

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

НПО «Селен» НАНА, Баку, Азербайджан

ТРЕХМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ В СЛОИСТЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СРЕДАХ $A^V B^{VI}_3$

Сравнение морфологии поверхности наноструктурированных кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 и природных структур выявило в них геометрически схожие элементы, подобные ячейкам Бенара, "пчелиным сотам", некоторым формам шестигранных объектов в слоистых кристаллах, которые являются примером диссипативных структур. В таких системах процесс самоорганизации приводит к формированию шестигранных структур на различных иерархических уровнях. На ван-дер-ваальсовой поверхности кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 трехмерные нанобъекты, а также наноструктуры, подобные структурам «пчелиных сот» и шестигранным формам ячеек Бенара, отнесены к межслоевым структурам-паттернам. Подобие таких форм свидетельствует о едином механизме формирования путем самоорганизации самоподобных твердотельных паттернов. значений термоэлектрической добротности при комнатной температуре $ZT \sim 2$ и даже выше.

Ключевые слова: морфология, поверхность, диссипативные структуры, дислокации, наноструктурирование.

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.

Введение

Представление о механизмах и закономерностях возникновения диссипативных структур является чрезвычайно важным для разработки новых процессов формирования наноструктурированных материалов. Это относится, например, к явлениям формирования шестиугольных кольцеобразных структур из наночастиц золота на гладкой подложке, псевдокристаллов и других иерархически упорядоченных структур. В [1-3] подобные системы называют «организованными» и «структурированными». Внешние потоки вещества удерживают их в стационарном состоянии и не позволяют двигаться к состояниям равновесия. При этом необходимо рассмотреть ряд подходов, приводящих к самопроизвольному зарождению структур и их самовоспроизведению. Такая способность связана с механизмом возникновения структур (фактор локализации процессов), самопроизвольного распада и

диффузии в сложных системах. Это может проявляться на примере рассмотрения фракталов различных масштабов [4-6].

Примерами пространственной упорядоченности структуры могут служить ячейки Бенара (см. например в [7-13]).

В зависимости от концентрации, внедренные примеси в слоистых кристаллах типа $A_2^V B_3^{VI}$ <примесь> могут локализоваться как в межслоевом пространстве, так и проникать внутрь кристаллических слоев [10-11]. Целенаправленное внедрение в слоистые полупроводники атомов 3D-переходных элементов позволяет создавать структуры с чередующимися прослойками толщиной в несколько нанометров. Соответственно получаются материалы, в которых сочетаются магнитные и полупроводниковые свойства.

Преобладающим видом дефектов в исследованных монокристаллах $A_2^V B_3^{VI}$ являются дислокации, расположенные в базисной плоскости (0001). Установлено наличие как гексагональных сеток дислокаций, так и параллельных рядов. Возможные типы реакций протекающих при образовании гексагональных сеток, аналогичны реакциям в Sb_2Te_3 и приведены в [10].

Интерес к исследованиям физических процессов в межслоевых островковых системах объясняется главным образом тем обстоятельством, что они являются источником важной информации о характере взаимодействия между атомами, мигрирующими по поверхности кристалла и элементами реальной структуры паттернов.

С точки зрения интересующих нас эффектов принципиально различными являются две ситуации: когда в ансамбле все островки покоятся, или когда в силу различных обстоятельств они могут перемещаться по поверхности подложки. В первой ситуации диффузионные потоки могут обусловить преобразование формы покоящихся островков и диффузионный поатомный транспорт вещества от островка к островку. Во второй ситуации на фоне названных процессов могут также происходить взаимные столкновения островков, сопровождающиеся их диффузионным слиянием. Обе ситуации осуществляются в реальных условиях [14-15].

В данной работе проведен анализ известных природных диссипативных структур, наноструктурированных кристаллических образцов и (на примере Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3) выявлены подобные объекты методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на ван-дер-ваальсовой поверхности кристаллов типа $A_2^V B_3^{VI}$.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Для анализа механизма роста нанобъектов на поверхности использованы концепции [4, 14-15], а также экспериментальные результаты, описывающие процессы зарождения новой фазы и ее последующую эволюцию. Изложение материала проведено с позиций единого подхода к анализу процессов, происходящих на поверхности (0001) $A_2^V B_3^{VI}$ при самоинтеркаляции и интеркалировании за счет освальдовского созревания. Для подтверждения выводов использованы АСМ-изображения фрагментов nanoостровков (НО) куполообразной и пирамидальных форм в $A_2^V B_3^{VI}$ <Se, Zn>, полученные на различных этапах роста.

Электронно-микроскопические изображения получали на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) марки Solver Next. Ячейки Бенара в среде $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ $A_2^V B_3^{VI}$ при интеркалировании атомов между теллуридными квинтетами формируются при возникновении градиента температуры не только перпендикулярно плоскости (0001) Sb_2Te_3 , но и вдоль этой плоскости.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 – 4. На рис. 1 показана

шестигранная форма известных пчелиных сот. Полученные нами АСМ-изображения (рис. 1.) Sb_2Te_3 – яркое свидетельство того, что эти объекты очень близки по форме.

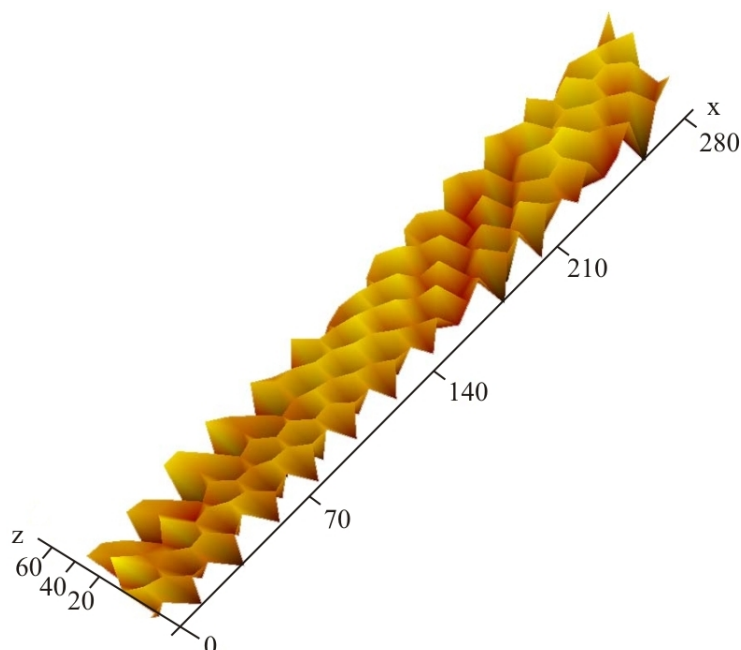


Рис. 1. Фотографии «пчелиных сот» в 3D-масштабе на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) Sb_2Te_3 .

На рис. 2 представлено АСМ изображение в 2D-масштабе поверхности (0001) Sb_2Te_3 . Вверху слева, а также справа выделены наноформы, аналогичные ячейке Бенара; их размеры колеблются в пределах 10 – 12 нм.

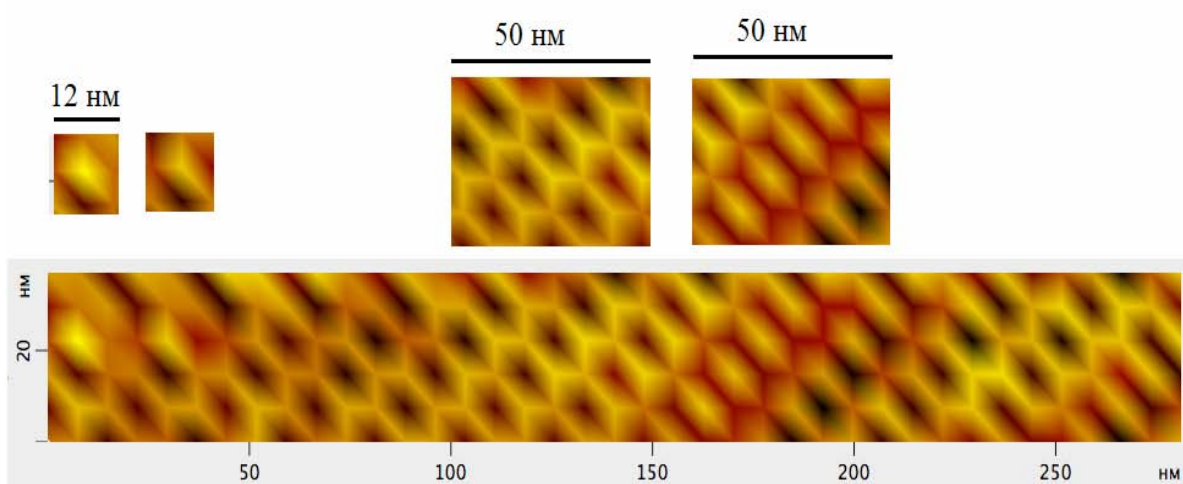


Рис. 2. АСМ-изображение в 2D масштабе нанобъектов, подобных «пчелиным сотам» в Sb_2Te_3 : во вставке вверху слева даны фрагменты изображений ячеек Бенара; наверху выделены 2D-изображения (в области скана 50×50 нм) наноформирований, подобных ячейкам Бенара.

В середине во вставке сверху выделены шестигранные (~50 нм) сетки; отдельный фрагмент в 3D-масштабе «пчелиной соты» в межслоевом пространстве Sb_2Te_3 показан на рис. 3.

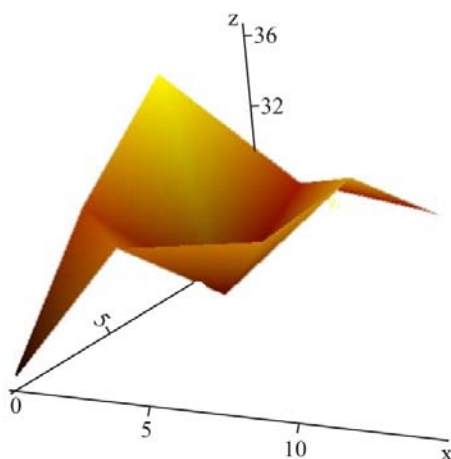
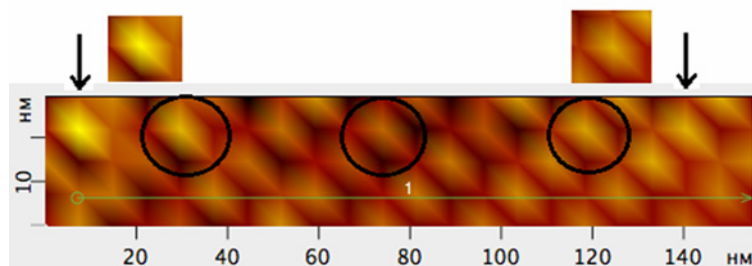
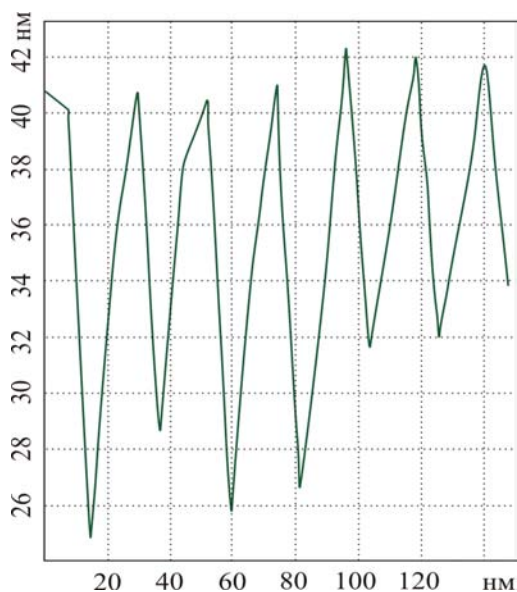


Рис. 3. Отдельный трёхмерный фрагмент «пчелиной соты» в Sb_2Te_3

На рис. 4 представлены АСМ-изображения в 2D-масштабе поверхности (0001) Sb_2Te_3 (рис. 4, а). Из профилограммы (вдоль линии 1 рис. 4, а), представленной на рис. 4, б, видно, что высота межслоевых ячеек Бенара колеблется в пределах (12 – 16) нм, ширина имеет размеры порядка 10 нм. Эти структуры упорядочены и сформированы в процессе самоорганизации в диссипативной среде также, как и другие структуры.



а)



б)

Рис. 4. (а, б) Ячейки Бенара в 3D-масштабе Sb_2Te_3 – а); профилограмма вдоль линии, показанной на рис.4а) – б)

Высокоупорядоченные самоорганизующиеся образования в системах, далеких от равновесия, обладают определенной формой и характерными пространственно-временными размерами; они устойчивы относительно малых возмущений. Важнейшие характеристики таких диссипативных структур – область локализации и фрактальная размерность.

Существование сложных систем возможно благодаря иерархической организации системных уровней сложности. При этом очевидна связь между фазовыми переходами в состоянии системы и скачкообразными изменениями параметров. Все явления, происходящие в природе (в том числе и в твердых телах), в той или иной степени взаимно связаны. При рассмотрении в разных масштабах природных и искусственных структур возможно наблюдение связи микроуровня с макроуровнем в системной иерархии.

При рассмотрении форм, за кажущимися хаотическими образованиями можно обнаружить законы роста фрактальной формы [4-5, 11]. Приведенные нами экспериментальные рисунки свидетельствуют не только о фрактальности природных процессов, но и о распространении их на нанобъекты, формирующиеся в слоистых системах (см. рис. 1 – 3, 5). Эти структуры идентичны таковым, полученным при моделировании ограниченной диффузией кластеризации на гексагональной решетке типа «пчелиные соты» [8, 12-13].

Можно выделить, по крайней мере, три необходимых (но не всегда достаточных) условия самоорганизации в открытых системах с образованием диссипативных структур:

- отклонение от равновесия должно превышать критическое значение, т.е. система должна находиться в области существования бифуркаций;
- объем системы должен быть достаточно велик и превосходить некоторый критический объем, в котором происходит необходимое число незатухающих флуктуаций; взаимодействие этих флуктуаций создает упорядочение в системе;
- наличие положительной обратной связи.

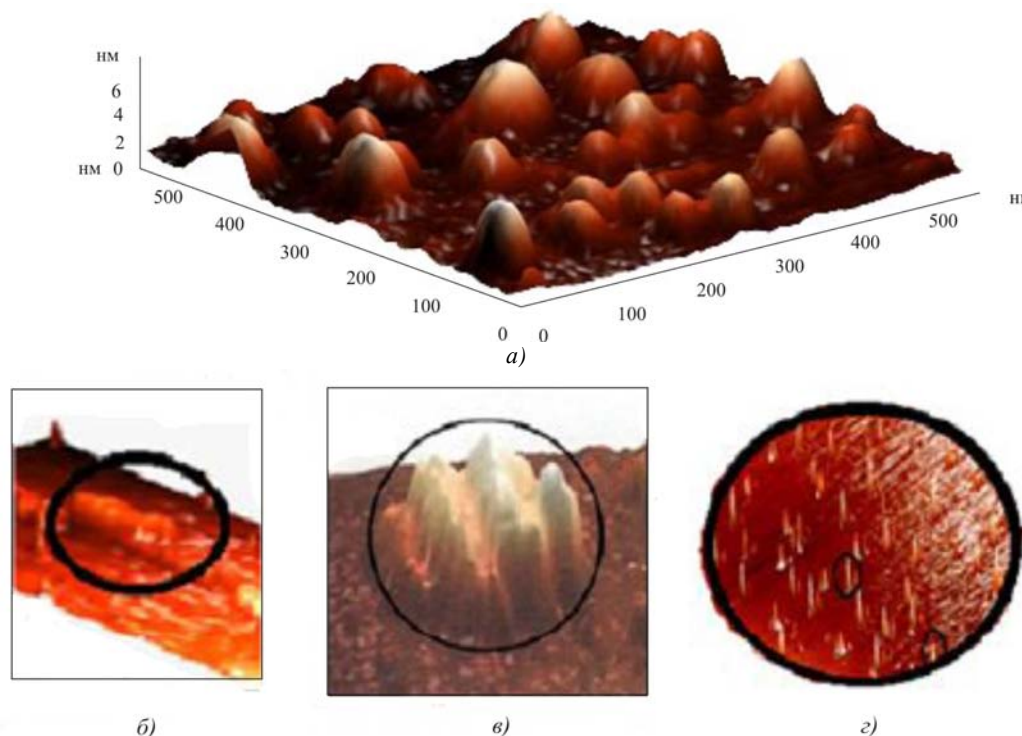


Рис. 5. Формы межслоевых паттернов в $A_2^V B_3^{VI}$ <примесь>: куполообразные неограниченные НО ($Bi_2Te_3<Cu>$) – а); ограниченные НО ($Bi_2Te_3<Zn>$) – б), локализованные паттерны (Sb_2Te_3) – в); неограниченные НО ($Bi_2Te_3<Se>$) – г.

Самоорганизация межслоевых структур паттернов в термоэлектрических системах

Нами представлены результаты исследований трехмерных нанобъектов на ван-дер-ваальсовой поверхности кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , подобных «пчелиным сотам» и шестигранным формам. Рассмотрены вопросы самоорганизации и образования структур – паттернов в кристаллических телах. Они связаны с понятиями диссипации, ассоциирующихся с затуханием различного рода движений и необходимостью для формирования предсказуемо повторяющихся паттернов в открытых системах.

На рис. 5 представлены различные формы паттернов, выращенных в среде $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI} <примесь>$. Определена их классификация, связанная с локализованным пространственным упорядочением, устойчиво существующим в консервативных диссипативных неравновесных средах.

Термин «диссипативные структуры» объединяет все виды паттернов. Мы применили понятие паттерна к твердотельным структурам различных размеров.

Был проведен анализ твердотельных консервативных диссипативных паттернов в наноструктурированных кристаллах $A_2^V B_3^{VI}$ и выявлены подобные природным объектам паттерны. Эксперименты свидетельствуют не только о фракталоподобности природных макрообъектов, но и о распространении их на нанобъекты, формирующиеся в кристаллах $A_2^V B_3^{VI}$.

Показанные на рис. 5 нанобъекты получены различными методами. Они интересны тем, что закономерны и регулярны, их единичные фрагменты повторяются. В литературе их называют наночастицами, наноструктурами (НО) или кластерами, в зависимости от их структуры и выполняемой ими функции.

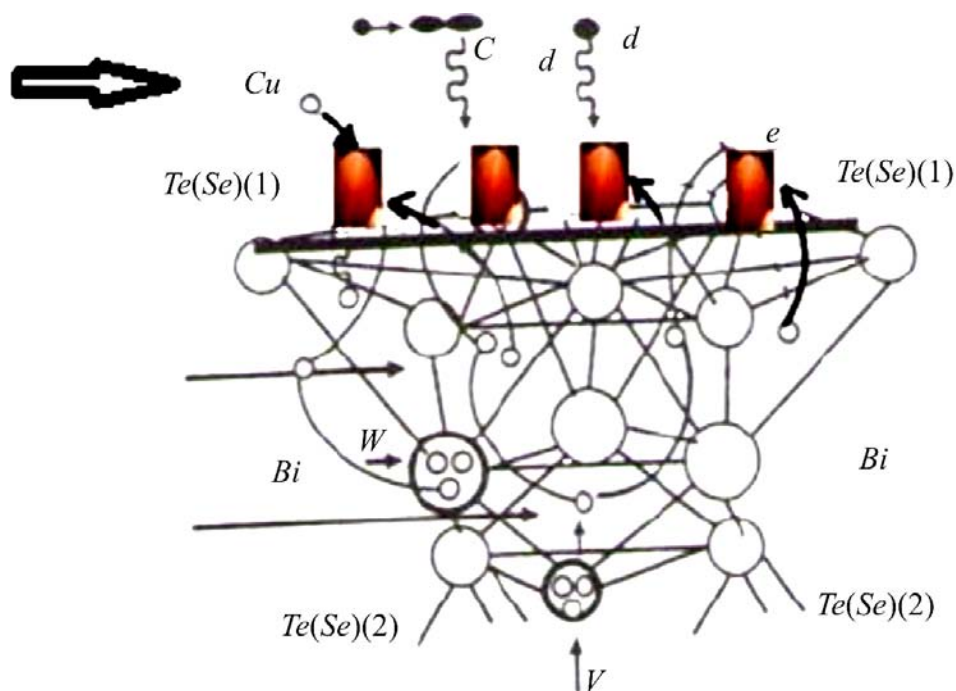


Рис. 6. Схема размещения неограниченных НО на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) $Bi_2Te_3 <Cu>$, сформированные в процессе самоинтеркаляции.

Многочисленные эксперименты по росту нанобъектов показывают, что форма зародышей на поверхности меняется в процессе их роста. Она либо ограничена, либо, наоборот, становится неустойчивой или дендритной. Этот факт существенно влияет на стадию оствальдовского созревания и соответственно на их структуру. Несмотря на эти изменения, как видно из рис. 6, нанофрагменты, сформированные в межслоевом пространстве, имеют формы неограниченных наноостровков. Эти структуры формируются при самоинтеркаляции меди в пространстве $Te^{(1)}-Te^{(1)} Bi_2Te_3$ – при этом возникают неограниченные фрагменты. Ограниченные нанофрагменты формируются при интеркаляции атомов на поверхность (0001) слоистых кристаллов. Рост данных островков происходит как за счет диффузии в пространство $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI} <Se, Zn>$, так и за счет механизма освальдовского созревания [14].

В обоих случаях основным механизмом роста ограниченных и неограниченных островков при лимитирующей стадии является стадия поверхностной диффузии и завершающий процесс оствальдовского созревания.

Можно сказать, что представленные шаблоны-структуры следуют четким паттернам; находясь между квинтетами $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI}$, эти паттерны раздвигают квинтеты и активно участвуют в процессах рассеяния электронов и фононов, что проявляется в уменьшении теплопроводности кристаллической решетки в $Bi_2Te_3 <In, Se>$ до $K_p = 5 \cdot 10^2$ Вт/см·К при общей теплопроводности $K_{об} = 13.4 \cdot 10^2$ Вт/см·К.

В принципе, возникновение паттернов в структуре материи явление не новое. Паттерны в мире частиц могут быть схожи с паттернами не только в мире атомов, но с таковыми в твердотельных структурах. Кроме приведенных структур (см. рис. 5) можно привести примеры паттернов в композитах и в многофазных эвтектических системах.

Заключение

Сравнение морфологии поверхности природных структур и морфологии наноструктурированных кристаллов Sb_2Te_3 (Bi_2Te_3) выявило в них геометрически подобные элементы. Ячейки Бенара, “пчелиные соты”, некоторые формы шестигранных нанобъектов на ван-дер-ваальсовой поверхности слоистых кристаллов явились примером консервативной и диссипативной самоорганизации. В таких системах самоорганизация процессов в межслоевом пространстве $A_2^V B_3^{VI}$ приводит к формированию шестигранных структур и НО на различных иерархических уровнях.

Механизмы формирования НО на поверхности (0001) $Bi_2Te_3 <Cu>$ при самоинтеркаляции и интеркалировании проанализированы на основе моделей процессов конденсации атомов на стадии оствальдовского созревания, что оказалось удобной моделью для изучения процессов формирования самоорганизованных нанобъектов на поверхности (0001) слоистых структур.

При самоинтеркаляции меди из слоев и вакантных узлов на теллуридную поверхность (0001) Bi_2Te_3 , где лимитирующей стадией является процесс конденсации атомов Cu , за счет механизма освальдовского созревания формируются куполообразные неограниченные наноостровки.

В процессе интеркаляции направленной диффузией атомов Se, Zn в пространство $Te^{(1)}-Te^{(1)} Bi_2Te_3$ на поверхности (0001) Bi_2Te_3 самоорганизуются ограниченные нанобразования пирамидальных форм в системе $Bi_2Te_3 <Se>$, а в $Bi_2Te_3 <Zn>$ формируются ограниченные НО за счет коалесценции малых НО.

В деформированных слоистых кристаллах между слоями $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ сформированы

диссипативные системы. Наряду с микродеформацией в деформируемых кристаллах $A_2^V B_3^{VI}$ происходит макропластическое течение, в котором участвуют трехмерные структурные элементы в сочетании с процессами ускоренной миграции и коалесценции. Диссипативные структуры между слоями, играя роль макродефектов, снижают общую теплопроводность кристалла и тем самым повышают ее термоэлектрическую эффективность.

Литература

1. Николис Г., Пригожин И.Р. // Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. – М.: Мир, 1979. – С. 512.
2. Пригожин И. // От существующего к возникающему. – М.: Наука, 1985. – С. 315.
3. Райгородский А.М. // Проблема Борсука. – М.: Изд. МЦНМО, 2006. – С. 9-56
4. Мандельброт Б.Б. // Фрактальная геометрия природы. – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – С. 656.
5. Пригожин И.Р., Стенгерс И. // Порядок из хаоса : Новый диалог человека с природой. – М.: Прогресс, 1986. – С. 432.
6. Федер Е. // Фракталы. – М.: Мир, 1991. – С.258.
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. – С.528.
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 нанообъектов 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 DOA. 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.

Поступила в редакцию 27.02.2015.