

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

Научно-производственное объединение «Селен» НАН АР,  
просп. Г. Джавида 29 А, Баку, AZ 1118, Азербайджан

## САМООРГАНИЗАЦИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ ТИПА $A_2^V B_3^{VI}$

*Получены материалы с массивами наностроек, гофрированными и ступенчатыми структурами-нанонитями, различных размеров и плотностей распределения. Описан механизм образования вышеперечисленных наноструктур, связанный с миграцией, коалесценцией и кластеризацией наностроек в межслоевом пространстве не растворенной в слоях примеси и сверхстехиометрического избытка, а также связанный с влиянием пластической деформации при давлении тепловой волны, образующей гофрированные структуры. Обнаружены одномерные каналы протекания заряда, определен перколяционный характер транспорта носителей заряда в сетке, соответствующей плотности распределения квантовых точек. Достигнуто увеличение термоэлектрических характеристик наноструктурированных кристаллов.*

**Ключевые слова:** нанонити, кластеризация, наностройки, деформация, гофрированные структуры, одномерные каналы, перколяция.

*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.

### Введение

Увеличение эффективности термоэлектрических материалов понижением фононной составляющей теплопроводности, а также увеличением значения коэффициента термоЭДС посредством повышения плотности состояний вблизи уровня Ферми, является на сегодняшний день интенсивно исследуемой темой. Одним из путей в достижении этой цели является понижение размерности составных частей термоэлектрика, а именно – использование квантовых точек и нитей для эффективного рассеяния фононов на гранях этих наноструктур и использование специфического распределения в плотности состояний. Размеры и формы, а также состав наноструктур сильно влияют на электрофизические характеристики материала и нужно подбирать оптимальные для термоэлектричества параметры, что сопряжено с разработкой технологии материалов с заданными свойствами. К примеру, квантовые точки,

самоорганизующиеся в межслоевом пространстве, эффективно рассеивают и ограничивают распространение фононных мод, но в то же время трансформация части переноса в прыжковый вид уменьшает подвижность носителей заряда. Поэтому требуется подобрать режим с ограничением распространения фононов с одновременным эффективным переносом заряда. С целью решения этих задач нами применялась технология получения наноструктурированных материалов с использованием эффектов самоорганизации низкоразмерных наноструктур методом роста кристаллов с различными режимами скорости, отжига и тепловых флуктуаций, а также термодиффузионная интеркаляция.

Чтобы максимально увеличить термоэлектрическую добротность материалов, электронная проводимость должна быть, возможно, большей при наименьшей теплопроводности. Способ улучшения термоэлектрических свойств – использование пространственно-неоднородных материалов с неоднородностями, размеры которых сравнимы с характерными длинами волн электронов (10 – 50 нм) или фононов (1 нм), т.е. лежат в нанометровой области. Теплопроводность может быть значительно уменьшена рассеиванием теплового потока на границах раздела и надо подобрать такой режим, чтобы поверхности раздела рассеивали фононы, но не электроны. Описание и расчет модели такого квантового туннельного переноса дан в работах [1, 2].

Кристаллы получали методом вертикальной направленной кристаллизации при градиенте температуры  $\Delta T = 100$  град/см и скорости кристаллизации 1; 2 и 2.5 см/час. АСМ (атомно-силовой микроскоп)- изображения получали на сканирующем зондовом микроскопе марки Solver Next. Рентгендифрактометрические исследования поверхности (0001) проводились на дифрактометре фирмы Philips Panalytical X'Pert Pro XRD.

Наноостровки, нанонити, наноступени и гофрированные структуры, дислокационные центры играют определяющую квантово-механическую роль при локализации и передаче заряда и тепла. Выбор таких высокоэффективных веществ должен базироваться на знании взаимосвязи структура-свойство для соединений  $A_2^V B_3^{VI}$  и их твердых растворов с межслоевыми строго ориентированными наночастицами. Образование этих структур обязано массопереносу и пластической деформации, которое имеет характер и закономерности, присущие организации подобных структур в иных твердотельных материалах.

Как известно, во многих слоистых кристаллах имеет место эффект выталкивания избытка стехиометрии и примеси из слоев, формирующих блоки кристалла, в межслоевое ван-дер-ваальсово пространство. Это самоочищение называется эффектом самоинтеркаляции [3]. Данный процесс при некоторых примесях может сопровождаться изменением электрической активности. Самоорганизация наноразмерных структур на поверхности межслоевого пространства приводит к образованию элементов, зависящих по форме от состава и количества примеси и температурного режима диффузии и отжига. В этом контексте представляют интерес слоистые системы, ван-дер-ваальсовы пространства которых могут служить нанореакторами [4, 5, 6] для формирования различных нанофрагментов. Выстраивание примесных кластеров в массив квантовых точек на поверхности (0001) кристалла является интересным с точки зрения управления свойствами материала.

## Результаты и их обсуждение

Предполагаемые пути диффузии частиц и их агрегация связаны с процессом заполнения примесями мест вокруг дислокационных сеток и вакантных узлов, каковыми можно считать

теллуридные (селеновые) вакансии, на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) (рис. 1). За счет активного взаимодействия при отжиге, вокруг этих дислокационных сеток скапливаются примеси, образуя нанобъекты (рис. 2), в том числе и межслоевые наноструктурные элементы (МНСЭ). Диффузионные процессы в направлении базовой поверхности (0001) не только формируют отдельные наноструктурные элементы, но и соединяют их непрерывной цепочкой, образуя каналы протекания заряда вдоль направления роста кристалла.

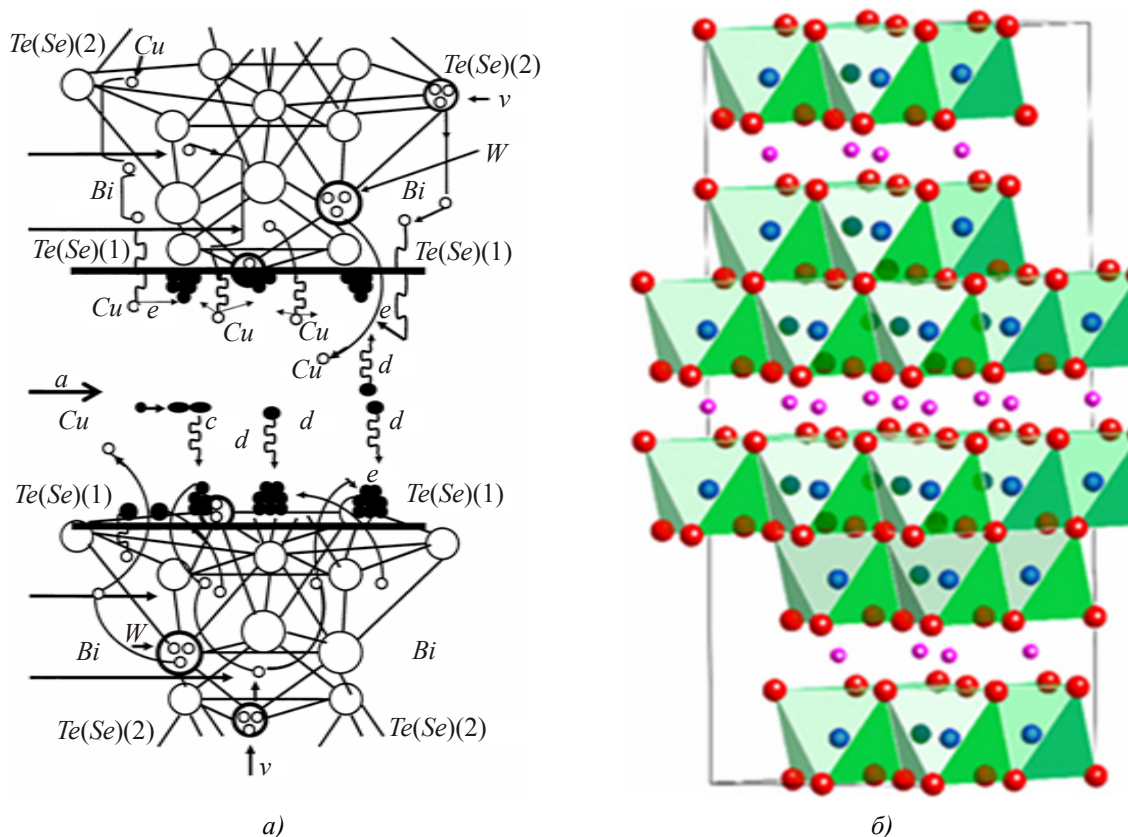
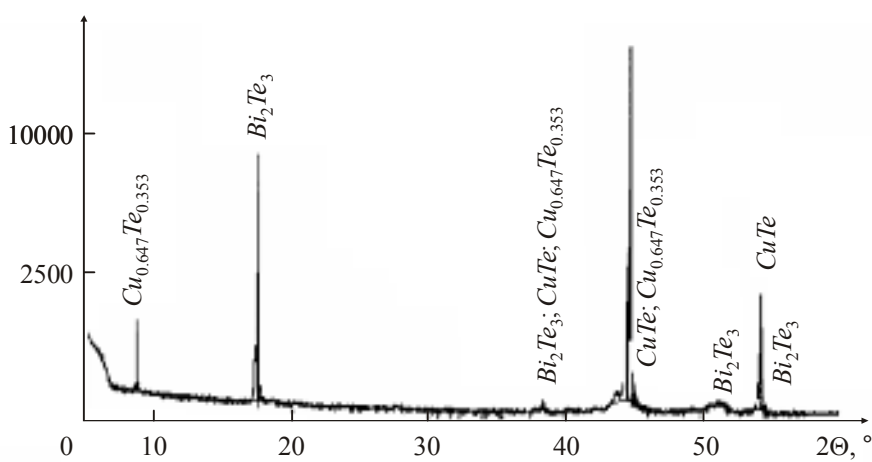
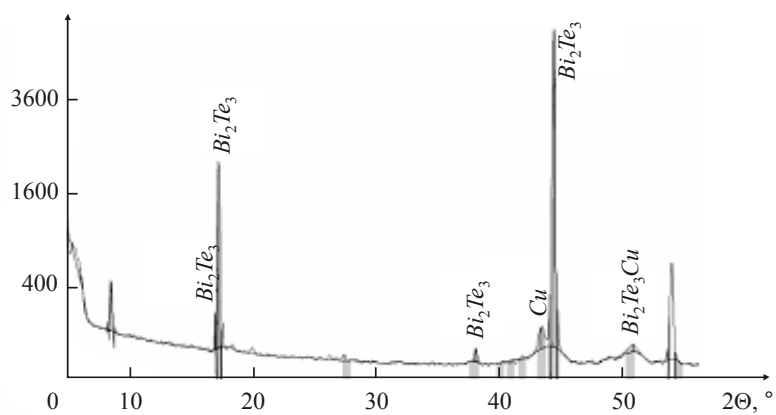


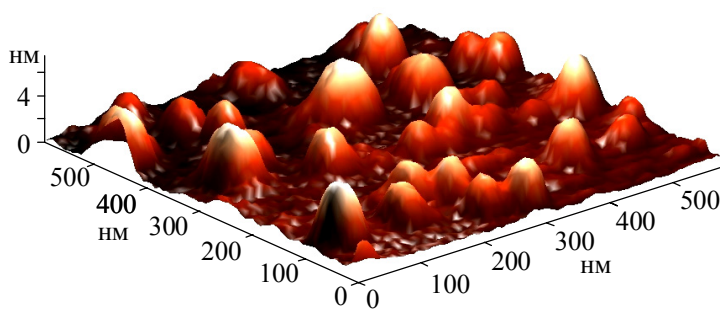
Рис. 1. Схема путей агрегации МНСЭ  $Bi_2Te_3$  легированный – а) и интеркалированный медью – б).



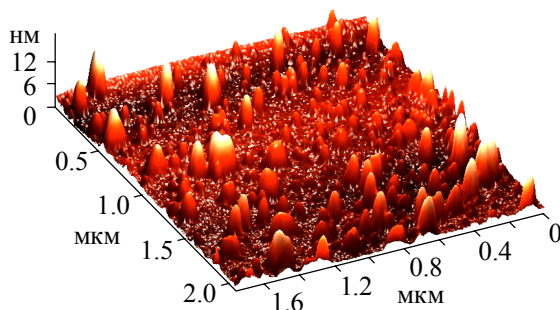
а)



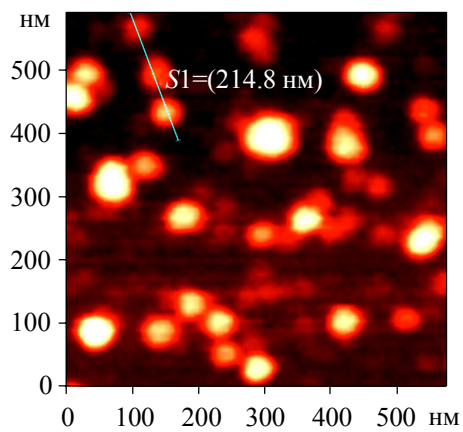
б)



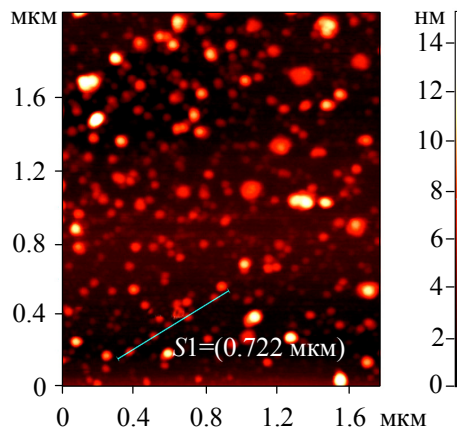
в)



г)



д)



е)

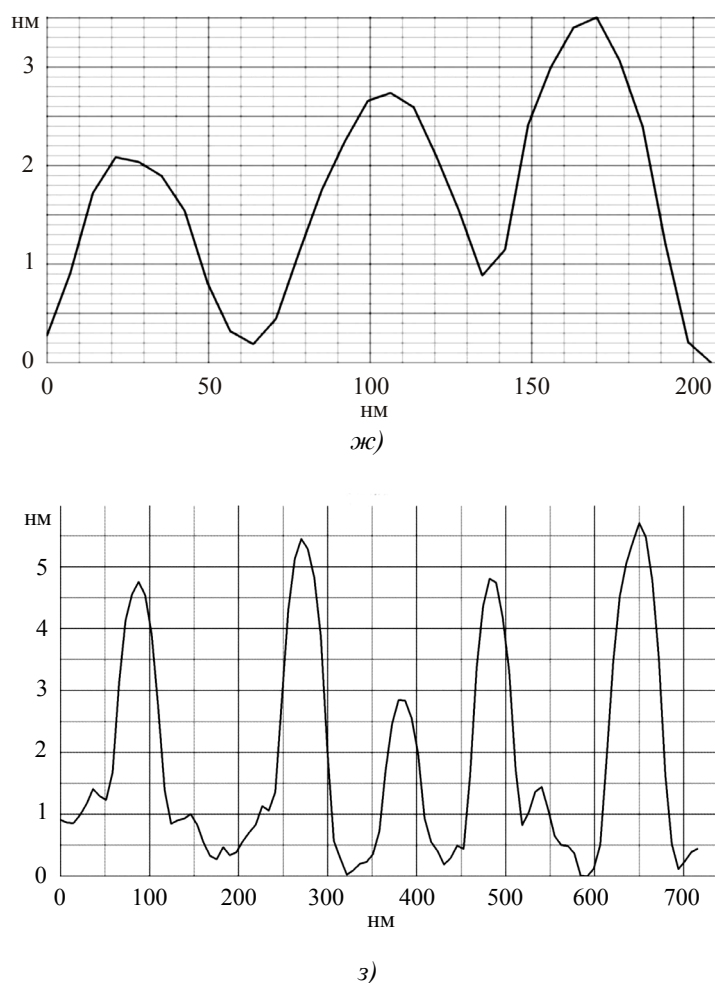


Рис. 2. Рентгendifрактограмма легированного медью  $Bi_2Te_3$  – а); рентгendifрактограмма интеркалированного медью  $Bi_2Te_3$  – б); 3D-АСМ – изображение  $Bi_2Te_3<Cu>$  – в); 3D-АСМ – изображение интеркалированного медью  $Bi_2Te_3$  – г); 2D-АСМ-изображение  $Bi_2Te_3<Cu>$  – д); 2D-АСМ-изображение интеркалированного медью  $Bi_2Te_3$  – е); профилограмма легированного  $Bi_2Te_3<Cu>$  – ж); профилограмма интеркалированного медью  $Bi_2Te_3$  – з).

Эти структуры по определению являются сверхрешетками с квантовыми точками.

Квантовые точки (наноостровки) и плотность их распределения следует рассматривать как один из факторов, определяющих порог перколяции на решетке в плоскости  $(0001) A_2^V B_3^{VI}$  <примесь> [7, 8]. В слое  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  на ван-дер-ваальсовой поверхности, имеющей наибольший «зазор», размещены массивы наноостровков – некоторое подобие квантовых точек. Таким образом формируются бесконечно связанные структуры, состоящие из отдельных МНСЭ, и соединенные друг с другом непрерывной цепочкой; при этом по проводящим каналам (связям) через связанные МНСЭ может течь ток туннельного характера. При образовании сверхструктуры в  $Bi_2Te_3$  возможен экстремальный вид зависимостей кинетических свойств от температуры [6]. Вдоль слоев между противоположными сторонами решетки в пространстве  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  заряды могут переноситься через массив наноостровков, влияя на общую плотность электрического тока. Перколяционный эффект на поверхности  $(0001) Bi_2Te_3$ , являющейся одной из любых двух сторон слоев  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ , влияние рельефа поверхности на порог перколяции, приводящее к осцилляции магнетосопротивления и изменениям кинетических параметров (рис. 3), представляют определенный интерес.

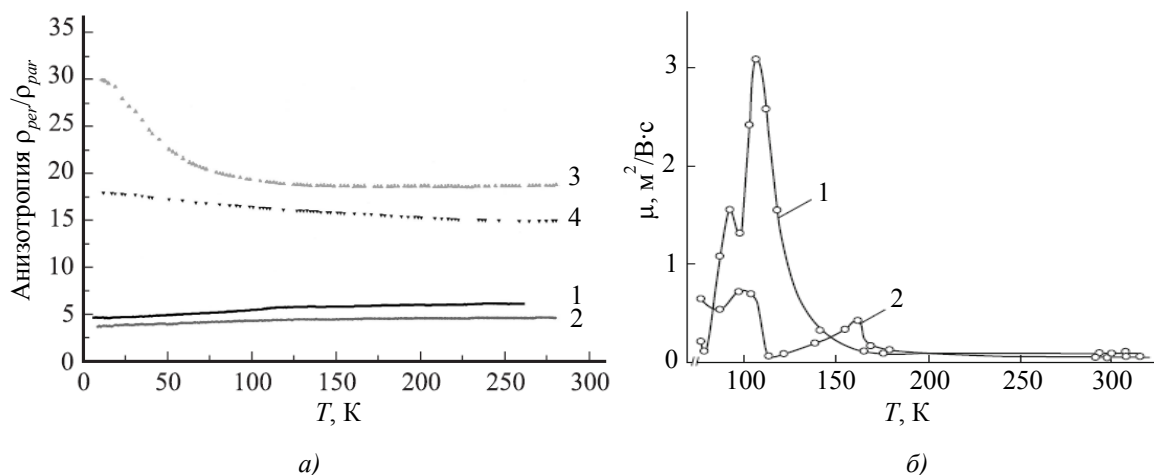


Рис. 3. Температурные зависимости анизотропии удельного сопротивления монокристаллов  $Bi_2Te_3$  в области температур  $5 < T < 300$  К: 1 – нелегированный  $Bi_2Te_3$ , 2 –  $Bi_2Te_3(Cu)$ , 3 –  $Bi_2Te_3(Cu, In)$ , 4 –  $Bi_2Te_3(B)$  – а); Температурные зависимости подвижности носителей заряда  $Bi_2Te_3<Ni, 0.5 \text{ мас.}\%>$  при  $H \perp c \perp I$  (1) и  $H \parallel c \perp I$  (2) – б).

Порог перколяции определяется плотностью распределения наностроек. Процесс агрегации и перколяции МНСЭ в пространстве  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  сходен с моделью описания сборки перколяционного кластера на свободной решетке (рис. 4). В этой модели предполагается, что частица, совершающая движение в пространстве, соприкасаясь с кластером, с определенной вероятностью прилипает к нему. В простейшей постановке в двумерном пространстве  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  получается так, что поверхность (0001) рассматривается как квадратная решетка (ячейка). При этом каждая частица передвигается в соседнюю клетку случайным образом. Если частица достигает границы  $Te^{(1)}$ , то она либо отражается от нее, либо осаждается в теллуридных вакансиях и на дислокационных сетках. Агрегируя, частица останавливается и закрепляется в данной решетке. Процесс диффузии, продолжаясь, формирует двумерный поверхностный кластер перколяционного типа, простирающийся вдоль базисной поверхности (0001). На определенных стадиях МНСЭ вырастают перпендикулярно плоскости (0001), что хорошо видно из АСМ-изображений в 3D- масштабе (рис. 5 – 7). Процесс коагуляции в пространстве  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  достигает своего пика, при котором соприкасающиеся друг с другом МНСЭ объединяются в единую фрактальную поверхность выше порога перколяции.

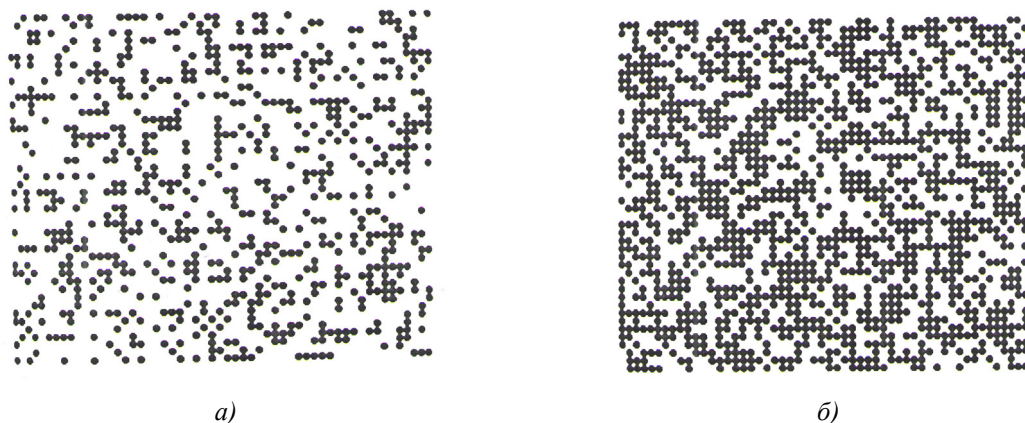


Рис. 4. Моделированные квадратные решетки со случайными узлами для сравнения с АСМ изображениями поверхности (0001) кристаллов: а) квадратная решетка со случайно занятыми узлами ниже порога перколяции, б) квадратная решетка с вероятностью занятия узлов, равной порогу перколяции.



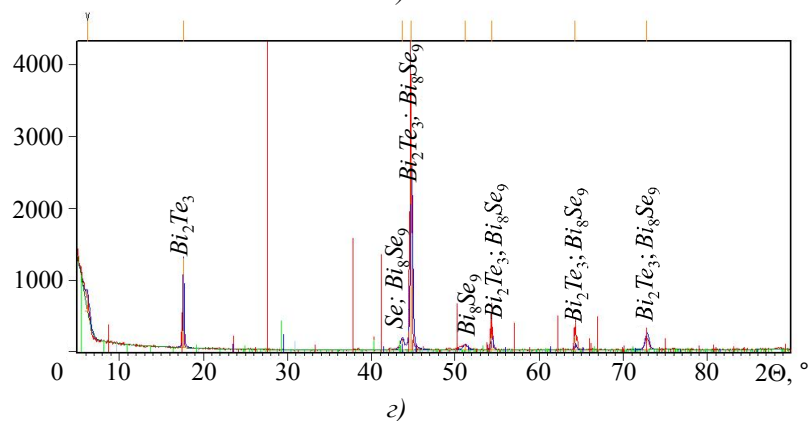
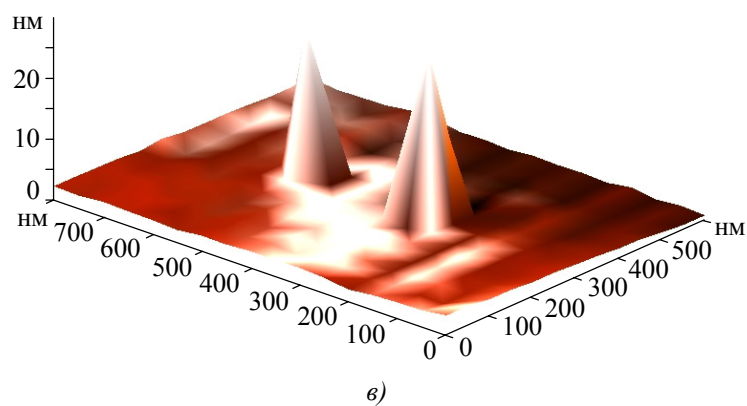
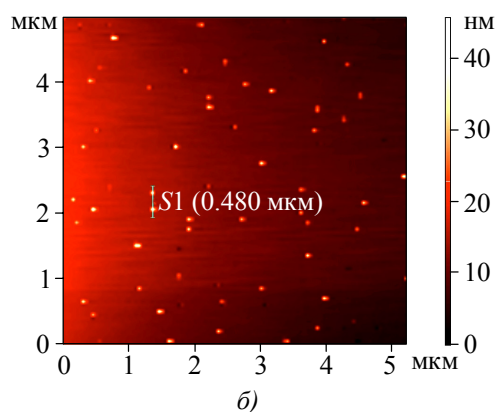
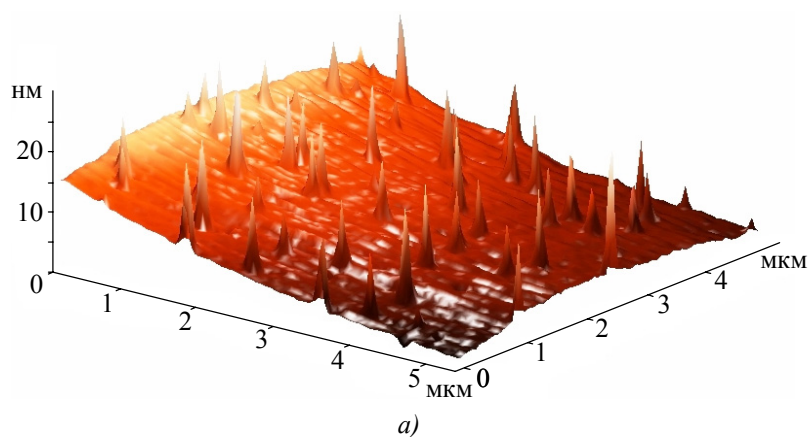
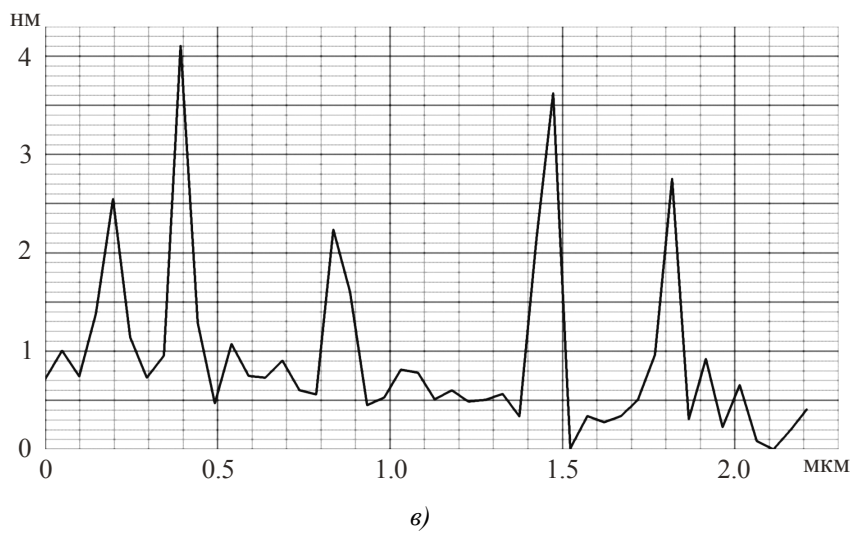
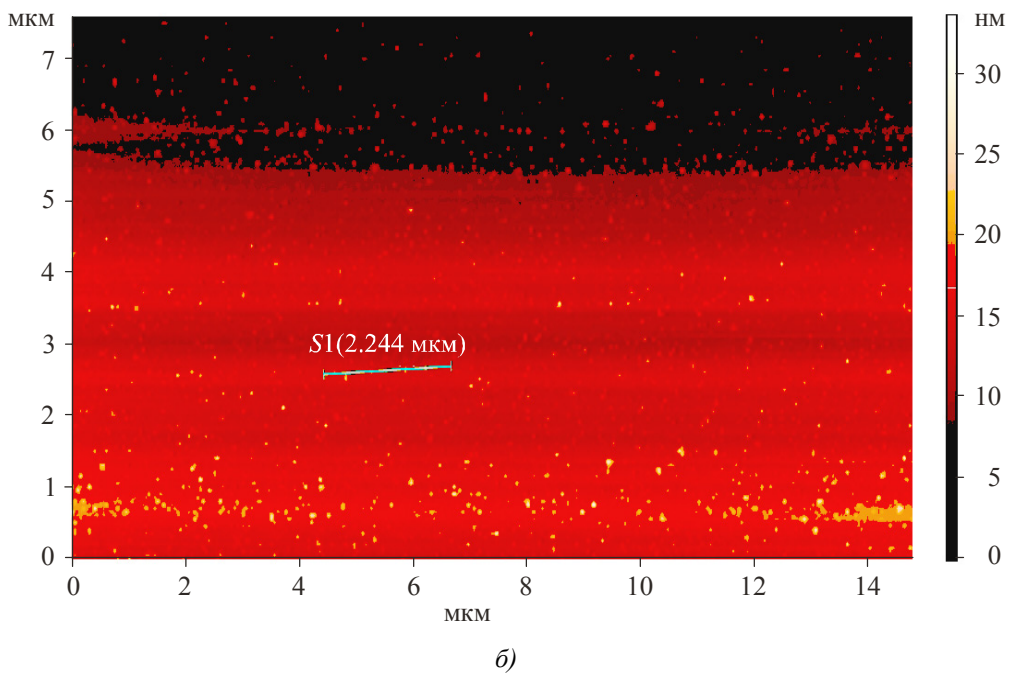
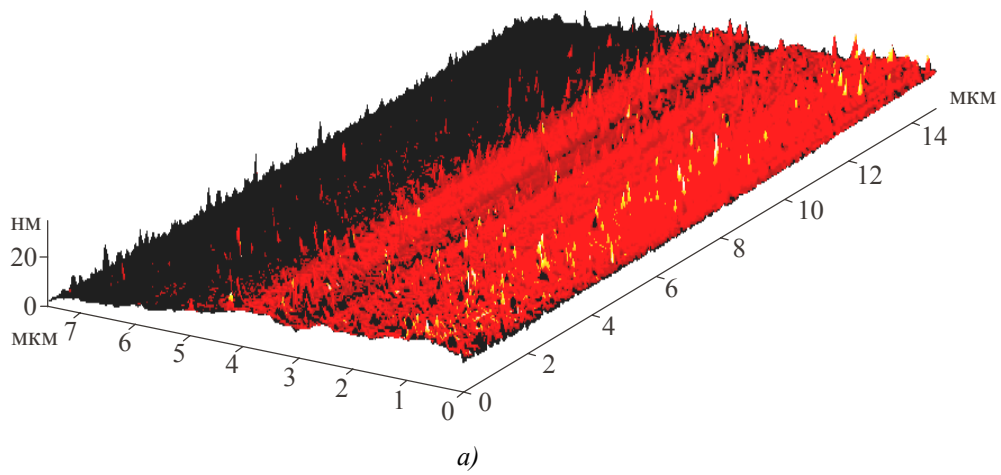


Рис. 5. АСМ-изображение в 3D-масштабе легированного  $Bi_2Te_3<Se>$  – а); АСМ-изображение в 2D-масштабе  $Bi_2Te_3<Se>$  – б); АСМ-изображение в 3D-масштабе фрагмента двух наностроек  $Bi_2Te_3-Se$  – в); рентгенодифрактограмма  $Bi_2Te_3<Se>$  со следами  $Se$  при  $2\theta = 44^\circ$  – г).







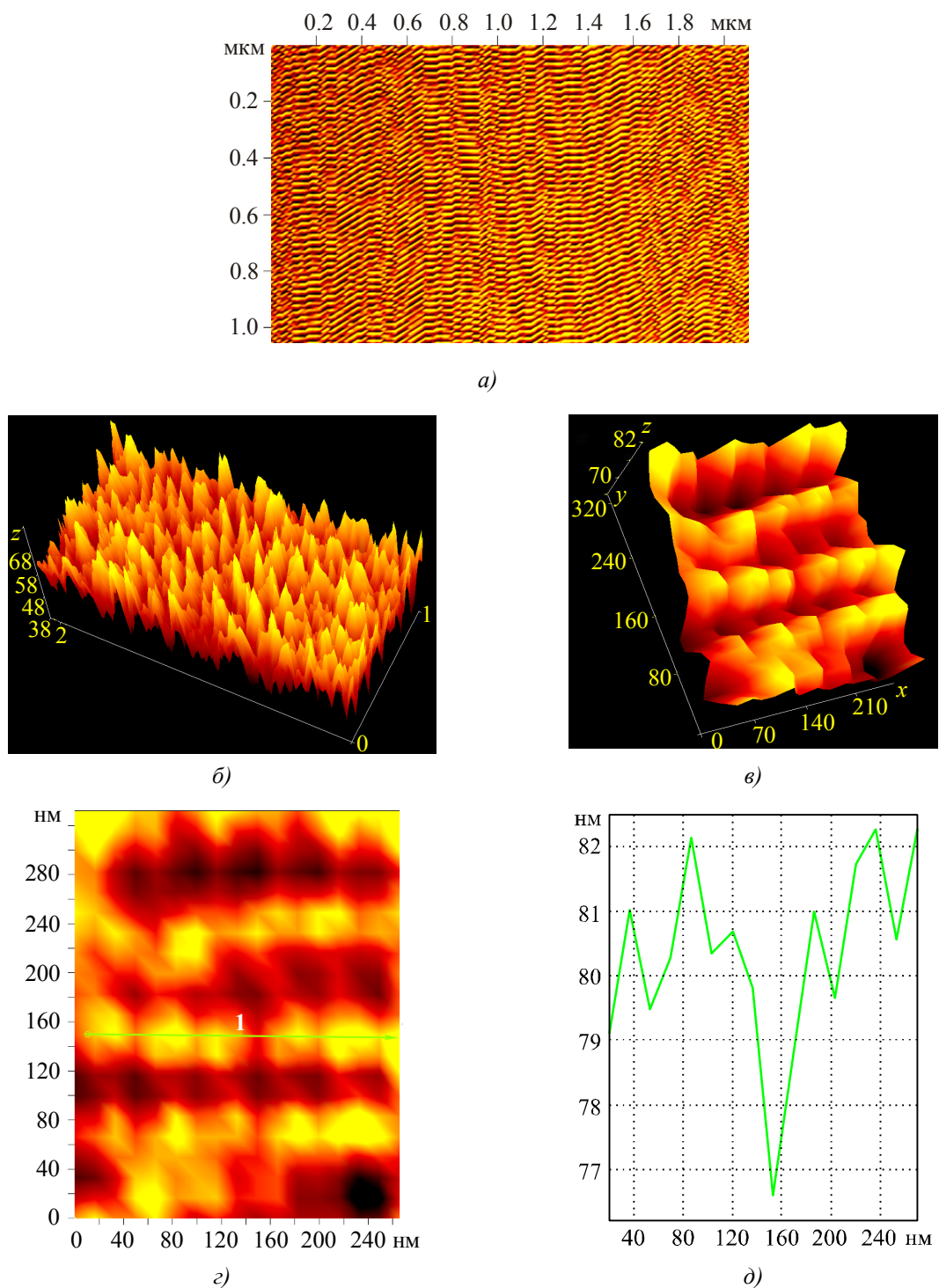
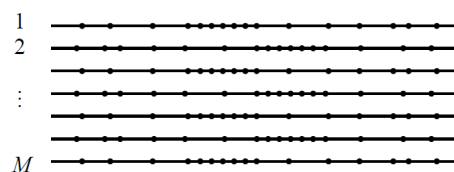
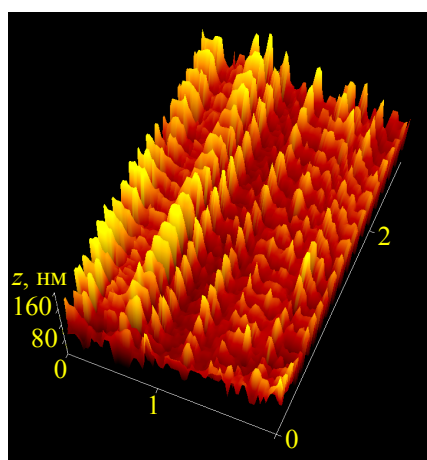


Рис. 7. АСМ-изображение в 2D-масштабе  $Bi_2Te_3<Ag>$  – а); АСМ-изображение в 3D-масштабе  $Bi_2Te_3<Ag>$  – б); фрагмент АСМ-изображения в 3D масштабе  $Bi_2Te_3<Ag>$  – в); фрагмент 2D изображения  $Bi_2Te_3<Ag>$  – г); профилограмма вдоль линии (1) (см. рис. г) – д).

Материалы с межслоевыми наноструктурами представляют собой сверхрешетки с квантовыми точками (КТ), состоящими из кластеров примеси размерами в несколько нанометров. Если плотность КТ больше соответствующему порогу перколяции, то проводимость в них осуществляется посредством одномерных каналов диффузионным

механизмом. Ниже порога перколяции наноструктуры обладают прыжковой проводимостью, обусловленной туннелированием электронов через барьеры, разделяющие КТ. Переход от прыжкового к диффузионному транспорту наблюдается при изменении плотности КТ и степени их заполнения носителями заряда.

Основной причиной вызывающей образование напряженных островков на поверхности, является релаксация упругих напряжений на краях слоев и взаимодействие островков посредством напряжений, создаваемых ими в кристалле. Форма КТ может значительно изменяться в процессе зарастивания или постростового отжига. Рис. 8 демонстрирует конечный результат динамики формирования больших островков из малых и сформированных из КТ линейных образований, которые можно назвать квантовыми нитями. Агрегированные структуры, соединенные друг с другом непрерывной цепочкой кластеров, обеспечивают туннелирование заряда по проводящим каналам.



Множество параллельных каналов с флуктуациями количества примеси. Полная проводимость 1D каналов может определяться несколькими высокопроводящими из них.

Рис. 8.  $Bi_2Te_3$  легированный Ni: АСМ-изображение в 3D-масштабе  $Bi_2Te_3<In + Cu>$  с параллельными каналами проводимости.

Электронно-микроскопические снимки показали, что нанобъекты формируются из наностроек в процессе диффузии при температурах выше 500 К. Внедряясь главным образом в межслоевое пространство, примеси создают объемные периодические сверхструктуры, состоящие из массивов наностроек между слоями квинтетов, которые вследствие этого раздвигаются и усиливают анизотропию кристалла. Это в свою очередь приводит к увеличению роли "изгибных" колебаний в тепловых свойствах кристалла. О роли этой специфической ветви акустических колебаний и ее поведении в слоистых кристаллах согласно теории Лифшица [9] сообщалось в [10]. "Изгибная" ветвь соответствует колебаниям, распространяющимся в плоскости слоев со смещениями атомов в направлении перпендикулярном слоям и дает основной вклад в теплоперенос, с температурной зависимостью имеющей три различных характера, и чем больше анизотропия кристалла, тем значительнее ее роль в "мембранном" эффекте (росте частот "изгибных" колебаний при растяжении слоев), приводящем к отрицательному тепловому расширению в плоскости слоев. Наблюдаемые нами аномалии кинетических параметров происходили в области линейного температурного роста теплоемкости, где доминирует вклад "изгибной" ветви. Рассеяние этой фонной ветви у основания КТ, которые химически связаны с квинтетами, приводит к термализации уровней КТ с последующим туннелированием. Эта область, где теплоемкость  $C \sim T^2$ , а температурный рост коэффициента теплопроводности  $\chi \sim T^{2+X}$  (где X может

определяться процессами туннелирования, т.е. размерами и плотностью КТ) отмечается как область тепловой аномалии. Отметим, что спад решеточной теплопроводности в этой области может несколько компенсироваться усилением теплопроводности туннельного тока. Термоэлектрическая эффективность этих образцов на 15 % выше, чем нелегированных, по-видимому, за счет понижения общей теплопроводности композита "квинтетные слои – МНСЭ", увеличением роли рассеяния фононов слоев на границах раздвинутых слоев и МНСЭ. В этих процессах доминируют фононы, соответствующие изгибным колебаниям, имеющие квадратичный вид дисперсии.

Ангармонические колебания структурообразующих атомов слоев являются одним из факторов, позволяющих вести относительно равномерный линейный рост кристалла, при усилении давления упругого напряжения, создаваемого тепловой волной, происходит нарушение линейного порядка выстраивания и квинтетные слои деформируются, образуя периодическое распределение складок (рис. 9, 10).

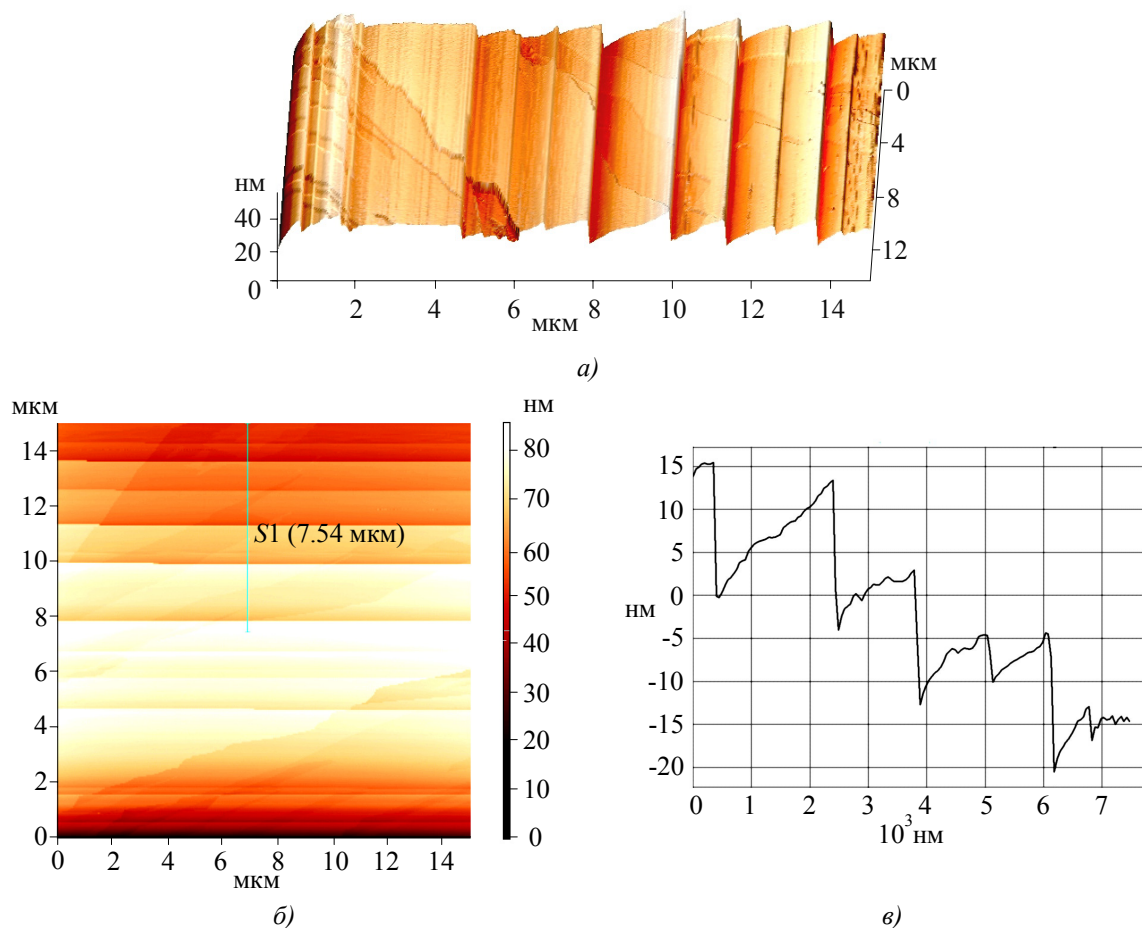
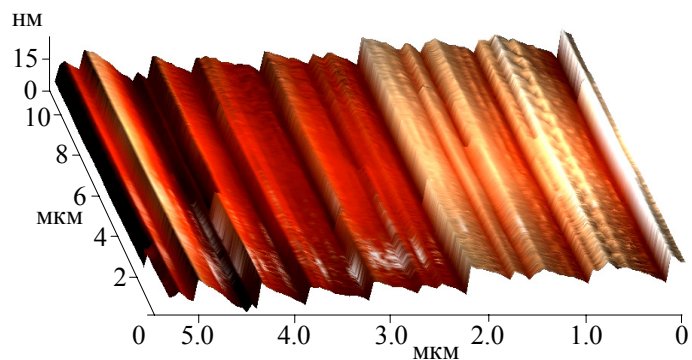


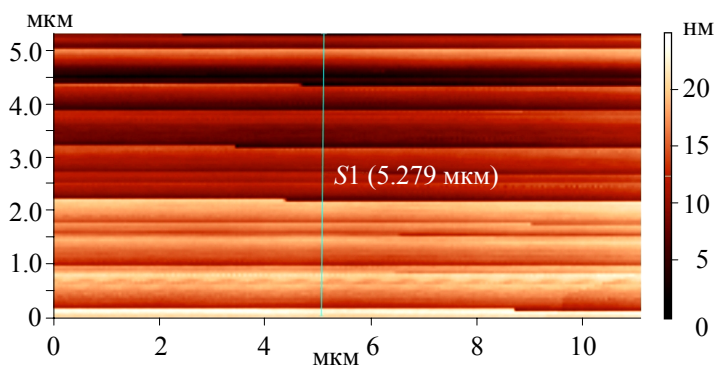
Рис. 9. Гофрированные структуры  $Bi_2Te_3<Ni>$ : АСМ – изображение поверхности в 3D масштабе – а); поверхность в 2D масштабе – б); профилограмма среза на рис. б) – в).

Величина теплового импульса формирует упругую деформацию и при превышении некоторого критического сжимающего напряжения квинтетные слои выстраиваются в гофрированные волнообразные структуры, что ослабляет сжимающее напряжение. Это происходит при увеличении скорости роста кристалла в 2 и 2.5 раза. Длина волны складок определяется упругими характеристиками и толщиной квинтетных слоев. Метод расчета зависимости толщины деформированного слоя от периода волны [11] может помочь

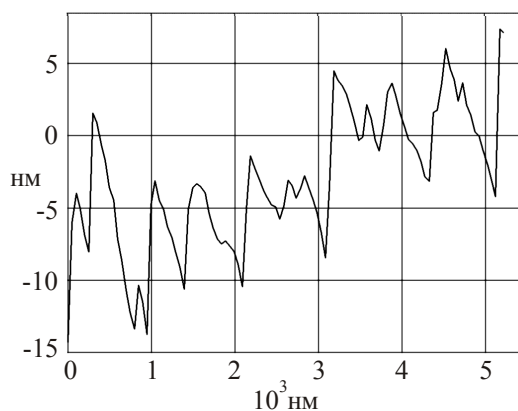
определить количество квинтетных слоев в гофрированной структуре. Изменение средней «длины волны»  $\lambda$ , соответствующей складкам, была описана простой степенной зависимостью  $\lambda(x) \sim x^m$ . Исследуемые материалы отличались друг от друга величиной  $m$ . Чтобы корректно описать их свойства, было введено понятие ринклона – структурного элемента, многократное повторение которого характеризует всю совокупность складок. Отдельный ринклон отвечает за переходную область, в которой две складки с «длиной волны»  $\lambda$  объединяются с образованием более крупной. Каждому ринклону при этом соответствует некоторый размер  $L$ , определяемый характеристиками материала и значением  $\lambda$ .



а)



б)



в)

Рис. 10. Гофрированные структуры  $Bi_2Te_3<Se>$ : АСМ – изображение поверхности в 3D масштабе – а); поверхность в 2D масштабе – б); профилограмма среза на рис. б) – в).



В данном случае может использоваться выражение, имеющее вид  $\lambda(x)/h \sim (E \cdot h/T)^{0.25} \cdot (x/h)^{0.5}$ , где  $h$  – толщина слоя,  $E$  – модуль Юнга, а величина  $T$  характеризует растягивающую силу.

Получение складок нужного размера напрямую связано с температурой фронта кристаллизации, повышение ее приводит к усилению вязкости кристаллизующего участка и уменьшению способности аккумуляции упругой энергии, от чего высота структуры уменьшается. Таким образом, длина волны складки и ее высота в очень малом диапазоне коррелируют с температурой фронта кристаллизации.

Следует отметить, что полученные результаты согласуются с теоретическими исследованиями авторов [12-14].

## Выводы

Получены материалы с массивами nanoостровков, гофрированными и ступенчатыми структурами – нанонитями, различных размеров и плотностей распределения. Описан механизм образования вышечисленных наноструктур, связанный с миграцией, коалесценцией и кластерированием nanoостровков в межслоевом пространстве не растворенной в слоях примеси и сверхстехиометрического избытка, а также связанный с влиянием пластической деформации при давлении тепловой волны, образующей гофрированные структуры. Обнаружены одномерные каналы протекания заряда, определен перколяционный характер транспорта носителей заряда в сетке, соответствующей плотности распределения квантовых точек.

## Литература

1. Снарский А.А. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков. // ФТП. – 2012. – Т. 46, Вып. 5. – С. 677 – 683.
2. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин // ФТТ. – 2010. – Т. 52, Вып. 3. – С. 452 – 458.
3. Кахраманов С.Ш. Самоинтеркаляция в  $Bi_2Te_3<Cu>$ . / С.Ш. Кахраманов. // Неорг. материалы. – 2008. – Т. 44, Вып. 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 и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 11. – С. 1465 – 1477.
5. Алескеров Ф.К. Термоэлементы для электрогенераторов на основе халькогенидов висмута и сурьмы с межслоевыми наноструктурами. / Ф.К. Алескеров, С.Б. Багиров, С.Ш. Кахраманов, Г. Кавей. // Transactions of Azerbaijan National Academy of Sciences: series of physical-mathematical and technical sciences. Physics and Astronomy. – 2010. – № 5. – С. 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

- Sciences: series of physical-mathematical and technical sciences. Physics and Astronomy. – 2010. – № 2. – С. 25 – 33.
9. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах / И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1952. – Т. 22, Вып.4. – С. 475 – 486.
  10. Абдуллаев Н.А. О роли изгибных колебаний в процессах теплопереноса в слоистых кристаллах. / Н.А. Абдуллаев, Р.А. Сулейманов, М.А. Алджанов, Л.Н. Алиева // 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, and 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. Рогачева // Термоэлектричество. – 2007. – № 2. – С. 64 – 76.
  14. Объемные наноструктурные термоэлектрики на основе теллурида висмута / Л.П. Булат, В.Т. Бублик, И.А. Дробкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 70 – 75.

Поступила в редакцию 20.02.2013.