

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

НПО «Селен» НАНА, Баку, Азербайджан

ТРИВИМІРНІ НАНООБ'ЄКТИ В ШАРУВАТИХ ДИСИПАТИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ $A_2^V B_3^{VI}$

Порівняння морфології поверхні наноструктурованих кристалів Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 і природних структур виявило в них геометрично схожі елементи, подібні до комірок Бенара, "бджолиних стільників", деяких форм шестиграних об'єктів у шаруватих кристалах, які є прикладом дисипативних структур. У таких системах процес самоорганізації призводить до формування шестиграних структур на різних ієрархічних рівнях. На ван-дер-ваальсовій поверхні кристалів Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 тривимірні наноб'єкти, а також наноострівці подібні до структур «бджолиних стільників» і шестиграних форм комірок Бенара віднесені до межшарових структур-патернів. Схожість таких форм свідчить про єдиний механізм формування, шляхом самоорганізації самоподібних твердотільних патернів.

Ключові слова: морфологія, поверхня, дисипативні структури, дислокації, наноструктурування.

Comparison nanostructured Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 crystals surface morphology and natural structures educed in them geometrically similar elements type of Benard cells, "bee honeycombs", some forms of hexahedral nanoobjects in the layered crystals were the example of dissipative structures. Self-organization processes in such systems results in forming of hexahedral structures on different hierarchical levels. Three-dimensional nanoobjects are similar to the structures of "bee honeycombs" and Benard cells hexahedral forms on the van der Waals surface of crystals of Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 attributed to the interlayer structures - patterns. Similarity of such forms testifies to the single mechanism of the self-similar solid patterns formed by self-organization.

Key words: morphology, surface, dissipative structures, dislocations, nanostructuring.

Вступ

Виникнення дисипативних структур надзвичайно важливе для розробки нових процесів формування наноструктурованих матеріалів. Це стосується, наприклад, формування шестикутних кільцеподібних структур з наночастинок золота на гладкій підкладці, псевдокристалів та інших ієрархічно впорядкованих структур. У [1-3] подібні системи називають «організованими» і «структурованими». Зовнішні потоки речовини втримують їх у стаціонарному стані і не дають можливість рухатися до стану рівноваги. При цьому необхідно розглянути ряд підходів, що призводять до мимовільного зародження структур і самовідтворення. Така здатність пов'язана з механізмом виникнення структур (фактор локалізації процесів) і самовільного розпаду та дифузії у складних системах. Це може проявлятися на прикладі розгляду фракталів різних масштабів [4-6].

Із усіх фігур найкоротша довжина периметра упорядкованого шестикутника. Для забудови одного і того ж простору на шестикутники потрібно менше матеріалу, ніж на квадрати або трикутники. Для прикладу розглянемо шаруваті графіт та графен. Ідеальний графен складається тільки з шестикутних комірок. Присутність п'яти й семикутних комірок буде призводити до згортання атомної площини в конус. Інший приклад – комірки Бенара. Виникнення комірок Бенара – класичний приклад просторової впорядкованості структури. Усе згадане тут про фрактали та різні наноб'єкти докладно описано в опублікованих статтях і монографіях (наприклад в [7-13]).

Залежно від концентрації впроваджені домішки в шаруватих кристалах типу $A_2^V B_3^{VI}$ <домішка> можуть локалізуватися як у міжшаровому просторі, так і проникати усередину кристалічних шарів [10-11]. Цілеспрямоване впровадження в шаруваті напівпровідники 3d-перехідних елементів дає можливість створювати структури з магнітними й напівпровідниковими прошарками, що чергуються. Їх товщина становить кілька нанометрів і, відповідно отримуються напівпровідникові матеріали, у яких об'єднані магнітні та інші властивості.

Переважаючим видом дефектів у досліджених монокристалах $A_2^V B_3^{VI}$ є дислокації, розташовані в базисній площині (0001). Встановлена наявність як гексагональних сіток дислокацій, так і паралельних рядів. Можливі реакції, що протікають під час утворення гексагональних сіток, аналогічні реакціям в Sb_2Te_3 та наведені у [10].

Інтерес до досліджень фізичних процесів у міжшарових острівкових системах підтримується головним чином тою обставиною, що вони є джерелом важливої інформації про характер взаємодії між атомами, які мігрують по поверхні кристала та елементами реальної структури патернів.

З погляду ефектів, що цікавлять нас, принципово різними є дві ситуації: коли в ансамблі всі острівці у стані спокою, або коли, в силу різних обставин, вони можуть переміщуватися по поверхні підложки. У першій ситуації дифузійні потоки можуть обумовити перетворення форми острівців, що знаходяться в стані спокою, і дифузійний поатомний транспорт речовини від острівця до острівця. У другій ситуації на тлі названих процесів можуть також відбуватися взаємні зіткнення острівців, що супроводжуються їх дифузійним злиттям. Обидві ситуації здійснюються у реальних умовах [14-15].

У роботі здійснений аналіз відомих природних дисипативних структур, наноструктурованих кристалічних зразків і виявлено подібні об'єкти методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на ван-дер-ваальсовій поверхні кристалів типу $A_2^V B_3^{VI}$ (на прикладі Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3).

Експериментальні результати й обговорення

Для аналізу механізму росту наноб'єктів на поверхні використано концепції [4, 14-15] і експериментальні результати, що описують процеси зародження нової фази і її наступну еволюцію. Виклад матеріалу проведено з позицій підходу, що робить можливим з єдиної точки зору підійти до аналізу процесів, що відбуваються на поверхні (0001) $A_2^V B_3^{VI}$ при самоінтеркаляції та інтеркалюванні за рахунок освальдівського дозрівання. Для підтвердження висновків використано АСМ-зображення фрагментів наноострівців (НО) куполоподібної та пірамідальної форм у $A_2^V B_3^{VI}$ <Se, Zn>, що отримані на різних етапах росту.

Електронно-мікроскопічні зображення одержували на скануючому зондовому мікроскопі (СЗМ) марки Solver Next.

Комірки Бенара в середовищі $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ $A_2^V B_3^{VI}$ під час інтеркалювання атомів між телуридними квінтетами формуються з виникненням градієнта температури не тільки перпендикулярно площині (0001) Sb_2Te_3 , але й уздовж цієї площини.

Експериментальні результати представлені на рис. 1-4. На рис. 1 показано шестигранну форму відомого бджолиного стільника; отримані нами АСМ-зображення (рис.1) Sb_2Te_3 – яскраве свідчення

того, що ці об'єкти дуже близькі за формою.

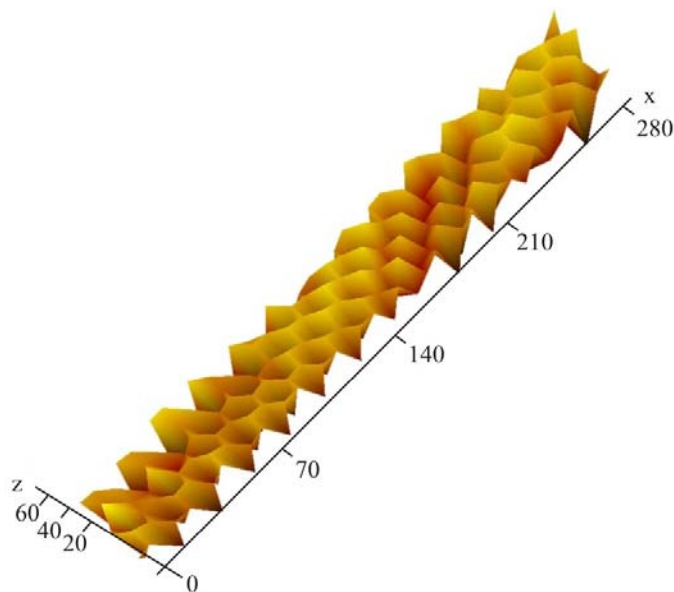


Рис. 1. Фотографії «бджолиного стільника» в 3D масштабі на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) Sb_2Te_3 .

На рис. 2 показано АСМ-зображення у 2D масштабі поверхні (0001) Sb_2Te_3 ; вгорі ліворуч, а також праворуч виділені наноформи, аналогічні до комірки Бенара; їх розміри коливаються в межах 10-12 нм.

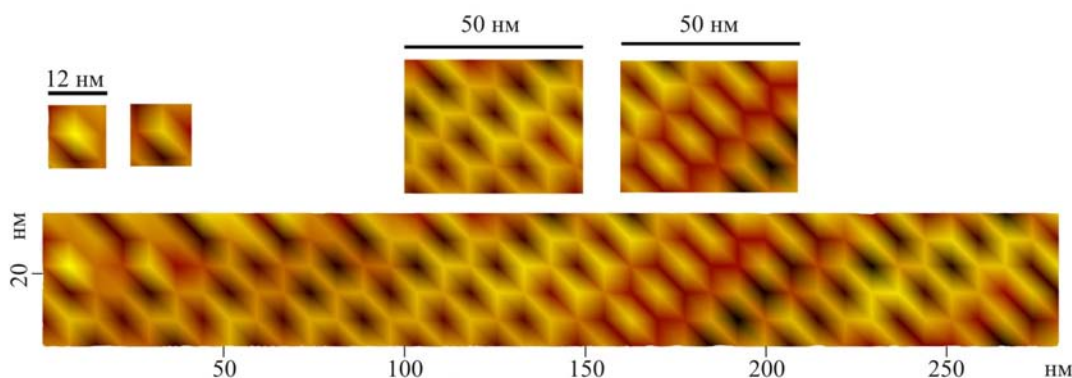


Рис. 2. АСМ- зображення в 2D масштабі нанооб'єктів подібних «бджолиному стільнику» у Sb_2Te_3 ; у вставці вгорі ліворуч дані фрагменти зображень комірок Бенара; вгорі виділені 2D- зображення (в області скана 50×50 нм) наноформувань, подібних до комірок Бенара.

Всередині у вставці зверху виділені шестигранні (~50 нм) сітки, окремий фрагмент у 3D масштабі «бджолиного стільника» у міжшаровому просторі Sb_2Te_3 подано на рис. 3.

На рис. 4 показано АСМ-зображення в 2D масштабі поверхні (0001) Sb_2Te_3 (рис. 4а). Із профілограми (уздовж лінії 1 рис. 4а), показаної на рис. 4б, видно, що висота міжшарових комірок Бенара коливається в межах 12-16 нм, ширина має розміри порядку 10 нм. Ці структури впорядковані та сформовані у процесі самоорганізації в дисипативному середовищі також, як і інші структури.

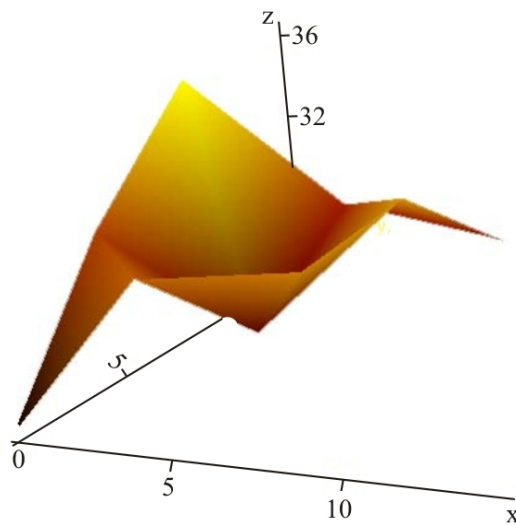
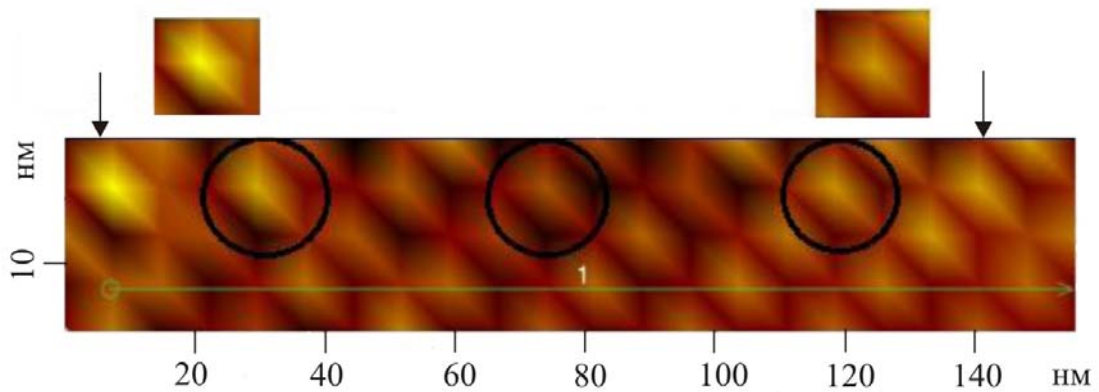
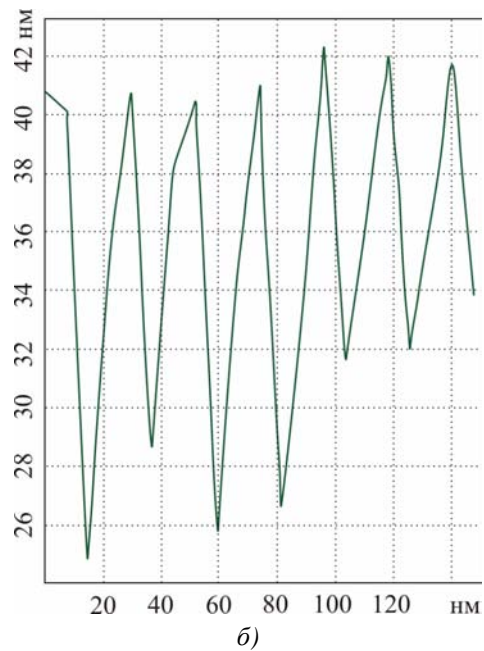


Рис.3. Окремий тривимірний фрагмент «бджолиного стільника» у Sb_2Te_3 .



а)



б)

Рис.4. а) комірки Бенара в 3D масштабі Sb_2Te_3 ; б) профілограма уздовж лінії, даної на рис. 4а.

Високовпорядковані, самоорганізовані утворення у системах, що вивчаються, далеких від рівноваги, володіють певною формою та характерними просторово-часовими розмірами, вони стійкі

відносно малих збурень. Найважливішими характеристиками таких дисипативних структур є область локалізації та фрактальна розмірність.

Складні системи можливі завдяки ієрархічній організації системних рівнів складності. При цьому очевидним є зв'язок між фазовими переходами у стані системи та стрибкоподібними змінами параметрів. Усі явища, що відбуваються в природі (у тому числі і у твердих тілах), тією чи іншою мірою взаємопов'язані. Під час розгляду в різних масштабах природних і штучних структур можливе спостереження зв'язку мікрорівня з макrorівнем у системній ієрархії.

Під час розгляду форм, що здаються хаотичними утвореннями, можна виявити закони росту фрактальної форми [4-5,11]. Наведені нами експериментальні зображення свідчать не тільки про фрактальність природних процесів, але й про їх поширення на нанооб'єкти, що формуються в шаруватих системах (див. рис.1-3,5). Ці структури ідентичні до таких, що отримані при моделюванні обмеженою дифузією кластеризації на гексагональній ґратці типу «бджолиний стільник» [8, 12-13].

Можна виділити принаймні три необхідні (але не завжди достатні) умови самоорганізації у відкритих системах з утворенням дисипативних структур:

- відхилення від рівноваги має перевищувати критичне значення, тобто система повинна перебувати в області існування біфуркацій;
- об'єм системи повинен бути досить великий і перевищувати деякий критичний об'єм, у якому відбувається необхідне число незатухаючих флуктуацій; взаємодія цих флуктуацій створює впорядкування у системі;
- наявність додатнього зворотного зв'язку.

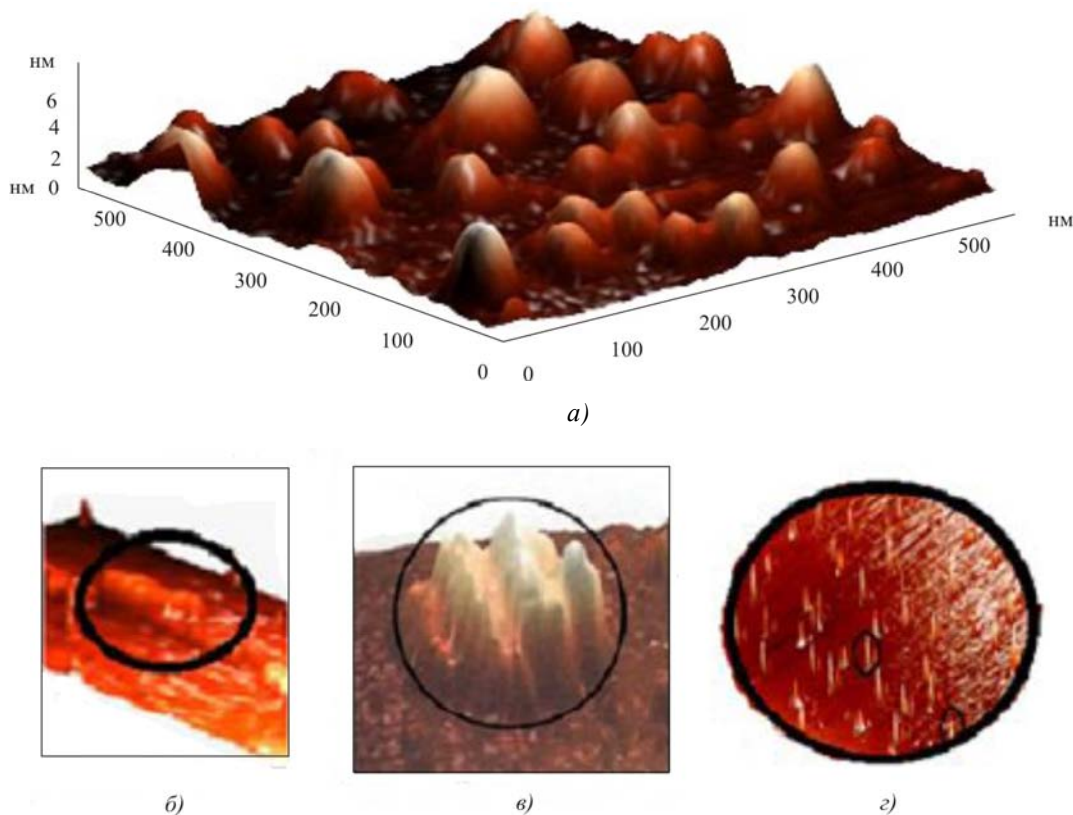


Рис. 5. Форми міжшарових патернів у $A_2^V B_3^{VI}$ <домішка>: а) куполоподібні неограновані НО ($Bi_2Te_3<Cu>$); б) ограновані НО ($Bi_2Te_3<Zn>$), в) локалізовані патерни (Sb_2Te_3); г) неограновані НО ($Bi_2Te_3<Se>$).

Самоорганізація міжшарових структур патернів у термоелектричних системах

Нами показано результати досліджень тривимірних наноб'єктів на ван-дер-ваальсовій поверхні кристалів Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , подібних до «бджолиного стільника» і шестигранних форм. Розглянуто питання самоорганізації та утворення структур – патернів у кристалічних тілах. Вони пов'язані з поняттями дисипації, що асоціюються із згасанням різного роду коливань і необхідністю для формування передбачувано повторюваних патернів у відкритих системах.

На рис. 5 подано різні форми патернів, вирощених у середовищі $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ $A_2^V B_3^{VI}$ <домішка>. Визначено їх класифікацію, що пов'язана з локалізованим просторовим упорядкуванням, яке стійко наявне у консервативних дисипативних нерівноважних середовищах.

Термін «дисипативні структури» поєднує всі види патернів. Ми застосували поняття патерна до твердотільних структур різних розмірів.

Було здійснено аналіз твердотільних консервативних дисипативних патернів у наноструктурованих кристалах $A_2^V B_3^{VI}$ і виявлено подібні природні об'єкти-патерни. Експерименти свідчать не тільки про фракталоподібність природних макрооб'єктів, але й про поширення їх на наноб'єкти, що формуються в кристалах $A_2^V B_3^{VI}$.

Показані на рис. 5 наноб'єкти отримано різними методами. Вони цікаві тим, що закономірні й регулярні, їх одиничні фрагменти повторюються. У літературі їх називають наночастинками, наноострівцями, кластерами, залежно від їх структури й функції, виконуваної ними.

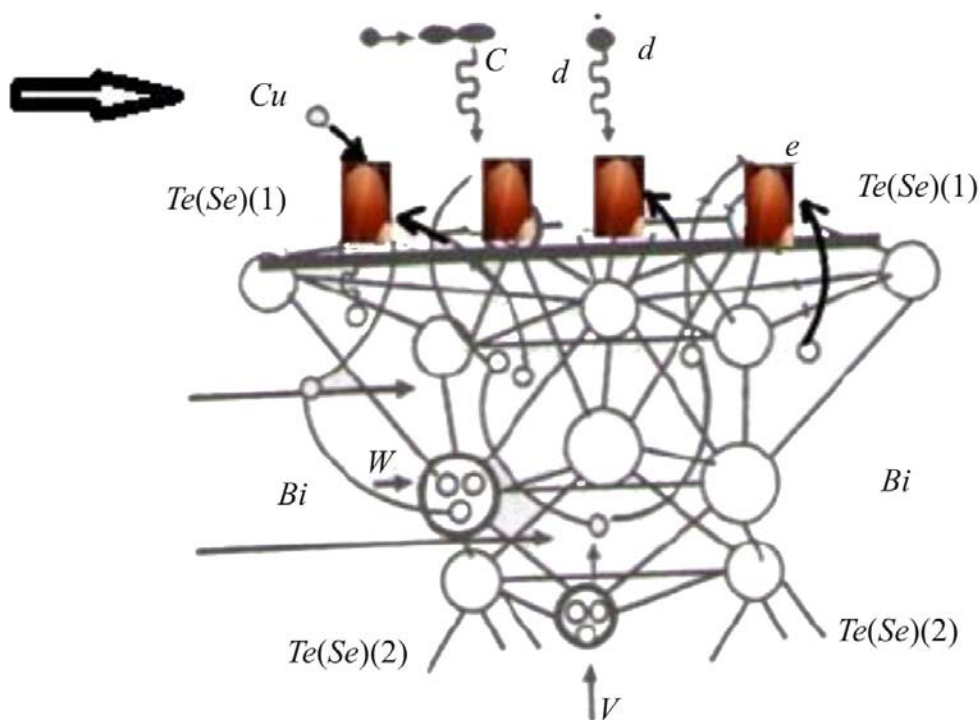


Рис.6. Схема розміщення неогранованих HO на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) Bi_2Te_3 <Cu>, сформованих в процесі самоінтеркаляції.

Численні експерименти з вирощування наноб'єктів показують, що форма зародків на поверхні змінюється в процесі їх росту. Вона або огранюється, або, навпаки, стає нестійкою або дендритною. Цей факт суттєво впливає на стадію оствальдівського дозрівання й відповідно на їх

структуру. Незважаючи на ці зміни, як видно з рис.6, нанофрагменти, сформовані в міжшаровому просторі, мають форми неограничених наноострівків. Ці структури формуються під час самоінтеркаляції міді в просторі $Ti^{(1)}-Ti^{(1)} Bi_2Te_3$; при цьому виникають неограничені фрагменти. Ограничені нанофрагменти формуються за інтеркаляції атомів на поверхню (0001) шаруватих кристалів. Ріст даних острівців відбувається як за рахунок дифузії в простір $Ti^{(1)}-Ti^{(1)} A_2^V B_3^{VI} <Se, Zn>$ так і за рахунок механізму освальдівського дозрівання [14].

Впринципі, виникнення патернів у структурі матерії явище не нове. Патерни у світі частинок можуть бути схожими з патернами не тільки у світі атомів, але з такими у твердотільних структурах. Крім наведених структур (див.рис.5), можна навести приклади патернів у композитах і в багатофазних евтектичних системах.

Висновки

Порівняння морфології поверхні природних структур і морфології наноструктурованих кристалів Sb_2Te_3 (Bi_2Te_3) виявило в них геометрично подібні елементи. Комірки Бенара, “бджолиний стільник”, деякі форми шестигранних нанооб'єктів на ван-дер-ваальсовій поверхні шаруватих кристалів стали прикладом консервативної і дисипативної самоорганізації. У таких системах самоорганізація процесів у міжшаровому просторі $A_2^V B_3^{VI}$ призводить до формування шестигранних структур і НО на різних ієрархічних рівнях.

Механізми формування НО на поверхні (0001) $Bi_2Te_3 <Cu>$ за самоінтеркаляції та інтеркалювання проаналізовано на основі моделей процесів конденсації атомів на стадії освальдовського дозрівання, що виявилось зручною моделлю для вивчення процесів формування самоорганізованих нанооб'єктів на поверхні (0001) шаруватих структур.

Під час самоінтеркаляції міді із шарів і вакантних вузлів на телуридну поверхню (0001) Bi_2Te_3 де обмежуючою стадією є процес конденсації атомів Cu , за рахунок механізму куполоподібного дозрівання формуються куполоподібні неограничені наноострівці.

У процесі інтеркаляції спрямованою дифузією атомів Se, Zn у простір $Ti^{(1)}-Ti^{(1)} Bi_2Te_3$ на поверхні (0001), Bi_2Te_3 самоорганізовує ограничені наноутворення пірамідальних форм у системі $Bi_2Te_3 <Se>$, а у $Bi_2Te_3 <Zn>$ формуються ограничені НО за рахунок коалесценції малих НО.

У деформованих шаруватих кристалах між шарами $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ сформовані дисипативні системи. Поряд з мікродеформацією в кристалах $A_2^V B_3^{VI}$, що деформуються, відбувається макропластичний плин, у якому беруть участь тривимірні структурні елементи в комбінації із процесами прискореної міграції та коалесценції. Дисипативні структури між шарами, відіграючи роль макродефектів, знижують загальну теплопровідність кристала і тим самим підвищують його термоелектричну ефективність.

Література

1. Николис Г. / Г. Николас, И.Р. Пригожин // Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации, М.: Мир, 1979, 512с.
2. Пригожин И. / И. Пригожин // От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985, 315с.
3. Райгородский А.М. / А.М. Райгородский // Проблема Борсука. М.: Изд. МЦНМО, 2006, с. 9-56
4. Мандельброт Б.Б. Фрактальная геометрия природы / Б.Б. Мандельброт // Москва: Институт компьютерных исследований, 2002, 656с.
5. Пригожин И.Р., Стенгерс И. // Порядок из хаоса : Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986, 432с.

6. Федер Е. // Фракталы, М.: Мир, 1991, 258с.
7. Гейм А.К. // Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену, УФН, 2011, т.181, №12, с. 1284 -1298
8. Шредер М.Р. // Фракталы, хаос, степенные законы. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 528 с.
9. Гасенкова И.В., Свечникова Т.Е. // Исследование структуры монокристаллов твердых растворов на основе теллурида висмута // Сб.трудов:Термоэлектрики и их применения, Санкт-Петербург, 2002, с.145
10. Гасенкова И.В., Иванова Л.Д. Гранаткина Ю.В // Неорганические материалы, РАН, 2001, т.37, №11, с.1306-1312
11. Алескеров Ф.К., Дерун Е.М., Пишкин М.Г., Кавей Г., Кахраманов С.Ш. // Некоторые особенности формирования нанобъектов в межслоевом пространстве кристаллов Bi_2Te_3 // Баку: Элм, Ж. «Физика», 2007, т.ХІІІ, №4, с.41-50
12. Микин П. // Некоторые последние достижения в моделировании ограниченной диффузией агрегации и родственных процессов. Фракталы в физике, Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, июль, 1985) с.281.
13. Туркевич Л., Шер Г. // Закон масштабного преобразования вероятности присоединения частицы в модели ДОО. Фракталы в физике, Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, июль, 1985) с. 310
14. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Процессы конденсации тонких пленок, УФН, 1998, т.168, № 10, с.1083-1116
15. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю.С. // Диффузионный перенос массы в островковых пленках, УФН, 1978, т.125, №3, с.48-525

Надійшла до редакції 27.02.2015