25
30
НМ

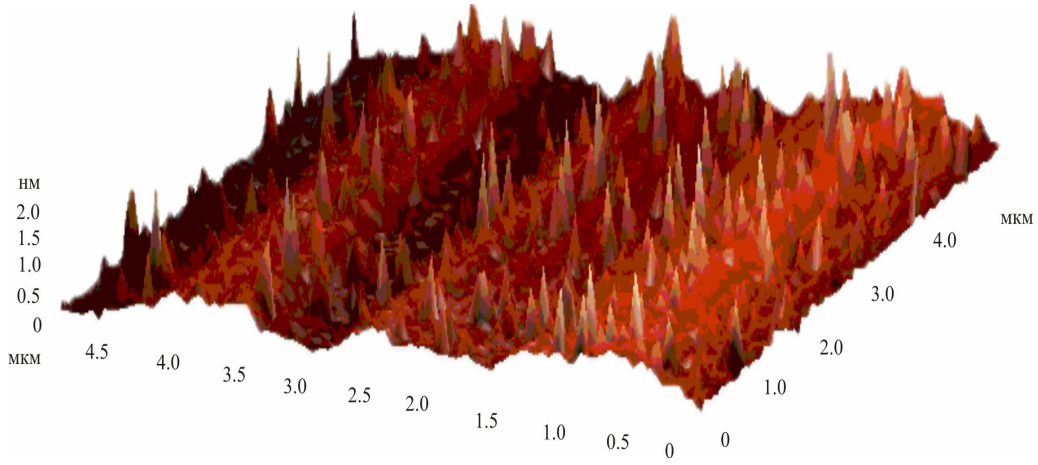
б)


НМ
0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
0
0.5
1.0
1.5
2.0
МКМ

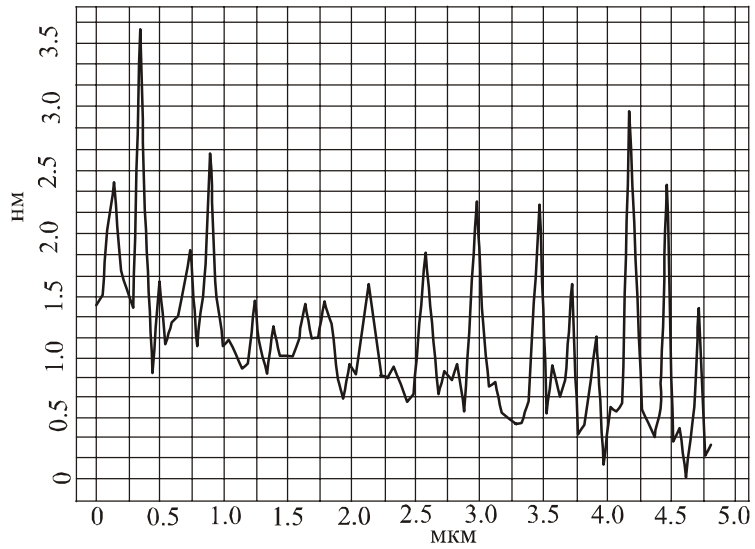
в)



г)



д)



е)

Рис.6. АСМ-зображення в 3D-масштабі в системі Bi_2Te_3<In+Cu>-а); АСМ-зображення в 2D-масштабі в системі Bi_2Te_3<In+Cu>-б); профілограма уздовж перетину, даного на рис.в); рентгенодифрактограма Bi_2Te_3<In+Cu>-г); фрагмент АСМ-зображення в 3D- масштабі Bi_2Te_3<In+Cu>-д) профілограма фрагмента Bi_2Te_3<In+Cu>-е).

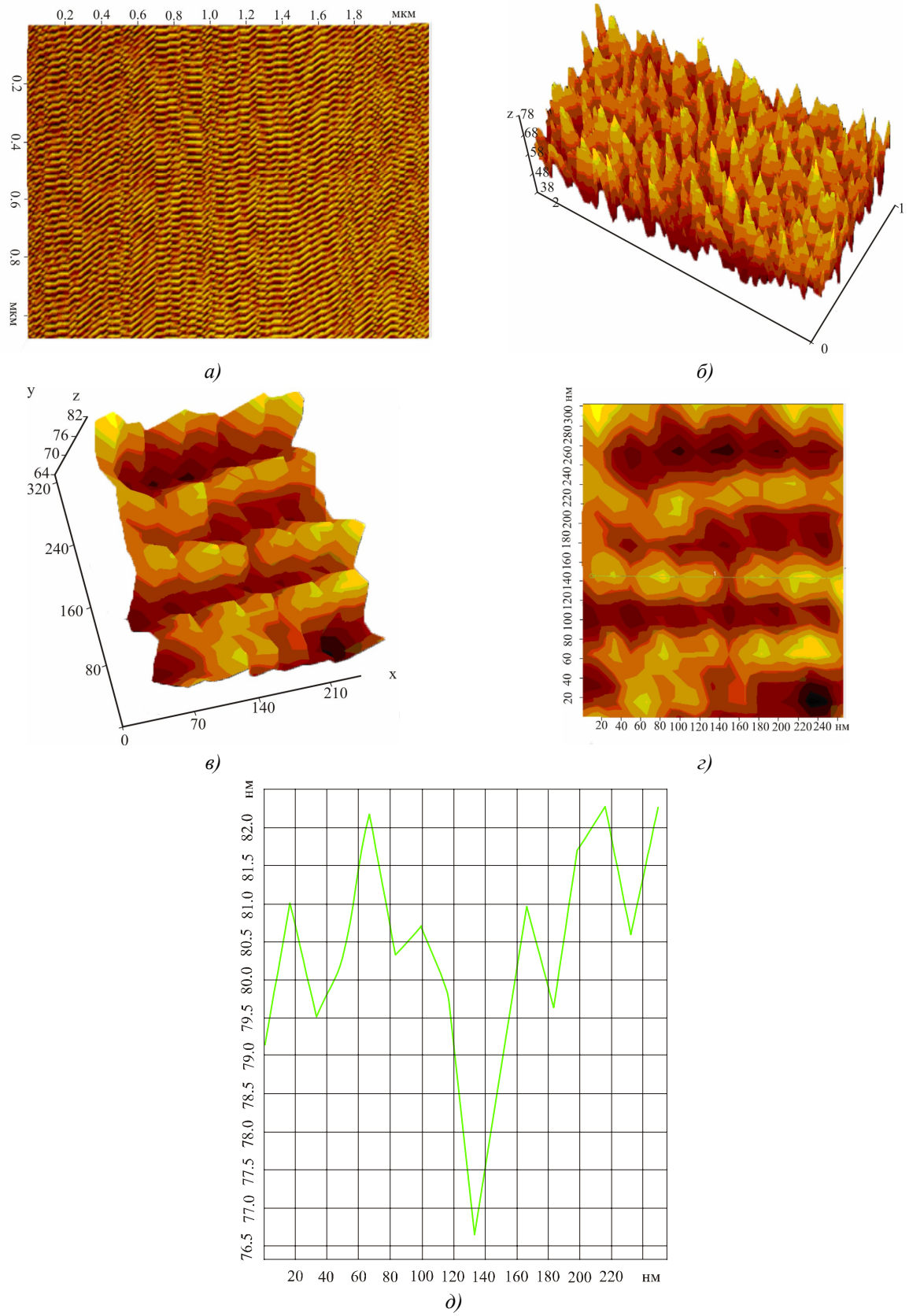
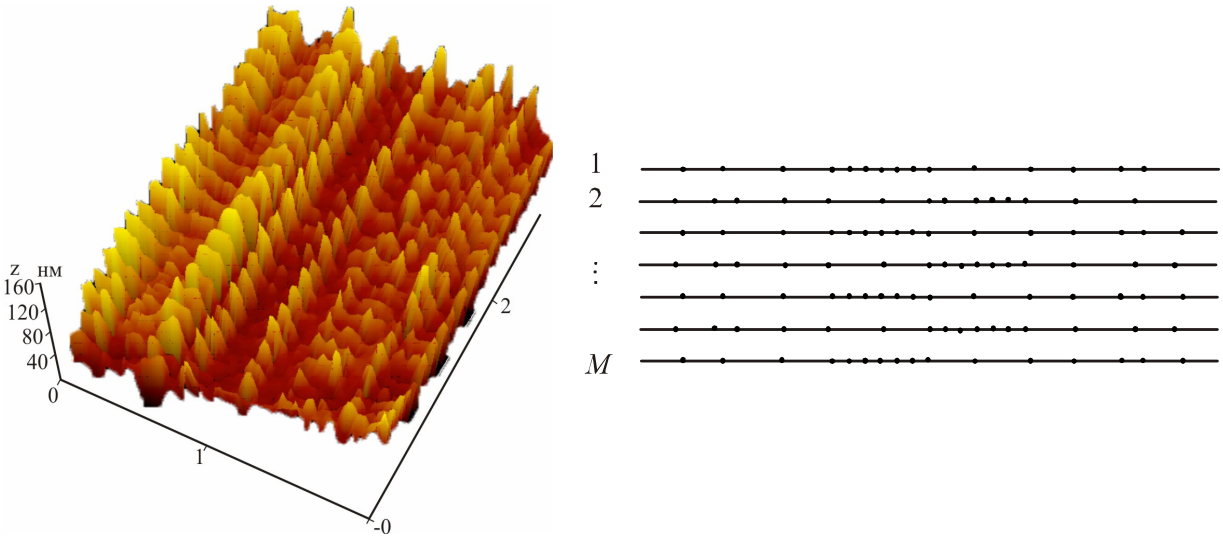


Рис.7. АСМ- зображення в 2D -масштабі Bi_2Te_3<Ag>-а); АСМ- зображення в 3D -масштабі Bi_2Te_3<Ag>-б); фрагмент АСМ-зображення в 3D масштабі Bi_2Te_3<Ag>-в); фрагмент 2D зображення Bi_2Te_3<Ag>-г); профілограма уздовж лінії (1) (див. рис. г) – д).



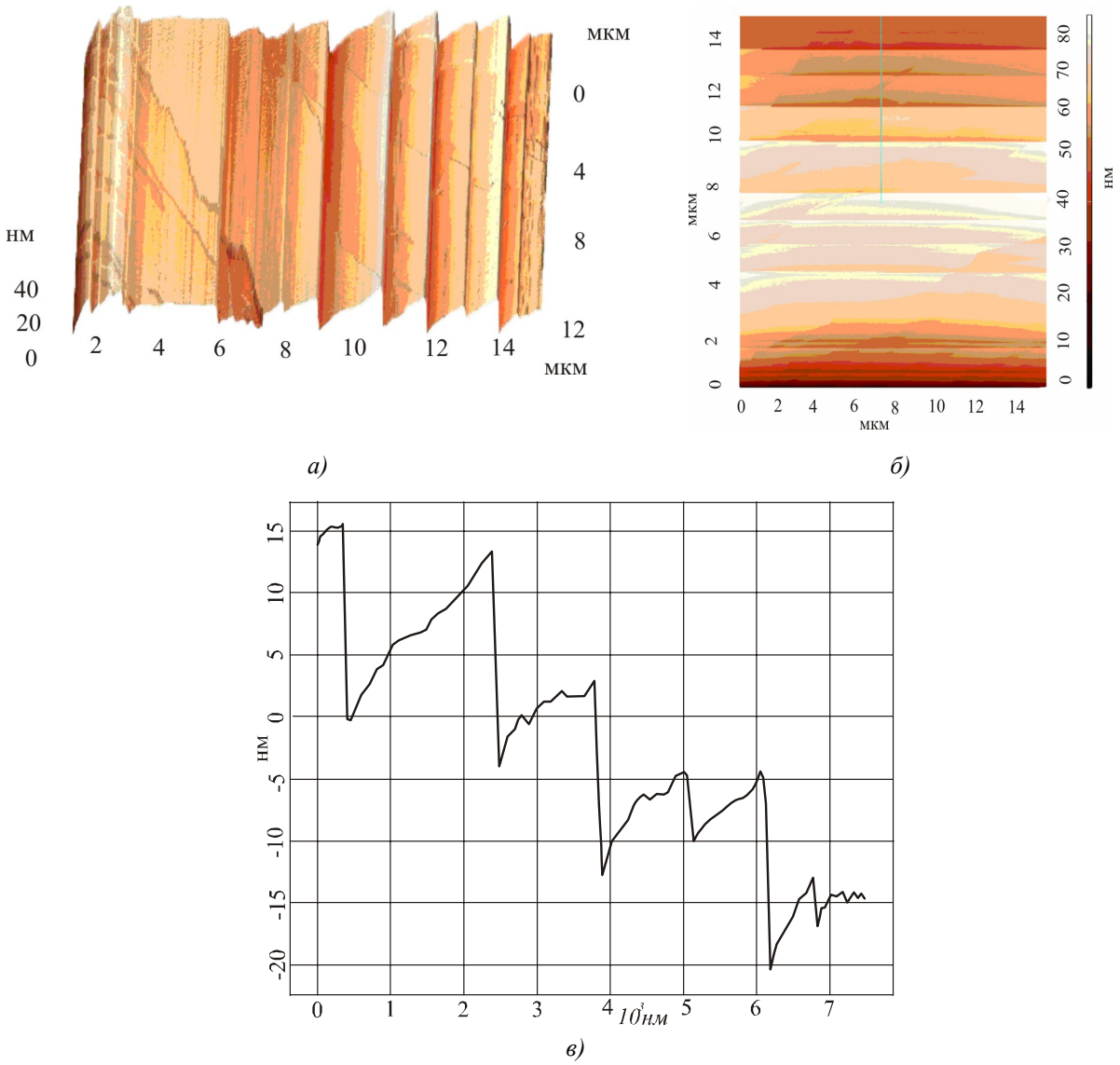
а) *б)*

Рис.8. Bi_2Te_3 легований Ni: АСМ-зображення в 3D -масштабі Bi_2Te_3<In+Cu> з паралельними каналами провідності.

Електронно-мікроскопічні зображення показали, що нанооб'єкти формуються з наноострівців у процесі дифузії за температур вищих 500 К. Впроваджуючись головним чином у міжшаровий простір, домішки створюють об'ємні періодичні надструктури, що складаються з масивів наноострівців між шарами квінтетів, які внаслідок цього розсовуються й підсилюють анізотропію кристала. Це у свою чергу призводить до збільшення ролі "взгинних" коливань в теплових властивостях кристала. Про роль цього специфічного виду акустичних коливань і її поводження в шаруватих кристалах відповідно до теорії Ліфшиця [9] повідомлялося в [10]. "Взигинна" гілка відповідає коливанням, що поширюються в площині шарів зі зсувами атомів у напрямку, перпендикулярному шарам, і дає основний внесок у теплопереніс з температурною залежністю, що має три різних характери, і чим більша анізотропія кристала тим значніша її роль в "мембранному" ефекті (росту частот "взигинних" коливань з розтягуванням шарів), що призводить до негативного теплового розширення в площині шарів. Спостережувані нами аномалії кінетичних параметрів відбувалися в області лінійного температурного росту теплоємності, де домінує внесок "взигинної" гілки. Розсіювання цієї фононної гілки в основі КТ, які хімічно пов'язані із квінтетами, призводить до термалізації рівнів КТ із наступним тунелюванням. Ця область, де теплоємність $C{\sim}T^2$, а температурний ріст коефіцієнта теплопровідності $\chi{\sim}T^{2+X}$ (де x може визначатися процесами тунелювання, тобто розмірами й густиною КТ) відзначається як область теплової аномалії. Відзначимо, що спад граткової теплопровідності в цій області може трохи компенсуватися посиленням теплопровідності тунельного струму. Термоелектрична ефективність цих зразків на 15% вища ніж нелегованих, мабуть, за рахунок зниження загальної теплопровідності композита "квінтетні шари - МНСЕ" збільшенням ролі розсіювання фононів шарів на границях розсунутих шарів і МНСЕ. У цих процесах домінують фонони, що відповідають взигинним коливанням, які мають квадратичний вигляд дисперсії.

Ангармонічні коливання структуроутворюючих атомів шарів є одним з факторів, що дозволяють вести відносно рівномірний лінійний ріст кристала. При посиленні тиску

пружного напруження, створюваного тепловою хвилею, відбувається порушення лінійного порядку вибудовування, й квінтетні шари деформуються, утворюючи періодичний розподіл складок (рис.9, 10).



а) *б)*

в)

Рис.9. Гофровані структури Bi_2Te_3<Ni>: АСМ – зображення поверхні в 3D масштабі – а); поверхня в 2D масштабі -б); профілограма зрізу на рис.б - в).

Величина теплового імпульсу формує пружну деформацію й з перевищенням деякої критичної стискаючої напруги квінтетні шари вибудовуються в гофровані структури, що послабляє стискаючу напругу. Це відбувається зі збільшенням швидкості росту кристала в 2 й 2.5 раза. Довжина хвилі складок визначається пружними характеристиками й товщиною квінтетних шарів. Метод розрахунку залежності товщини деформованого шару від періоду хвилі [11] може допомогти визначити кількість квінтетних шарів у гофрованій структурі. Зміна середньої «довжини хвилі» λ, що відповідає складкам, була описана простою статичною залежністю $\lambda(x) \sim x^m$. Досліджувані матеріали відрізнялися один від другого величиною m. Щоб коректно описати їхні властивості, було введено поняття рінклона — структурного елемента, багаторазове повторення якого характеризує всю сукупність складок.

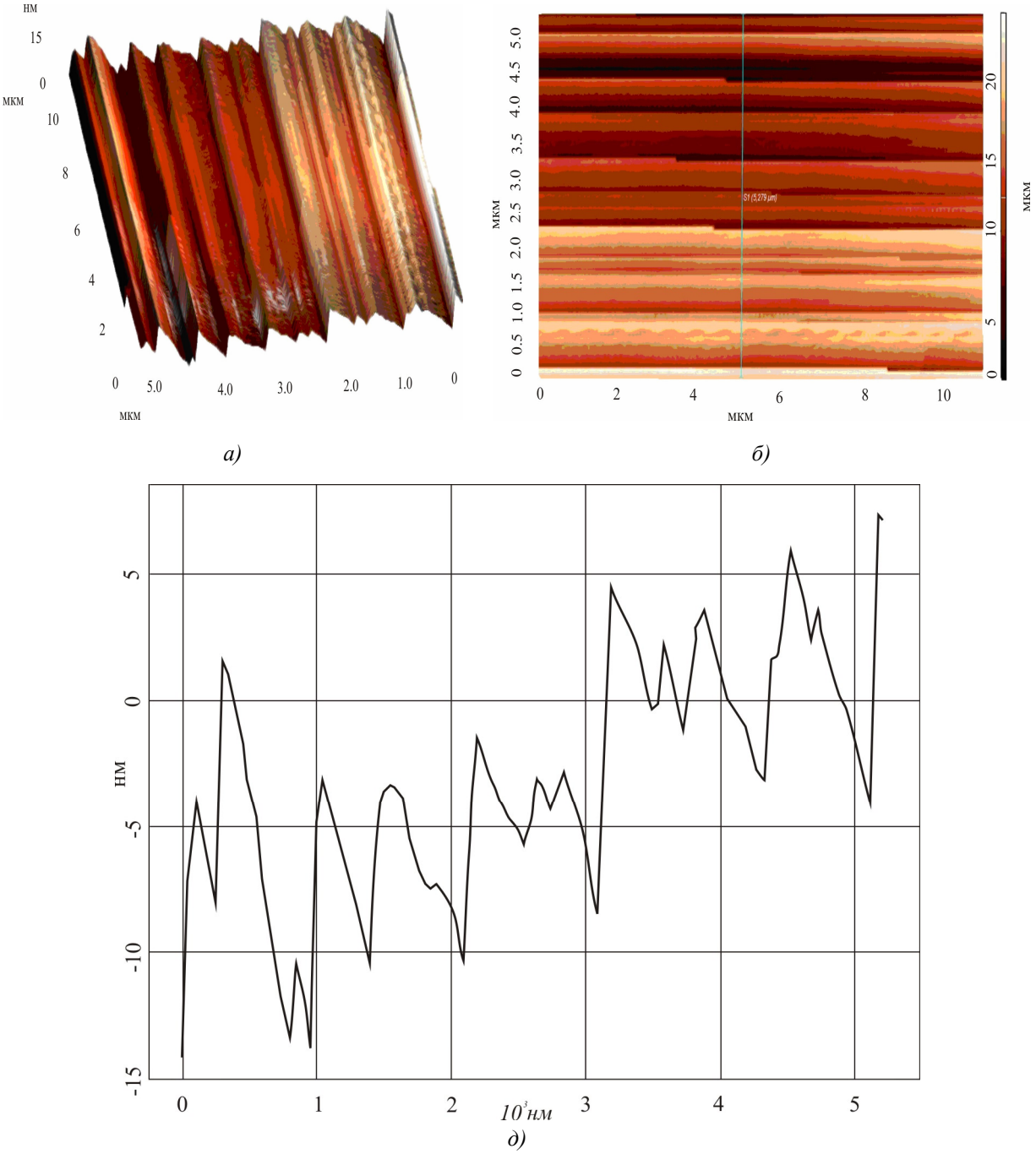


Рис.10. Гофровані структури Bi_2Te_3<Se>: АСМ – зображення поверхні в 3D масштабі – а); поверхня в 2D масштабі -б); профілограма зрізу на рис.б. – в).

Окремий рінклон відповідає за перехідну область, у якій дві складки з «довжиною хвилі» λ поєднуються з утворенням більшої. Кожному рінклону при цьому відповідає деякий розмір L, обумовлений характеристиками матеріалу й значенням λ.

У цьому випадку може використатися вираз, що має вигляд $\lambda(x)/h \sim (E \bullet h/T)^{0,25} \bullet (x/h)^{0,5}$, де h — товщина шару, E — модуль Юнга, а величина T характеризує розтягуючу силу.

Одержання складок потрібного розміру прямо пов'язане з температурою фронту кристалізації, підвищення її приводить до посилення в'язкості ділянки, що кристалізується, й зменшення здатності акумуляції пружної енергії, від чого висота структури зменшується.

Таким чином, довжина хвилі складки і її висота в дуже малому діапазоні корелюють із температурою фронту кристалізації.

Слід зазначити, що отримані результати погоджуються з теоретичними дослідженнями авторів [12-14].

Висновок

Отримано матеріали з масивами нанооствівців, гофрованими й східчастими структурами - нанонитками, різних розмірів і густин розподілу. Описано механізм утворення перелічених вище наноструктур, пов'язаний з міграцією, коалесценцією й кластеруванням нанооствівців у міжшаровому просторі не розчиненої в шарах домішки й надстехіометричного надлишку, а також пов'язаний із впливом пластичної деформації, що з тиском теплової хвилі утворює гофровані структури. Виявлено одномірні канали протікання заряду, визначений перколяційний характер транспорту носіїв заряду в сітці відповідної густини розподілу квантових точок.

Література

1. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными папраметрами. / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП. – 2012 – Т.46 – В.5. – С. 677-683.
2. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов./ Л.П. Булат, Д.А. Пшенай–Северин // ФТТ – 2010 – Т. 52. – В. – 3. – С.452-458.
3. Кахраманов С.Ш. Самоинтеркаляция в Bi_2Te_3<*Cu*>. / С.Ш. Кахраманов // Неорг. материалы. 2008. – Т.44. – В.1. – С. 17-25.
4. Алескеров Ф.К. Влияние межслоевых металлических нанофрагментов на кинетические свойства Bi_2Te_3<*Cu, Ni*> / Ф.К. Алескеров, С.Ш. Кахраманов // Металлофизика новейшие технологии, 2008. – Т.30. – №11, С. 1465-1477.
5. Термоэлементы для электрогенераторов на основе халькогенидов висмута и сурьмы с межслоевыми наноструктурами. / Ф.К. Алескеров, С.Б. Багиров, С.Ш. Кахраманов [и др.] // Transactions of Azerbaijan National Academy of of Sciences: series of physical-mathematical and technical sciences. Physics and Astronomy. 2010, №5, p. 52-55.
6. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // М.: Наука, 1972. – 319 с.
7. Алескеров Ф.К. Перколяционный эффект в кристаллах Bi_2Te_3, легированных медью или никелем / Ф.К. Алескеров, К.Ш. Кахраманов, С.Ш. Кахраманов // Неорган. материалы. 2012. – Т.48. – №5. – С. 41-45
8. Алескеров Ф.К. Процесс перколяции в системе Bi_2Te_3-In_2Se_3. / Ф.К. Алескеров, К.Ш. Кахраманов, С.Ш. Кахраманов // Transactions of Azerbaijan National Academy of of Sciences: series of physical-mathematical and technical sciences. Physics and Astronomy. 2010. – № 2. – p.25-33.)
9. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах / И.М. Лифшиц //ЖЭТФ. – 1952. – Т.22, В..4. – С.475-486.

10. О роли изгибных колебаний в процессах теплопереноса в слоистых кристаллах. / Н.А. Абдуллаев, Р.А. Сулейманов, М.А. Алджанов [и др] // ФТТ. – 2002. – Т.48. – №4. – С.1775-1779.
11. H.Vandeparre, M.Pineirua, F.Brau, B.Roman, J.Bico, C.Gay, W.Bao, C.N.Lau, P.M.Reis, P.Damman. Wrinkling Hierarchy in Constrained Thin Sheets from Suspended Graphene to Curtains. //Phys. Rev. Lett. 106, 224301 (2011), issue 22 / (arXiv:1012.4325v2 (2010).
12. Наноструктурированные гибридные структуры на основе $A_2^V B_3^{VI}$<примесь> / К.Ш. Кахраманов, А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев [и др] // Термоэлектричество 2011. – №2. – С.34-44.
13. Рогачева Е.И. Перколяционные эффекты и термоэлектрическое материаловедение / Е.И. Рогачова // Международный журнал «Термоэлектричество»- 2007. – №2. – С.64.
14. Объемные наноструктурные термоэлектрики на основе теллурида висмута / Л.П. Булат, В.Т. Бублик, И.А. Драбкин [и др] // Термоэлектричество. – 2009. – №3. – С.70-75.

Надійшла до редакції 20.02.2013