

К. т. н. А. П. АЛИЕВА¹, к. ф.-м. н. С. Ш. КАХРАМАНОВ¹, к. ф.-м. н. А. Ш. КАХРАМАНОВ²

Азербайджан, г. Баку, ¹Азербайджанский технический университет,

²Бакинский государственный университет

E-mail: almaz46@mail.ru

ВЛИЯНИЕ САМОИНТЕРКАЛЯЦИИ МЕДИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ В ПРОЦЕССЕ ИХ ХРАНЕНИЯ

Исследовано изменение термоэлектрических свойств кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, легированных висмутом и индием, во время их хранения. Показано, что это связано с самопроизвольным перетеканием атомов Cu, осевших в начальный период кристаллизации между слоями $\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}$, $\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}$ и в дефектных центрах, перпендикулярно поверхности кристалла (0001), которое завершается образованием диссипативных наноструктур. Установлено, что наиболее значительно изменяются термоэлектрические свойства кристаллов, легированных индием.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, дефектные центры, кристаллы, диссипативные наноструктуры.

Для улучшения термоэлектрических свойств термоэлементов необходимо использовать пространственно неоднородные материалы, размеры неоднородностей которых сравнимы с характерной длиной волны электрона или фонона, т. е. лежат в нанометровой области. Для достижения максимальной термоэлектрической добротности термоэлектрических материалов необходимо стремиться к тому, чтобы электронная проводимость была как можно большей при наименьшей теплопроводности. Теплопроводность же может быть значительно уменьшена при рассеивании теплового потока на границах раздела.

С этой точки зрения интересны слоистые кристаллы Bi_2Te_3 , которые широко применяются в термоэлектрических элементах, а также в датчиках теплового потока и ИК-излучения. Они имеют гексагональную ячейку, состоящую из набора сравнительно далеко отстоящих друг от друга слоев-квинтетов. Расстояние $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ в них намного больше расстояний $\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ и $\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}$. С другой стороны, расположение слоев-квинтетов и их дефектная атомная структура влияют на особенности электронных свойств соединений типа $A_2^V B_3^{\text{VI}}$ [1], легированных легкодиффундирующими примесями [2].

Наличие ван-дер-ваальсовой связи между слоями $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ влияет не только на механическую прочность материала, но также играет роль пространственного ограничителя при локализации фононов, что уменьшает теплопроводность материала и увеличивает его термоэлектрическую эффективность [3, 4]. Слоистый характер кристаллической структуры матрицы Bi_2Te_3 делает возможным при добавлении в нее атомов меди перемещение их из положений центров внедрения, где они находятся в активном донорном состоянии, в ван-дер-ваальсовы щели

между пятислойными пакетами. При этом атомы Cu упорядочиваются и становятся электрически нейтральными и образуют нанострочки. Вызывает интерес возможность управления ограничением распространения фононов с помощью варьирования расстояния $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ при внедрении примесей и сверхстехиометрического избытка в межслоевое пространство, из нанофрагментов которых формируются наноструктуры различных форм и размеров [5]. В наноструктурах этот эффект будет оказывать влияние на взаимодействие фононов как друг с другом, так и с носителями зарядов.

Целью настоящей работы являлось выявление фрактальных нанофрагментов в межслоевом пространстве кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, легированных висмутом и индием, установление их влияния на электрические свойства образцов и особенностей межслоевых диффузионных процессов при самоинтеркаляции.

Исследовались кристаллы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, массовое содержание меди в которых составляло 0,05%. Для образцов кристаллов с различным содержанием примесей (Bi, In) были исследованы временные зависимости термо-эдс α и электропроводности σ .

Изучение изменения α и σ образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{Bi}\rangle$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{In}\rangle$ во время хранения при $T=300$ К в вакууме и на воздухе показало, что электрическая активность меди зависит от содержания компенсирующей примеси: висмута или индия.

Как видно из рис. 1, а, термо-эдс кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ с концентрацией электронов $n = 6,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (образец № 1) увеличивается в течение первых десяти дней и затем стабилизируется. В кристалле $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{Bi}\rangle$ с массовой долей висмута 0,05% (образец № 2) изменения

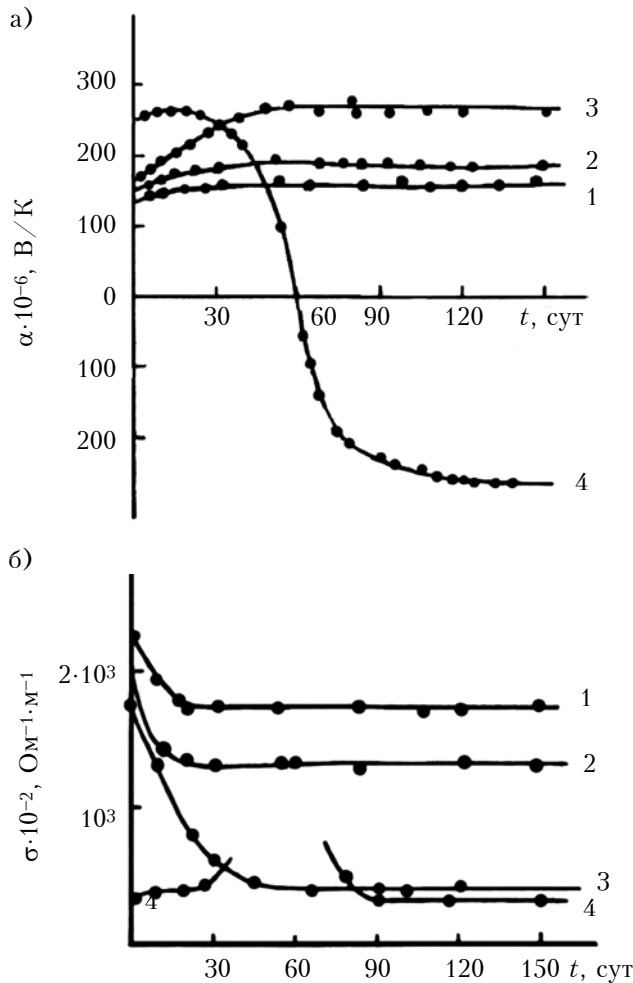


Рис. 1. Зависимость термо-эдс (а) и электропроводности (б) от времени хранения t при $T = 300$ К кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ без избытка примесей (1) и содержащих 0,05 мас.% Bi (2), 0,1 мас.% Bi (3) и 0,1 мас.% In (4)

происходят в течение 30 суток, а при его содержании 0,1% (образец № 3) равновесное состояние наступает после 40 суток. Отметим, что изменения термо-эдс коррелируют с изменениями электропроводности — если термо-эдс растет, то уменьшается электропроводность, при этом концентрация электронов падает (например, для образца № 3 с $3,2 \cdot 10^{19}$ до $6,0 \cdot 10^{18}$ см⁻³).

Особенно значительными были изменения термо-эдс кристаллов, легированных индием ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{In}\rangle$, образец № 4): после двухмесячного хранения в них менялся знак термо-эдс (кривая 4 на рис. 1, а), а величина электропроводности изменялась на 6 порядков (кривая 4 на рис. 1, б). По истечении этого срока их свойства стабилизировались.

В системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ процесс интеркаляции в фазовом пространстве $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ теллурида висмута проведен в двух наблюдаемых крайностях — беспорядок и порядок. В основе этих процессов лежит первичное накопление атомов Cu в решетке Bi_2Te_3 во всех дефектных структурах: вакансиях

Bi или Te, в квинтетах между слоями $\text{Te}^{(2)} - \text{Bi}$, $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$, а также, в некоторой степени, и в пространстве $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ в начальный момент времени после завершения кристаллизации. Со временем при $T=300$ К начинается стекание атомов Cu из всех дефектных мест, в которых они располагались неупорядоченно, и продолжается тепловое перемещение всех оставшихся в слоях атомов Cu в пространство $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$. Процесс перехода атомов Cu сопровождается образованием упорядоченных межслоевых элементов, фракталов и фрактальных поверхностей, т. е. здесь наблюдается переход «беспорядок — порядок» [2].

Пути хаотической диффузии атомов Cu, их перемещение в зону $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ и пути агрегации на плоскости (0001) с образованием нанобъектов демонстрирует схема, представленная на рис. 2.

В состоянии, далеком от равновесия (рис. 2 иллюстрирует именно неравновесный переход), очень слабые флуктуации могут скачкообразно переводить исходную структуру Bi_2Te_3 в структуру с межслоевыми элементами со сложной разрушающейся внутрислоевой структурой в це-

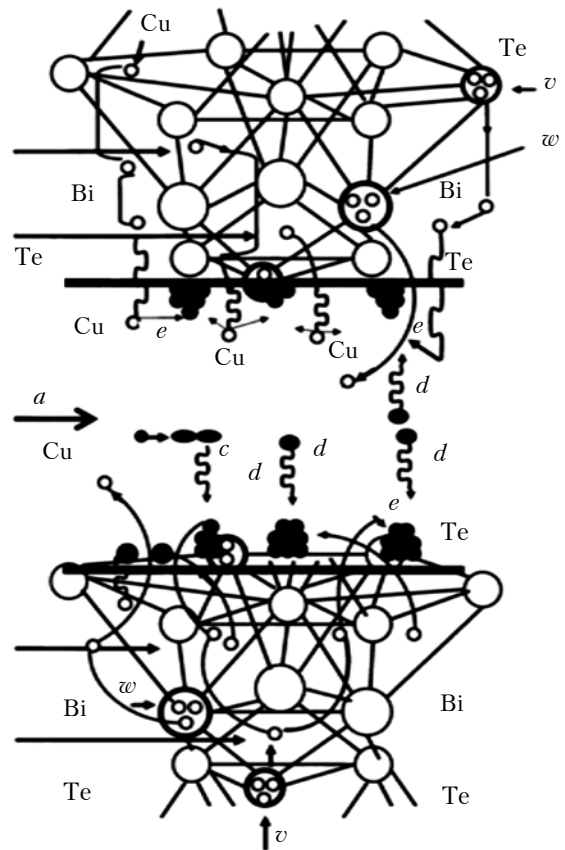


Рис. 2. Схема расположения атомов в слоистой структуре теллурида висмута при самоинтеркаляции меди: a — направление диффузии атомов Cu вдоль плоскости (0001) при кристаллизации и при интеркаляции; c — агрегация частиц в межслоевом пространстве; d — диффузия частиц на плоскость (0001); e — направление перемещения Cu из квинтетов в межслоевое пространство $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ при самоинтеркаляции; v — вакансии Te в слоях; w — вакансии Bi в слоях

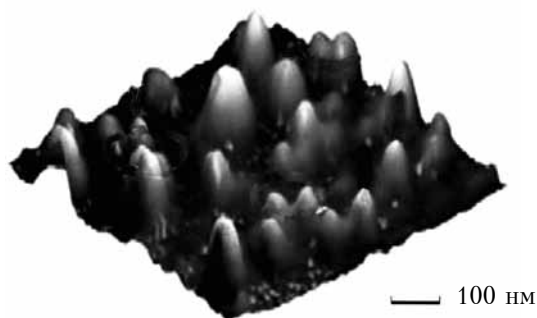


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности (0001) A_2VBi_3VI с нанообъектами

лом. Такие сложные морфологические структуры могут изменяться в процессе самоинтеркаляции очень малого количества атомов Cu в слой $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ из других слоев, выступы сливаются, образуя более крупные. Межслоевые нанообразования Cu характеризуются взаимодействием друг с другом. Рассмотренные эффекты могут считаться особенностями процессов самоорганизации в системах с образованием межслоевых диссипативных наноостровков (рис. 3).

Таким образом, проведенные исследования подтвердили неустойчивость примесных центров в слоистых системах $Bi_2Te_3<Cu>$. Особенно значительными были изменения с течением времени в кристаллах, легированных индием ($Bi_2Te_3<Cu, In>$): после двухмесячного хранения в них менялся знак термо-эдс, а величина теплопроводности менялась на шесть порядков. По истечении двух месяцев свойства стабилизировались и образцы имели та-

кие же свойства, как $p-Bi_2Te_3$, легированный 0,1% In с $\alpha = +250$ мкВ/К и $\beta = 330$ Ом⁻¹·см⁻¹.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Urazhdin S., Bilc D., Mahanti S. D. et al. Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69, iss. 8, 085313. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.085313>
2. Алескерев Ф.К., Кахраманов С.Ш. Влияние межслоевых металлических нанофрагментов на кинетические свойства $Bi_2Te_3<Cu, Ni>$ // Металлофизика и новейшие технологии. — 2008. — Т. 30, № 11. — С. 1465–1477.
3. Yanyuan Zhao, Xin Luo, Jun Zhang et al. Interlayer vibrational modes in few-quintuple-layer Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 two-dimensional crystals: Raman spectroscopy and first-principles studies // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90, iss. 24, 245428. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.245428>
4. Qiu B., Ruan X. Thermal conductivity prediction and analysis of few-quintuple Bi_2Te_3 thin films: a molecular dynamics study // Appl. Phys. Lett. — 2010. — Vol. 97, iss. 18, 183107. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3514252>
5. Chiritescu C., Mortensen C., Cahill D.G. et al. Lower limit to the lattice thermal conductivity of nanostructured Bi_2Te_3 based materials // J. Appl. Phys. — 2009. — Vol. 106, iss. 7, 073503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3226884>
6. Froberg G., Adam P. Theory of faceting // Thin Solid Films. — 1975. — Vol. 25, N 2. — P. 525–530. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(75\)90070-X](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(75)90070-X)
7. Кроновер Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории. — Москва: Постмаркет, 2000.
8. Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая. — Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001.

Дата поступления рукописи
в редакцию 14.03 2016 г.

А. П. АЛИЕВА¹, С. Ш. КАХРАМАНОВ¹, А. Ш. КАХРАМАНОВ²

Азербайджан, м. Баку, ¹Азербайджанский технический университет,
²Бакинский государственный университет
E-mail:almaz46@mail.ru

ВПЛИВ САМОІНТЕРКАЛЯЦІ МІДІ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛІВ $Bi_2Te_3 <Cu>$ ПІД ЧАС ЇХ ЗБЕРІГАННЯ

Досліджено зміну термоелектричних властивостей кристалів $Bi_2Te_3<Cu>$, легованих вiсмутом та iндiєм, пiд час iх зберiгання. Показано, що це пов'язано з самовiльним перетiканням атомiв Cu, якi осiли в початковий перiод кристалiзацiї мiж шарами $Te^{(2)}-Bi$, $Bi-Te^{(2)}$ та в дефектних центрах, перпендикулярно поверхнi кристала (0001), яке завершується утворенням дисипативних наноструктур. Встановлено, що найбiльш iстотно змiнюються термоелектричнi властивостi кристалiв, легованих iндiєм.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, дефектні центри, кристали, дисипативні наноструктури.

DOI: 10.15222/TKEA2016.2-3.49
UDC 546.87/86"24:54-165

A. P. ALIYEVA¹, S. Sh. GAHRAMANOV¹,
A. Sh. GAHRAMANOV²

Azerbaijan, Baku, ¹Azerbaijan Technical University, ²Baku State University
E-mail:almaz46@mail.ru

INFLUENCE OF COPPER INTERCALATION ON THERMOELECTRIC PROPERTIES CHANGE IN $Bi_2Te_3<Cu>$ DOPED CRYSTALS DURING STORAGE

The authors investigate the change in the thermoelectric properties of $Bi_2Te_3 <Cu>$ crystals doped by bismuth and indium during their storage. It is shown that such change is caused by the spontaneous overflow of Cu

atoms deposited during the initial crystallization period between $Te^{(2)}-Bi$ and $Bi-Te^{(2)}$ layers, and in defect centers perpendicularly to the surface of the crystal (0001), which culminates in the formation of dissipative nanostructures. It was found that thermoelectric properties of crystals doped with indium undergo the most significant change.

Keywords: thermoelectric materials, defect centers, crystals, dissipative nanostructures..

REFERENCES

1. Urazhdin S., Bilc D., Mahanti S. D., Tessmer S. H., Theodora Kyratsi, M. G. Kanatzidis. Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. B* 69, 085313, 2004. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.085313>
2. Aleskerov F.K., Gahramanov S.Sh. Influence of interlayer metal nano fragments on the kinetic properties of $Bi_2Te_3<Cu, Ni>$. *Physics of Metals and Advanced Technologies*, 2008, vol. 30, no. 11, pp.1465-1477.
3. Yanyuan Zhao, Xin Luo, Jun Zhang, Junxiong Wu, Xuxu Bai, Meixiao Wang, Jinfeng Jia, Hailin Peng, Zhongfan Liu, Su Ying Quek, Qihua Xiong. Interlayer vibrational modes in few-quintuple-layer Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 two-dimensional crystals: Raman spectroscopy and first-principles studies. *Phys. Rev. B* 90, 245428, 2014. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.245428>
4. Qiu B., Ruan X., Thermal conductivity prediction and analysis of few-quintuple Bi_2Te_3 thin films: a molecular dynamics study. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, 183107, 2010. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3514252>
5. Chiritescu C., Mortensen C., Cahill D.G., Johnson D., Zschack P. Lower limit to the lattice thermal conductivity of nanostructured Bi_2Te_3 based materials. *J. Appl. Phys.* vol. 106, 073503, 2009. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3226884>
6. Froberg G., Adam P. Theory of faceting. *Thin Solid Films*, 1975, vol. 25, iss. 2, pp. 525-530. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(75\)90070-X](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(75)90070-X)
7. Crownover R.M. *Introduction to Fractals and Chaos*. Boston: MA Jones & Bartlett, 1995, 306 p.
8. Schroeder M. *Fractals, chaos, power laws: Minutes from an infinite paradise*. New York: W.H. Freeman, 1991, 429 p.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Ащеулов А. А., Охрем В. Г., Романюк И. С. Новые термоэлектрические эффекты и элементы (на украинском языке).— Черновцы: Издательский дом «Родовід», 2015.

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований некоторых новых физических явлений и эффектов в термоэлектрически неоднородных и анизотропных средах. К ним относятся Umkehr-эффект, а также явления объемной термо-эдс и Бриджмена. Их использование позволило предложить и создать ряд оригинальных холодильных элементов. Рассмотрены также новые аспекты явления вихревых термоэлектрических токов, на основании которых предложен оригинальный подход к проблеме термоэлектрического преобразования энергии. Полученные результаты обусловили появление ряда перспективных генераторных и холодильных элементов.

Для ученых, занимающихся термоэлектричеством, инженеров-разработчиков термоэлектрических приборов, а также для преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

