

Годжаев Э.М.<sup>2</sup>, Кахраманов С.Ш.<sup>1</sup>, Гюльмамедов К.Дж.<sup>2</sup>, Гамзаева А.Ю.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Научно-производственное объединение «Селен» НАН Азербайджана,  
ул. Ф. Агаева, 14, Баку, 370143, Азербайджан;

<sup>2</sup>Азербайджанский технический университет, просп. Гусейн Джавида, 25,  
Баку, AZ1073, Азербайджан;

<sup>3</sup>Гянджинский государственный университет, Шах Исмаил Хатаи, 187,  
Гянджа, AZ2000, Азербайджан

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В $A^V_2B^{VI}_3$

*Наночастицы, формирующиеся на поверхности (0001) в  $A^V_2B^{VI}_3$ , составляют особый класс нанообъектов, влияющих на свойства объемных кристаллов. Их агрегация в пространстве  $Te^{(I)}-Te^{(I)}$  происходит при слипании диффундирующих атомов по тем же механизмам, что и в известных твердотельных структурах, сформированных на свободной поверхности кристаллов. Анализ структуры и морфологии нанофрагментов, проведенный на основе АСМ-изображений и рентгендифрактометрических снимков на поверхности (0001)  $A^V_2B^{VI}_3$  выявил роль ван-дер-ваальсовой щели как твердофазного нанореактора в процессе интеркалирования для  $Sb_2Te_3 <Cr>$  и твердого раствора  $(Bi_2Te_3-Bi_2Se_3) <ZnSe>$ .*

**Ключевые слова:** рентгендифрактометрический снимок, разбавленные магнитные полупроводники, фрактальные кластеры, нанореакторы.

*Nanoparticles formed on (0001)  $A^V_2B^{VI}_3$  surface are a specific class of nanoobjects affecting the properties of the bulk crystals. Their clustering in  $Te^{(I)}-Te^{(I)}$  space occurs with aggregation of diffusing atoms according to the same mechanisms as in known solid-state structures formed on the free surface of crystals. Analysis of nanofragment structure and morphology conducted on the basis of AFM images and X-ray diffraction images on (0001)  $A^V_2B^{VI}_3$  surface has revealed the role of van der Waals gap as a solid-phase nanoreactor during intercalation for  $Sb_2Te_3 <Cr>$  and  $(Bi_2Te_3-Bi_2Se_3) <ZnSe>$  solid solution.*

**Key words:** X-ray diffraction image, diluted magnetic semiconductors, fractal clusters, nanoreactors.

### Введение

Поиск путей увеличения термоэлектрической эффективности веществ, кроме фундаментального значения, имеет и прикладное значение для решения практических задач получения низких температур термоэлектрическими методами.

К настоящему времени установлено, что разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе элементов III и V или II и IV групп периодической системы элементов переходят при низких температурах в ферромагнитное состояние. Совсем недавно был открыт ферромагнетизм в теллуриде висмута с Fe, а позже – в теллуриде сурьмы с V при низких температурах. Обнаружено влияние магнитных примесей на термоЭДС, сопротивление, магнетизм, эффект Холла, эффект Шубникова-де Гааза и другие свойства таких кристаллов [1].

Исследование материалов, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью в

настоящее время особенно актуально. Оптимальные величины параметров достигаются введением различных легирующих примесей. При этом для достижения большого значения термоэффективности необходимо изучить фундаментальные физические свойства материалов.

В качестве легирующих примесей можно использовать *Cr*, *Zn*. Однако к настоящему времени практически мало изучено влияние этих примесей на энергетический спектр смешанных кристаллов  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ , отсутствуют данные о термоэлектрической эффективности РМПП на основе теллурида сурьмы и о влиянии магнитных примесей на осцилляционные свойства таких кристаллов. Отсутствуют данные о термоэлектрических свойствах смешанных кристаллов  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  легированных хромом. Не определена также прямыми методами анизотропия поверхности Ферми монокристаллов *p*- $(Bi_{1-x}Sb_x)$  и кристаллов типа  $Bi_2Te_3$ .

В данной работе исследованы образцы трех типов.

Образцы первого типа – смешанные монокристаллы теллуридов висмута и сурьмы, как нелегированные, так и легированные. Второй тип – монокристаллы теллурида сурьмы, легированные магнитной примесью хрома. Третий тип – монокристаллы теллурида и селенида висмута, легированные железом.

В работе [1] проводилось систематическое изучение влияния легирования хромом на гальваномагнитные, термоэлектрические, осцилляционные и магнитные свойства слоистых монокристаллов  $Sb_2Te_3$  в температурном интервале 1.7 – 300 К. Прямыми измерениями угловых зависимостей экстремальных сечений поверхности Ферми с помощью эффекта Шубникова-де Гааза была определена анизотропия поверхности Ферми монокристаллов  $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$ .

Совокупность данных о влиянии легирования галлием, хромом и железом на термоЭДС, гальваномагнитные свойства и энергетический спектр необходима для оптимизации устройств и приборов на основе теллуридов висмута и сурьмы. Применение исследованных примесей *Ga*, *Cr*, *Fe* увеличивает термоЭДС, а магнитные примеси *Cr*, *Fe*, *Ga* могут быть использованы для создания новых твердотельных приборов с управлением магнитным полем. Результаты таких исследований могут быть положены в основу разработки перспективной технологии получения материалов с заданными свойствами на базе полупроводников типа теллуридов висмута и сурьмы.

В работе [2] рассмотрены подходы к синтезу нанокмполитов на основе нуль-, одно- и двумерных твердотельных нанореакторов, сформированных полостями цеолитов или межслоевыми пустотами слоистых соединений.

В работе [3] были получены нанонити  $Bi_2Te_3$  в матрице пористого оксида алюминия. Однако в самом  $Bi_2Te_3$  в результате кристаллизации в межслоевом пространстве образуются частицы нанометрового размера из сверхстехиометрических атомов [4], а также фрактальные структуры, анализирующиеся с позиций физики фрактальных кластеров (ФК). Они образуются в процессе роста nanoостровков при слипании твердых частиц [5-6]. Изучение морфологии поверхности (0001)  $Bi_2Te_3$  <примесь> и рассмотрение межслоевых агрегатов с наблюдаемыми ансамблями нанослоев [6] требует внесения ясности в вопрос о влиянии самоорганизованных наночастиц на основе примесей в пространстве  $Te^{(1)}-Te^{(1)} A^V_2B^{VI}_3$  на термоэлектрические свойства.

В связи с этим требуются новые экспериментальные данные по изучению морфологии поверхности (0001)  $A^V_2B^{VI}_3$  легированных металлами (*Zn*, *Se*, *Cr*).

В свете изложенного была выбрана цель исследования: методом рентгенодифрактометрии (РД) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) определить состав образующихся интеркалированных межслоевых нанофрагментов, используя пространство  $Te^{(1)}-Te^{(1)} A^V_2B^{VI}_3$  в качестве нанореактора.

## 1. Эксперимент и результаты

Соединение  $Bi_2Te_3$  получали методом термического синтеза при 900 – 950 К в кварцевых ампулах, куда загружали  $Bi$ ,  $Te$  и примеси в нужном соотношении. После синтеза сплавов их помещали в графитизированные ампулы диаметром – 8 мм, заново сплавляли и далее методом вертикальной направленной кристаллизации получали монокристаллические слитки при градиенте температуры  $\Delta T = 120$  град/см и скорости кристаллизации 1.4 см/час. После скалывания вдоль плоскости (0001)  $Bi_2Te_3$  в таких кристаллах исследовалась морфология примесных наночастиц. С точки зрения структуры такие образцы можно рассматривать как интеркаляционные, поскольку в них можно выделить слои матрицы основного вещества и примесей. Из-за слабой химической связи между  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  здесь характерно изменение морфологии межслоевого пространства при проникновении в него атомов металлов и образование полупроводниковых наночастиц.

Интеркаляцию атомов  $Zn$  и  $Cr$  проводили при 600 К. Для этого на торец образца термическим методом напыляли на очищенную поверхность металлы вдоль базовой плоскости (0001). Далее процесс интеркалирования вдоль слоев (0001) проводили при градиенте температуры  $\Delta T = 50$  град/см; горячей стороной была напыленная часть образца. Свежесколотые поверхности (0001) полученных образцов были исследованы методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

### 1.1. АСМ и РД исследования

Электронно-микроскопические изображения получали на АСМ марки NC-AFM. РД исследования проводились на установке марки Philips Panalytical (X-ray diffractometer). Приготовление чистой поверхности путем скола специальными инструментами осуществлялось вдоль базисной плоскости (0001) на воздухе непосредственно перед проведением экспериментов.

Для всех легированных образцов помимо АСМ-изображений поверхности (0001)  $A^V_2B^{VI}_3$  в 3D масштабе исследованы: АСМ-изображения в 2D масштабе, функции распределения наночастиц с одинаковыми размерами, плотность распределения нанофракталов на поверхности (0001) по высоте.

В монокристаллах  $Sb_2Te_3<Cr>$ ,  $Bi_2Te_3<Cr>$ ,  $Bi_2Se_3<Se>$  между слоями  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  получены наноструктуры, имеющие наноразмеры 5 – 20 нм и считающиеся наночастицами.

В  $A^V_2B^{VI}_3$  атомы примеси ( $Zn$ ,  $Se$ ,  $Cr$ ) локализуются в ван-дер-ваальсовом пространстве между теллуридными квинтетами. Квинтет состоит из пяти простых слоев. Атомы отдельного слоя одинаковы и образуют плоскую гексагональную решетку. Атомы же каждого последующего слоя располагаются над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя. Атомы  $Te^{(1)}$  имеют в качестве ближайших соседей шесть атомов  $Bi$  – по три из каждого прилегающего слоя.  $Te^{(1)}$  с одной стороны связан с тремя атомами  $Bi$ , а с другой – с тремя атомами  $Te^{(1)}$ , т.е. в решетке имеется два существенно различных места для атомов  $Te$  [4]. На рис. 1 приведена схема расположения атомов в кристаллической решетке  $Bi_2Te_3$ , пути диффузии (отмечено стрелкой (a)) и агрегации частиц между теллуридными квинтетами (b, e, c), приводящими к формированию нанослоев (1). Расстояние между квинтетами сравнительно велико, т.е. связь  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  очень слабая. Наиболее вероятными местами скопления и зарождения наночастиц на основе  $Zn$ ,  $Cr$ ,  $Fe$  могут быть вакансии  $Te$ , комплексы типа «дислокация-примесный атом», границы блоков и зерен, микротрещины и концентрационные неоднородности [7-10].

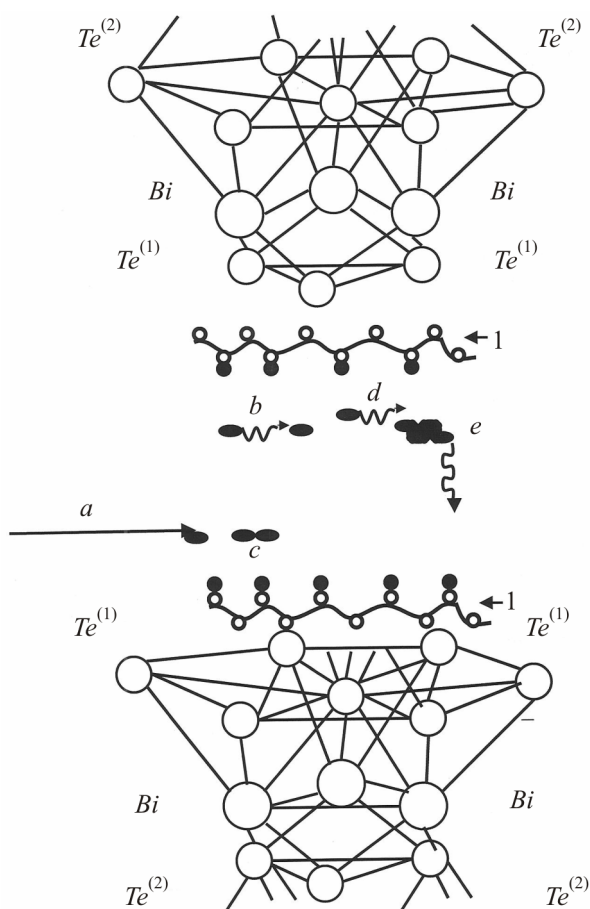


Рис. 1. Схема расположения атомов висмута и теллурида в структуре  $Bi_2Te_3$ , модельные представления наночастиц между  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  при интеркаляции легкодиффундируемых примесей в межслои:  $a$  – внедрения атомов вдоль плоскости (0001);  $b$  – формирование нового островка;  $b$  и  $d$  – диффузия частиц;  $c$  – агрегация;  $e$  – диффузия островка;  $1$  – агрегация частиц между  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ .

На рис. 2 – 3 приведены экспериментальные данные для систем  $Sb_2Te_3<Cr>$ ,  $Bi_2Te_3<Cr>$ ,  $Bi_2Se_3<Se>$ . Видны АСМ-изображения наночастиц, сформированных на поверхности (0001) при интеркалировании хромом и при синтезе теллурида висмута совместно с  $Cr$  из последующей кристаллизацией. При интеркалировании при температуре 600 К хром внедряется в межслоевое пространство, как в нанореактор, взаимодействуя со сверхстехиометрическими компонентами  $Sb_2Te_3$ : теллуром и сурьмой. Об этом свидетельствуют дифракционные максимумы на рентгенограммах от наночастиц  $CrSb$ ,  $CrTe$ . Рентгендифрактограммы (рис. 4) интеркалированных образцов  $Sb_2Te_3<Cr>$  (полученных в процессе выращивания кристаллов) показывают пики в основном от наночастиц  $CrSb$  при  $2\Theta = 44^\circ$ ,  $52^\circ$ ,  $54^\circ$  и  $74^\circ$ , а в  $CrTe$  при  $2\Theta = 54^\circ$  и наночастицы самого  $Sb_2Te_3$ . Здесь пространство  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  играет роль не только нанореактора, но и роль наноконтейнера для хрома (рис. 4).

На рис. 2 представлена морфология поверхности (0001)  $Sb_2Te_3<Cr>$  в трехмерном масштабе (3D) при интеркалировании  $Cr$ . Наночастицы здесь состоят из  $CrSb$ ,  $CrTe$ . Здесь заметны следы  $Cr$  и  $Sb_2Te_3$ ; высота наночастиц колеблется в пределах от 5 до 20 нм. АСМ  $Bi_2Te_3<Cr>$  показывает наночастицы меньшего размера до 15 нм.

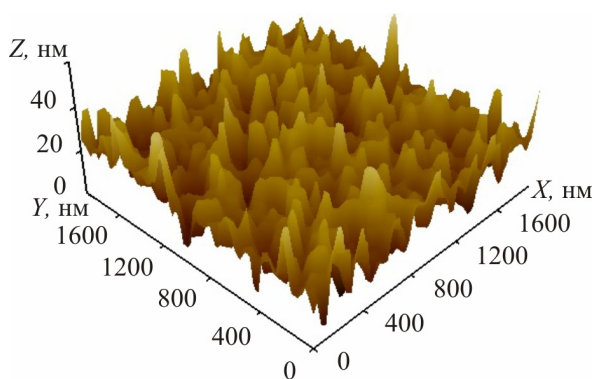


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности (0001) теллурида сурьмы интеркалированного Cr в 3D масштабе.

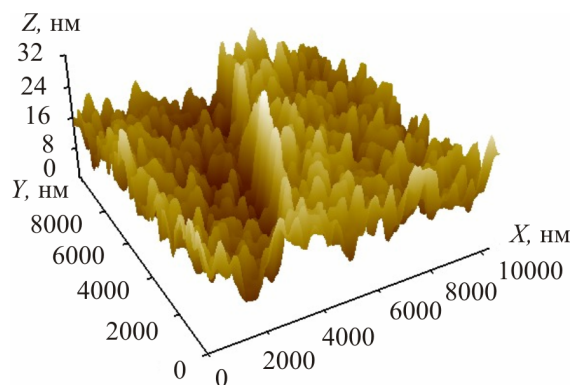


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности (0001) интеркалированного  $Bi_2Te_3<Cr>$  в 3D масштабе.

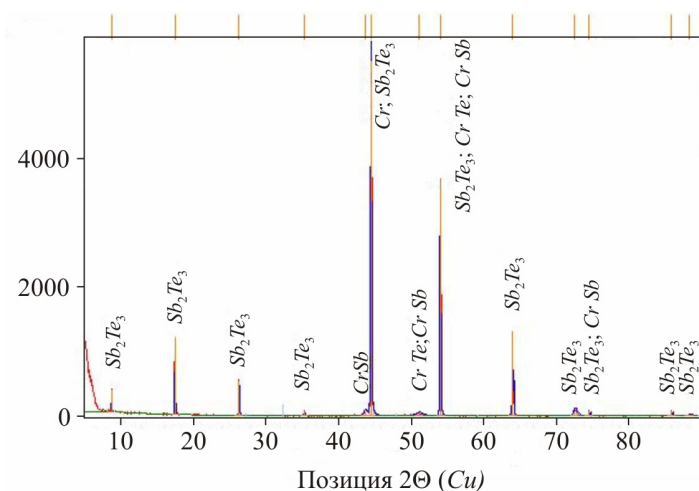


Рис. 4. Рентгendifрактометрический снимок поверхности (0001)  $Sb_2Te_3<Cr>$  легированного Cr.

Рентгendifрактограмма (РД) для  $Bi_2Te_3<Cr>$  приведена на рис. 5. Здесь среда  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  для Cr явилась наноконтейнером: ( $2\theta = 43^\circ, 51^\circ$ ) РД-снимки для  $Bi_2Se_3<Se>$  представлены на рис. 6, а для твердого раствора  $n$ -типа  $<ZnSe>$  – на рис. 7; РД пики заметны в основном от  $ZnSe$  при  $2\theta = 45^\circ, 73^\circ$  и  $74^\circ$ . В  $Bi_2Se_3$  ван-дер-ваальсова щель играет роль не только наноконтейнера, но и роль нанореактора.

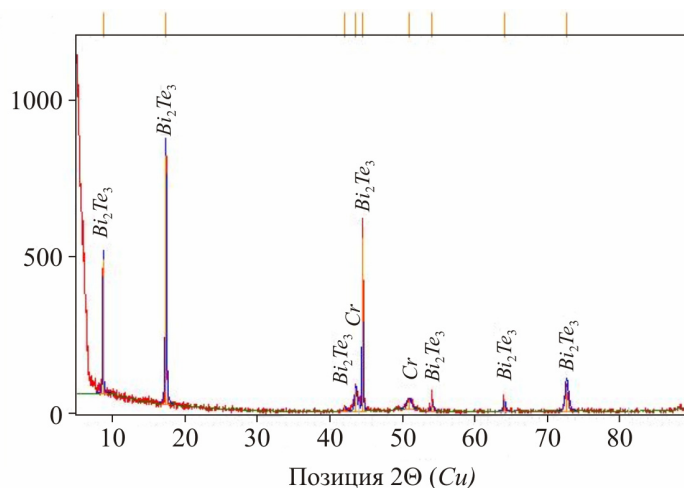


Рис. 5. РД-изображение поверхности (0001)  $Bi_2Te_3<Cr>$  (в 3D масштабе).

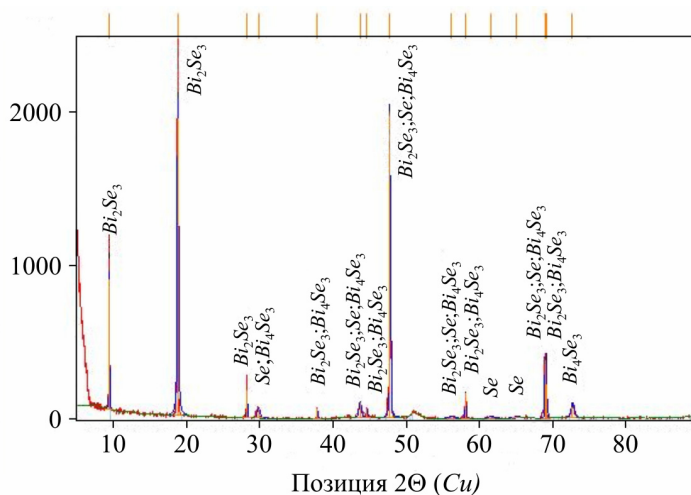


Рис. 6. РД-изображение фрактальных поверхностей в системе  $Bi_2Se_3<Se>$ .

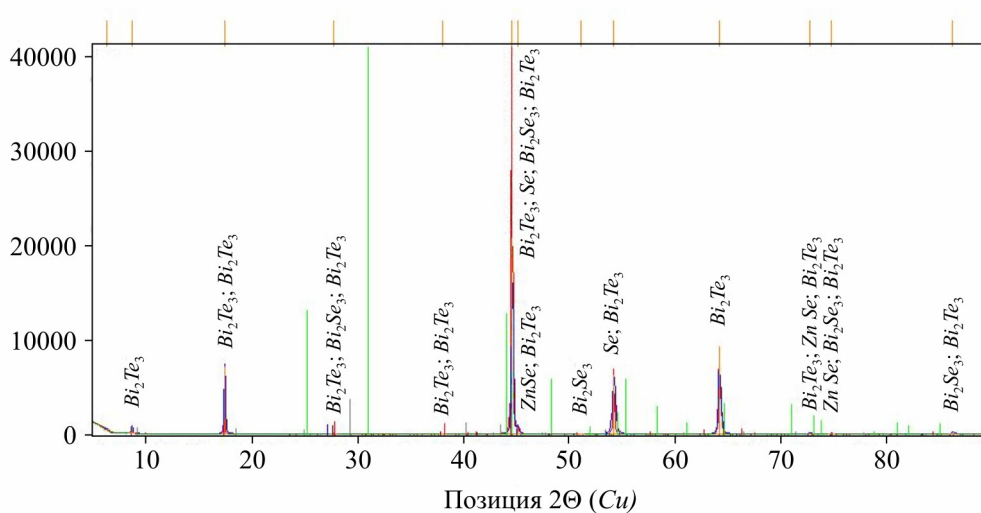


Рис. 7. РД-снимок (0001) в твердом растворе ( $Bi_2Se_3$  4моль%- $Bi_2Te_3$  96 моль%)  $<ZnSe>$ .

## 1.2. Механизм диффузии атомов и их агрегация

Предполагаемые пути диффузии частиц и их агрегации с дальнейшим образованием наносторокков (рис. 1), по всей вероятности, связаны с процессом заполнения примесными мест вокруг дислокационных ям и вакансий  $Te$  на межслоевой поверхности (0001)  $A_2^V B_3^{VI}$ . Начало формирования наночастиц происходит в процессе диффузии примесей вдоль базовой поверхности (0001) и с их ростом с поверхности по вакансиям  $Te$  на теллуридных квинтетах. Наносторокки формируются на базисной плоскости (0001), взаимодействуя между собой и соприкасаясь друг с другом, что наглядно отражается на их топографии. Процесс коагуляции достигает своего пика, при котором формирующиеся наносторокки создают единую нанофрактальную поверхность, состоящую из хрома, которую мы и наблюдаем на рис. 3 для системы  $Bi_2Te_3<Cr>$ .

Похожие АСМ пространства  $T_e^{(1)}-T_e^{(1)}$   $A_2^V B_3^{VI}$  получены для  $Bi_2Se_3<Se>$  (см. рис. 8), а также для твердого раствора ( $Bi_2Te_3$  96 моль %- $Bi_2Se_3$  4 моль%)  $<ZnSe>$  (рис. 9).

Почти все этапы заполнения ван-дер-ваальсовой зоны связаны с процессом быстрого вхождения легкодиффундируемых примесей ( $Zn$ ,  $Cr$  и  $Se$ ) в  $A_2^V B_3^{VI}$  вдоль базисной плоскости в результате направлений диффузии (направление ( $a$ ) на рис. 1).

Наноостровки фрактального характера растут из зародыша на теллуридных вакансиях. Совершая случайные блуждания, атомы  $Zn$ ,  $Cr$  движутся по базисной поверхности (0001) в результате градиентной диффузии. Соприкасаясь с зародышем первичного островка, движущиеся примесные атомы прилипают к нему. Далее из новой точки в пространстве между  $T_e^{(1)}-T_e^{(1)}$  начинает двигаться другой атом, совершая случайные блуждания и, опять соприкасаясь с другим нанообъектом, увеличивает его размеры.

Размер межслоевого пространства  $T_e^{(1)}-T_e^{(1)}$  в  $Bi_2Te_3$  составляет почти 3 нм, высота же наночастиц изменяется в пределах 10 – 20 нм. Здесь возможно и обратимое сжатие или растяжение квинтетов. Расстояние  $T_e^{(1)}-T_e^{(1)}$  можно плавно регулировать, настраивая изучаемый нанореактор на заданный объем путем наполнения примесями межслоевое пространство.

В изученных системах нанообъекты самоорганизовались и в твердом растворе ( $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ )  $\langle ZnSe \rangle$ , сопровождаясь ассоциацией частиц близких размеров (например:  $Bi_2Se_3$ ,  $Se$ ,  $Bi_2Te_3$  и  $ZnSe$ ) – рис. 9.

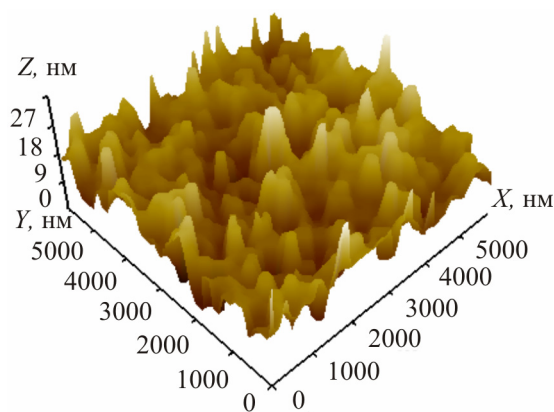


Рис. 8. АСМ-изображение поверхности (0001) в 3D-масштабе  $Bi_2Se_3\langle Se \rangle$ .

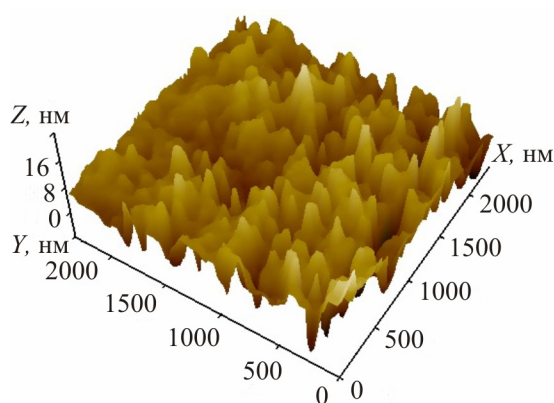


Рис. 9. АСМ-изображение поверхности в 3D-масштабе твердого раствора ( $Bi_2Te_3$  96 моль% – 4 моль%)  $\langle ZnSe \rangle$ .

По геометрическому признаку – мерности – полученные нанообъекты имеют наноразмеры по всем трем направлениям: высота их не превышает 15 – 20 нм, ширина и длина колеблются в пределах меньших 100 нм, т.е. по классификации [2] данные нанообъекты можно отнести к наночастицам с неупорядоченным распределением. Однако в морфологии поверхности (0001) наблюдаются наноостровки меньших размеров (~ 5 – 10 нм), которые можно отнести к кластерам. Нанообразования, как видим, составляют часть межслоевой структуры в легированных  $A^V_2B^{VI}_3$ . На наш взгляд они влияют на аномальный эффект Холла и ферромагнетизм в исследованных нами системах. Далее рассмотрим физические характеристики  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$  и их твердых растворов, на которые сильно влияют атомы хрома.

### 1.3. Термоэлектрическая эффективность в твердых растворах [8]

В твердых растворах  $p$ -типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы  $p-(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$  проведен анализ особенностей изменения термоэлектрической эффективности ( $Z$ ) с учетом данных, полученных при исследовании термоэлектрических и гальваномангнитных свойств материалов. Показано, что в образцах с оптимальными концентрациями заряда для интервала температур 300 – 370 К в многокомпонентном составе  $p-Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$  ( $x = 1.3$ ,  $y = 0.06$ )  $Z$  определяется высокой подвижностью и низкой решеточной теплопроводностью.

Рост эффективной массы плотности состояний и увеличение наклонов температурной зависимости подвижности по сравнению с другими составами приводят к увеличению  $Z$  в твердом растворе  $p\text{-Bi}_2\text{Sb}_x\text{Te}_3$  при  $x = 1.6$  в интервале температур 370 – 550 К.

Увеличение термоэлектрической эффективности в исследуемых составах определяется усилением сжатия эллипсоидов постоянной энергии вдоль бинарного и бисекторного направлений, а также изменением угла  $\theta$  между главными осями эллипсоидов и кристаллографическими осями [8].

Установлен эффект подавления собственной проводимости в узкозонном полупроводнике  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  пластической деформацией. Эффект проявляется в ослаблении снижения коэффициента термоЭДС при повышенных температурах, вызванного собственной проводимостью. Возможные причины эффекта: усиление разориентации кристаллических зерен, образование наночастиц малых размеров, приводящее к снижению теплопроводности и подвижности преимущественно межслоевых носителей заряда.

#### 1.4. Аномальный эффект Холла в $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$

Слоистые полупроводниковые структуры с наноструктурами характеризуются рядом явлений и свойств, представляющих интерес для проведения исследований и привлекательных с точки зрения создания термоэлементов (ТЭ).

Полупроводники типа  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  имеют ромбоэдрическую структуру (пространственная группа симметрии  $R3m - D_{3d}^5$ ) с осями симметрии второго  $C_2$  и третьего  $C_3$  порядков. Кристаллы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  всегда имеют  $p$ -тип проводимости из-за высокой концентрации точечных заряженных дефектов, преимущественно антиструктурного типа, то есть атомы сурьмы занимают позиции теллура. Причиной формирования таких дефектов является слабая полярность связей  $\text{Sb-Te}$ . Наблюдающиеся, при температуре жидкого гелия, отрицательное магнетосопротивление и аномальный эффект Холла, на наш взгляд, связаны с влиянием наночастиц, сформированных в среде  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)} A_2^V B_3^{VI}$  (см. рис. 2).

Коэффициент Холла во всех образцах положителен и растет с ростом содержанием хрома, что указывает на уменьшение концентрации дырок. Однако использовать его для расчета концентрации дырок не представляется возможным, так как в теллуридах висмута и сурьмы имеется две группы дырок с разными концентрациями и подвижностями, которые не известны.

Таким образом, ван-дер-ваальсова щель – это своеобразный нанореактор, где происходит зарождение квазидвумерных слоев с наноструктурами между  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$  на поверхности (0001) ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ )  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <примесь>. Эти структурные пустоты – нанореакторы – заполняются соединениями, последующая модификация которых приводит к формированию наночастиц ( $\text{CrSb}$ ). Сформированные полостями  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$  слоистых кристаллов нанореакторы, открывают широкие возможности для дизайна наноконструкций с заданными термоэлектрическими свойствами.

Изучение морфологии поверхности (0001)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и его твердого раствора  $\text{Bi}_{1.2}\text{Sb}_{4.8}\text{Te}_9\text{<Te>}$  электронно-микроскопическими и рентгендифрактометрическими методами показало, что в ван-дер-ваальсовой щели  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$  могут оседать и атомы, не прореагировавшие с другими элементами (см. рис. 3). Условия формирования в межслоях-нанореакторах приводят к появлению наночастиц малых размеров. Однако эти результаты требуют дополнительных исследований, которые будут опубликованы нами в последующих работах.

В работе [11] приведен анализ проблем и подходов в их решении для полупроводниковых наноструктур с квантовыми точками (КТ) применительно и к исследуемым нами межслоевым



нанообъектам, а также представленными нами данными по однородности наноостровков в их ансамбле на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001)  $A_2^V B_3^{VI}$  <примесь>. В плотном массиве наноостровков возможно наложение полей упругих деформаций, что приводит к явлениям, вызывающим изменения электронных свойств наноструктурированных кристаллов. Можно привести ряд проблем, над решением которых необходимо продолжить работы: во-первых, в повышении однородности массива нанообъектов (см. рис. 2 – 3 и 8, 9) по размерам с сохранением единой формы и их элементного состава; во-вторых, в управлении пространственным расположением (пространственно-упорядоченные массивы) с возможностью получения предельно плотных и разреженных массивов; в-третьих, в снижении плотности дефектов – протяженных (дислокации) и точечных дефектов. Особый интерес представляют наночастицы малых размеров ( $\leq 100$  нм), как искусственных атомов с небольшим числом связанных состояний, характеризующихся величиной энергетического зазора между дискретными уровнями, обеспечивающей работу приборов при температурах 100 – 350 К.

Сравним полученные нами АСМ-изображения (рис. 9) с исследованиями [12] в перколяционном кластере КТ  $ZnSe$  как фрактального объекта.

Очень важны результаты исследований образцов с квантовыми точками  $ZnSe$  с плотностью, соответствующей порогу перколяции экситонов и значительно превышающей его, когда квантовые точки образуют конгломераты [12]. Впервые обнаружено излучение экситонов из перколяционного кластера связанных квантовых точек как фрактального объекта. Анализ структуры спектров фотолуминесценции образцов показал, что они определяются вкладом экситонных состояний, находящихся в разных структурных элементах перколяционного кластера, таких как остов (хребет), мертвые концы и внутренние пустоты. Образовавшийся перколяционный кластер (ПК) связанных частиц обеспечивает расплывание волновой функции носителей на макроскопическое расстояние. В основе образования ПК лежит так называемая геометрическая или квантовая перколяция.

Эксперименты по проводимости образцов позволяют установить момент появления ПК связанных металлических частиц, но из них невозможно получить какую либо информацию о структуре ПК, т.е. о его остове, мертвых концах и внутренних пустотах. Как известно, ПК является фрактальным объектом, поэтому не может быть однородным и сплошным. Полученные АСМ-изображения (рис. 9) можно отнести к ПК, полученным выше порога перколяции. Для получения нанообъектов на поверхности  $Bi_2Te_3$  из  $ZnSe$  с плотностью распределения ниже порога перколяции необходимы дальнейшие исследования.

## Выводы

Анализ морфологии поверхности (0001)  $Bi_2Te_3$  < $Cr, ZnSe$ > показал, что наночастицы формируются между слоями  $T_e^{(1)}-T_e^{(1)}$  как в нанореакторе, так и в наноконтейнере.

Причина быстрого роста нанофрактальных «островков», по-видимому, заключается в том, что  $ZnSe, Cr$ , поступают из вакансий в теллуридные квинтеты.

Межслоевые примеси взаимодействуют друг с другом с образованием нанофрагментов из  $CrSb, CrTe, ZnSe$ .

Таким образом, в нанореакторе, между квинтетами  $A_2^V B_3^{VI}$  самоорганизовались наночастицы с размерами 5 – 10 нм только из  $CrSb$  и  $ZnSe$ , а в системе  $Bi_2Se_3$ < $Se$ > в межслоях самоорганизовались наночастицы из  $Bi_4Se_3$ .

## Литература

1. Тарасов П.М. Термоэлектрические, гальваномагнитные и магнитные свойства легированных монокристаллов  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ : автореф. кандидатской дис. / П.М. Тарасов. – Москва, 2009. – 21 с.
2. Третьяков Ю.Д. Синтез функциональных нанокмозитов на основе твердофазных нанореакторов / Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев // Успехи химии. – 2004. – 73 (9), С. 974 – 998.
3. O. Rabin, P.R. Herz, S.B. Cronin, L. Lin, A.I. Akinwande, and M.S. Dresselhaus, *Mater. Res. Soc. Symp.Proc.* 637, 4.7.1 (2001).
4. K. Aleskerov, S.Sh. Kakhramanov, E.M. Derun, M.G. Pishkin, and G. Kavei, Some Peculiarities of Nanoobjects Formations in the Interlayer Space of  $Bi_2Te_3$  Type Crystals, *Azerbaijan J. of Physics* XII (4), 41-45 (2007).
5. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М.: Наука, 1991, 134 с.
6. Jens Feder, *Fractals* (New York: Plenum Press, 1989), p. 250.
7. Гасенкова И.В. Исследование структуры монокристаллов твердых растворов на основе теллурида висмута / И.В. Гасенкова, Т.Е. Свечникова // Доклады VIII межгосударственного семинара. Термоэлектрики и их применения. – 2002. – С. 145 – 150.
8. Лукьянова Л.Н. Термоэлектрическая эффективность в твердых растворах *p*-типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы при температурах выше комнатной / Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, Вып. 8. – С. 1492 – 1497.
9. Гольцман Б.М. Подавление собственной проводимости в *p*- $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  пластической деформацией / Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, Вып. 2. – С. 227 – 228.
10. Кульбачинский В.А. Аномальный эффект Холла и ферромагнетизм в новом разбавленном магнитном полупроводнике  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$  / В.А. Кульбачинский, П.М. Тарасов, Э. Брюк // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – Т. 81, Вып. 7. – С. 426 – 430.
11. Двуреченский А.В. Физические явления и технологии в основе полупроводниковых наноструктур с квантовыми точками для ИК-диапазона / А.В. Двуреченский, А.И. Якимов // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73, № 1. С. 71 – 75.
12. Бондарь Н.В. Фотолюминесценция и энергия экситонов в перколяционном кластере квантовых точек  $ZnSe$  как фрактальном объекте / Н.В. Бондарь, М.С. Бродин // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, Вып. 5. – С. 644 – 648.

Поступила в редакцию 08.04.2013.