

К. т. н. А. П. АЛИЕВА<sup>1</sup>, д. т. н. Ф. К. АЛЕСКЕРОВ,  
к. ф.-м. н. С. Ш. КАХРАМАНОВ

УДК 621.382.001

Азербайджан, г. Баку, <sup>1</sup>Азербайджанский технический университет,  
НПО «Селен» НАНА  
E-mail: almaz46@mail.ru

Дата поступления в редакцию  
24.05 2011 г.

## МЕЖСЛОЕВЫЕ ПРИМЕСНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ПОВЕРХНОСТИ (0001) КРИСТАЛЛА $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ЛЕГИРОВАННОГО ЦИНКОМ И СЕЛЕНОМ

*В процессе роста и кристаллизации легирующих элементов в межслоевом пространстве кристалла образуются наноконструкты, вырастающие перпендикулярно базовой плоскости, что приводит к появлению новых электронных свойств кристалла.*

В кристаллах  $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$  в случае отклонения от стехиометрии за счет избытка халькогена образуются межслоевые нановключения [1—4], которые концентрируются вокруг дефектов и на дислокациях. Легирование кристаллов позволяет получать наноконструкты как между слоями сплавов  $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$  <примесь>, так и на поверхности кристаллов. Сочетание на микроскопическом уровне металлических и полупроводниковых слоев приводит к появлению новых термоэлектрических и электронных свойств кристаллов [1, 5, 6].

Для достижения желаемых свойств кристаллов необходимо определить оптимальные размеры межслоевых нанобъектов, их ориентацию и взаимное расположение. Исследования следует сосредоточить не только на наноразмерных частицах, структурах и сверхрешетках, но и на объемных наноконструктах, включая слоистые кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с межслоевыми наноразмерными структурами [7].

Получение наноструктурированных систем  $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$  <Zn, Se> и изучение механизма межслоевого взаимодействия может открыть путь не только к выявлению в них новых электронных свойств, но и к управлению уровнем Ферми как в объеме, так и в приповерхностном слое, что очень перспективно в свете использования этих материалов в качестве топологических изоляторов [8]. В последнее время идут интенсивные исследования влияния террасоподобных пошаговых поверхностных структур, наногил и локализации заряда на поведение топологического изолятора на основе халькогенидов Bi и Sb и характеристики поверхностных состояний.

Высокоразрешающие методы микроскопии позволили авторам [8—13] изучить процессы роста и самоорганизации наночастиц примесей в местах обрыва линейных дислокаций в топологических изоляторах  $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$ .

Помимо изучения морфологии поверхности (0001) квинтетов в  $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$ , также представляет интерес изу-

чение природы химической связи примеси с атомами полуметалла, образующего террасоподобную дефектную плоскость, и «оборванных» связей.

Целью настоящей работы было проведение наноструктурирования и выявление морфологических особенностей межслоевых поверхностей (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  <Zn, Se>.

Наиболее вероятными местами скопления и зарождения нанофрагментов на основе примесей могут быть дефектные центры на поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [2, 6], линейные и винтовые дислокации, вакансии Te и Bi, и, конечно, межслоевое пространство (Ван-дер-Ваальсовы щели)  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  кристалла.

Структура скола базовой поверхности изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе марки Solver Next. Рентгенодифрактометрические исследования состава материалов проводились на дифрактометре фирмы Philips Panalytical (XRD).

Морфология поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  <Zn> представлена на **рис. 1**. Межслоевые наноструктурные элементы (МНСЭ) здесь состоят, в основном, из Zn и ZnTe и представляют собой пирамидальные и конусообразные структуры с максимальной высотой 20 нм и размером основания до 150 нм (такие размеры оптимальны для квантовой точки). Изображения других межслоевых нанофрагментов показаны на **рис. 2**.

Были проанализированы трехмерные АСМ-изображения поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  <Se>, имеющей ступенчатую форму (**рис. 3**), в которых заметны структурные элементы разной высоты и площади (нижняя ступень обведена справа). На рисунке видно, что структурные элементы в процессе самоорганизации приобрели особые формы и расположились упорядоченно. Наибольшие «пирамиды роста» имеют размеры 10—15 нм. Большие размеры МНСЭ могут соответствовать местам их самоорганизации в пустотах, соответствующих обрывам краевых дислокаций.

В целом, вне зависимости от примесей, в системе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  <Zn, Se> вырастают структурные элементы следующих типов: нанобъекты, содержащие наночастицы малых размеров (5—10 нм); одиночные элементы размерами от 10 до 20 нм и более, представляющие собой высокие единичные нановыступы, перпендикулярные поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , МНСЭ с различной плотностью распределения Zn и Se.

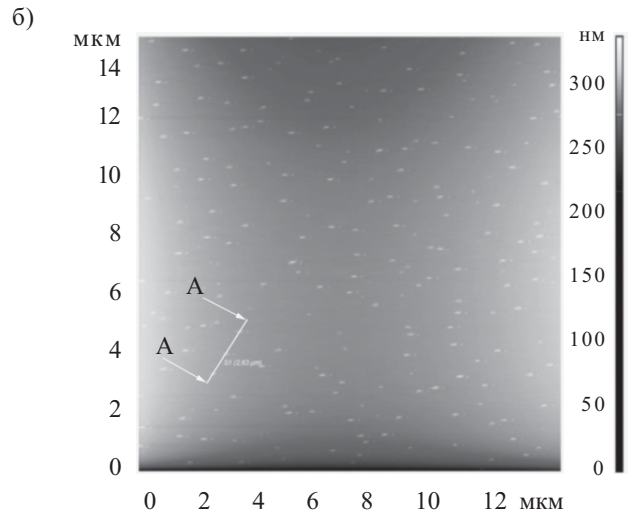
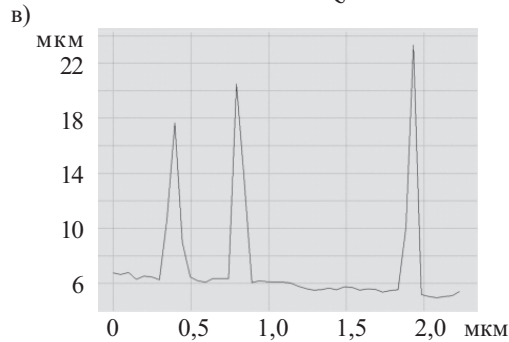
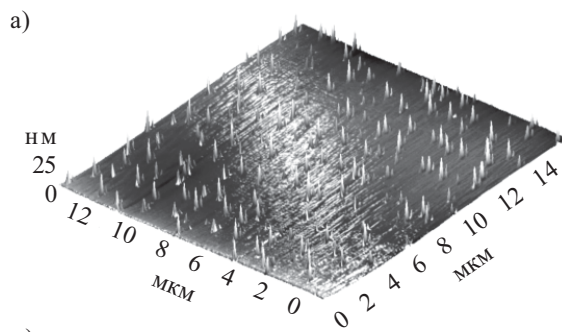


Рис. 1. Трехмерное (а) и планарное (б) АСМ-изображения наночастиц поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Zn}\rangle$ , а также профилограмма распределения примесей по сечению АА (в)

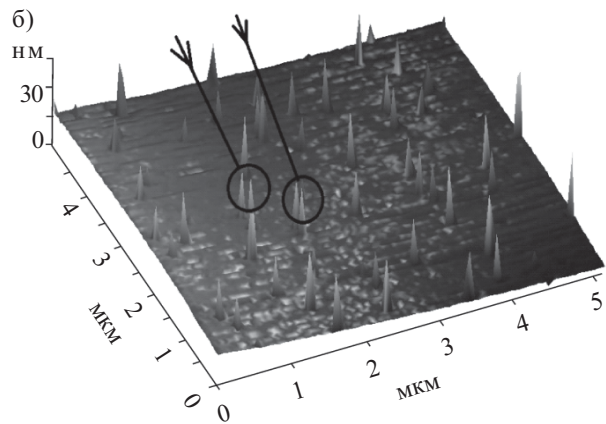
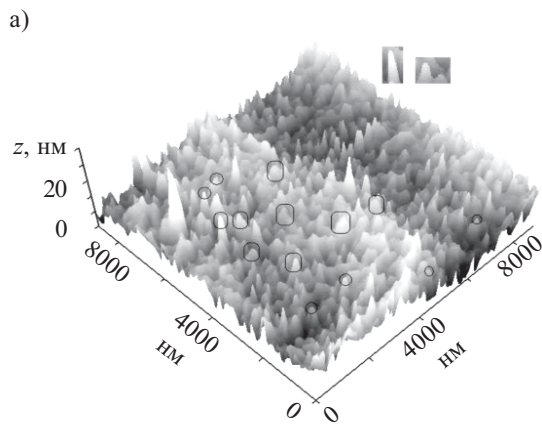


Рис. 2. АСМ-изображение фрагментов поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Zn}\rangle$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Se}\rangle$  (б)

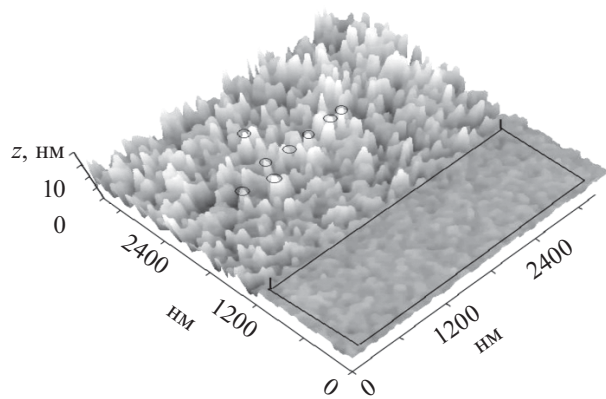


Рис. 3. АСМ-изображение ступенчатой поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Se}\rangle$

На рис. 4 показана «гофрированная» область наноступенек, состоящая из сближенных и подобных друг другу геометрических структурных фигур. Здесь видно, что нанобъекты этого класса в трехмерном приближении можно моделировать с помощью единичных наноступенек. Предполагаемые пути диффузии частиц и их агрегации с дальнейшим образованием наночастиц, по всей вероятности, связаны с процессом заполнения примесью мест вокруг дислокационных ям и вакансий  $\text{Te}$  на поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Начало формирования наночастиц происходит в процессе диффузии примесей вдоль базовой поверхности (0001) межслоевого пространства  $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$  и в процессе роста межслоевых элементов с поверхности на вакансиях  $\text{Te}$  на теллуридных квинтетах.

При взаимодействии и соприкосновении элементов друг с другом образуются поверхности на базисной плоскости (0001), что наглядно отразилось на их топографии. Когда процесс коагуляции достигает сво-

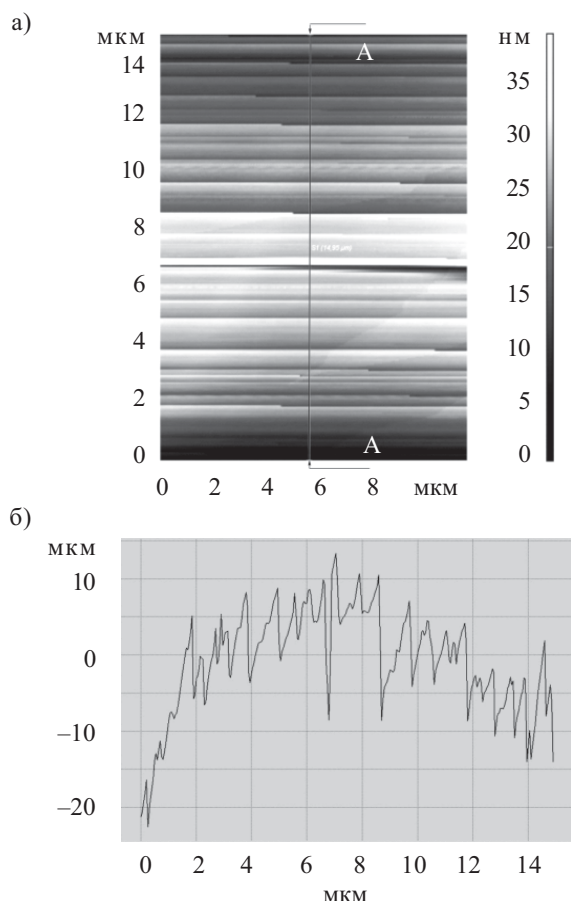


Рис. 4. Двумерное изображение наноступеней в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Se}\rangle$  (а) и фрактальная профилограмма распределения террас в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  по сечению АА (б)

его пика, агрегирующие частицы создают «гофрированные» ступенчатые поверхности.

Из всех дефектов структуры поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , которые могут стать центрами зарождения межслоевых наноструктурных элементов, необходимо отметить дислокации, характеризующиеся избыточной энергией упругой деформации. Поскольку  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  содержит винтовую дислокацию [2], его рост происходит путем присоединения атомов к торцу ступени, оканчивающейся на краевой дислокации. При этом атомные ступени обрываются на концах краевых дислокаций, образуя уширенную структуру высотой около 10 нм. В этих местах могут скапливаться любые примеси, формируя подобные обнаруженным на фотографиях нанообъекты, которые могут образовывать ковалентно-ионные связи с атомами  $\text{Te}^{(1)}$ . Последние оказываются более сильными, чем диполь-дипольные связи Ван-дер-Ваальса [4]. Для слоистого кристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{примесь}\rangle$  образование нанофрагментов в пространстве  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ , приводящее к переходной ковалентно-ионно-металлической химической связи, может оказаться чувствительным к зонной структуре. О природе такой химической связи между слоями в сплавах типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$  упоминалось в [11].

Рентгенодифрактограмма поверхности скола кристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированного Zn, показала рефлексы не только от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , но и от Zn, а также от  $\text{ZnTe}$ . В

системе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Se}\rangle$  заметны рефлексы также от Se и  $\text{Bi}_8\text{Se}_9$ .

Проведенный анализ может помочь прояснить механизм формирования реального поверхностного слоя, состоящего из террас с высотой ступени, кратной размеру квинтета ( $\text{Te}^{(1)}\text{—Bi—Te}^{(2)}\text{—Bi—Te}^{(1)}$ )  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , как предполагается в [10]. Взаимодействие  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с электроположительными примесями может привести к пассивированию террасы за счет образования химической связи с висмутом террас и позволит управлять положением уровня Ферми в данных системах [8, 10].

Формирующиеся начальные точки роста нанообъектов, самоорганизуясь, создают основу для описанных МНСЭ, которые далее вырастают перпендикулярно поверхности до «встречи» с такими же элементами с другой стороны теллуридного квинтета плоскости (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Растущая грань целиком состоит из межслоевых наноструктурных элементов (см. рис. 1—3). Склоны с острыми пирамидами отклонены от грани на определенные углы, что характерно для вициналов [3].

Однако здесь может возникнуть вопрос о существовании относительно простой ориентации плоскостей (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и Zn, т. е. возможны ли ориентационные соотношения, когда плоскости Zn параллельны базовой плоскости (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Следовательно, формирование на межслоевой поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Zn, Se}\rangle$  наночастиц можно рассматривать как эволюционный процесс, стадии которого развиваются в следующей последовательности:

- переход наночастиц из внутрислоевых квинтетов в межслои;

- химическое взаимодействие внедренных атомов примеси с окончаниями винтовых дислокаций  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;

- выстраивание пирамид различной размерности с общей фрактальной картиной распределения в Вандер-Ваальсовых щелях.

Особенностью таких процессов является то, что МНСЭ формируются путем последовательных физико-химических превращений, сопровождающихся изменением их состава и возникновением поверхностей между слоями  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ .

Природа самоорганизации нанообъектов из Zn и Se в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  одна и та же. Формирующиеся в межслоях наноконпозиты, уменьшая теплопроводность  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и его твердого раствора ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ ), увеличивают термоэлектрическую эффективность кристалла.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что при легировании слоистых кристаллов нанофрагменты из цинка и селена формируются в режиме ступенчатого роста в направлении базисной поверхности. Высота ступенек и углублений колеблется от 10 до 20 нм, а латеральные размеры — до 50 нм.

Образуемые наноконпозиты представляют собой «лес» отдельных «усов» — массив квантовых точек, прорастающих из плоскости (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Zn, Se}\rangle$ . В более крупном масштабе они формируются в террасоподобные ступени, способные генерировать со-

стояние топологического изолятора за счет эффектов локализации и туннелирования заряда. Такое возникновение нанослоев может привести к появлению новых электронных свойств кристаллов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Aleskerov F. K., Kakhrmanov S. Sh. The peculiarities of thermoelectric properties of bismuth telluride with iron // *Fizika*.— Institute of Physics of Azerbaijan National Academy of Sciences, 2009.— Vol. XV, N 3.— P. 70—75.
2. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смиронов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .— М.: Наука, 1972. [Goltsman B. M. Moscow. Nauka. 1972]
3. Лемлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов.— М.: Наука, 1973. [Lemlein G. G. Moscow. Nauka. 1973]
4. Коржуев М. А. Механические свойства монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  <Cu> вблизи  $p$ - $n$ -перехода // *Физика твердого тела*.— 1996.— Т. 38, № 3.— С. 883—888. [Korzhuiev M. A. // *Fizika tverdogo tela*. 1996. Vol. 38. N 3. P. 883]
5. Devillard P., Stanley H. E., First-order branching in diffusion—limited aggregation // *Physical Review A*.—1987.— Vol. 36, N 11.— P. 5359.
6. Шевельков А. В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии РАН*.— 2008.— Вып. 77.— С. 3. [Shevelkov A. V. // *Uspekhi Khimii RAN*. 2008. N. 77. P. 3]
7. Пшенай-Северин Д. А., Равич Ю. Н., Ведерников М. В. Искусственно анизотропный термоэлектрический материал с полупроводниковыми и сверхпроводящими слоями // *Физика и техника полупроводников*.— 2000.— Т. 34.— Вып. 10.— С. 1265—1269. [Pshenai-Severin D. A. // *Fizika i Tekhnika poluprovodnikov*. 2000. Vol. 34. N 10. P. 1265]
8. Winiarz Sz., Czajka R., Suto S. et al. STM and STS investigations of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  surface // *Acta Physica A*.— 2003.— Vol. 104, N 3—4.— P. 389.
9. Байзер М. В., Витунин В. Ю., Закурдаев И. В., Руденко А. И. Фасетирование поверхности арсенида галлия, близкой по ориентации к (100), в условиях неравновесного массопереноса // *Физика и техника полупроводников*.— 1998.— Т. 32, № 5, С. 527—533. [Baizer M. V. // *Fizika i Tekhnika poluprovodnikov*. 1998. Vol. 32. N 5. P. 527]
10. Еремеев С. В., Коротеев Ю. М., Чулков Е. В. Влияние атомного состава поверхности на электронные поверхностные состояния в топологических изоляторах  $\text{A}_2\text{V}_3\text{VI}$  // *Письма в ЖЭТФ*.— 2010.— Т. 91, вып. 8.— С. 419—423. [Ereemeiev S. V. // *Pis'ma v ZhETF*. 2010 Vol. 91. N 8. P. 419]
11. Alpichshev Zh., Analytis J. G., Chu J.-H. et al. STM imaging of a bound state along a step on the surface of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // <http://arxiv.org/abs/1003.2233v1>.
12. Seo J., Roushan P., Beidenkopf H. et al. Transmission of topological surface states through surface barriers // *Nature*.— 2010.— Vol. 466.— P. 343—346. <http://www.nature.com> (doi: 10.1038/nature09189).
13. Ran Y., Zhang Y., Vishwanath A. Helical Metal Inside a Topological Band Insulator // *Nature Physics*.— 2009.— Vol. 5.— P. 298—303. <http://arxiv.org/abs/0810.5121v1>.
14. Коржуев М. А. О природе химической связи между слоями в сплавах типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // Сб. докл. VI Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения».— Россия, г. С.-Петербург.— 2002.— С. 139. [Korzhuiev M. A. // *Sb. dokl. VI Mezhsudarstvennogo seminarra «Termoelektriki i ikh primeneniya»*. Russia. St. Petersburg. 2002. P. 139]

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

- Повышение помехоустойчивости бинаризации изображений фотошаблонов в пространстве вейвлет-преобразования (Украина, г. Одесса)
- Проектирование цифровых фильтров с независимым управлением фазочастотной характеристикой (Россия, г. Тольятти)
- Фоторефрактивные кристаллы в запоминающих устройствах оптоэлектронных процессоров корреляционного типа (Украина, г. Донецк)
- Математическая модель процесса избыточных измерений при непрерывном воздействии измеряемой физической величины на чувствительный элемент датчика (Украина, г. Киев)
- Сшивка полигонов на двухслойной печатной плате (Россия, г. Санкт-Петербург)
- Формирование полированной поверхности халькогенидов висмута и сурьмы (Украина, г. Киев)
- Модель алмазного СВЧ-транзистора (Россия, г. Фрязино)
- Исследование допустимой импульсной мощности кремниевой  $p^+p-n^+$ -структуры от частоты импульса (Узбекистан, г. Ташкент)
- Метод определения радиационной стойкости интегральных схем с помощью низкоэнергетичного рентгеновского излучения (Украина, г. Киев)
- Природа переходов и механизмы генерации в лазерах с электронной накачкой на основе оптически однородных, радиационно легированных кристаллов CdS (Германия, г. Штутгарт)
- Измерительный преобразователь, индифферентный к хаотическому возбуждению чувствительного элемента (Беларусь, г. Минск)
  - Реализация и исследование непрерывной и импульсной синхронизации работы генераторов Чуа (Украина, г. Черновцы)
  - Многозондовое подключающее МЭМС-устройство для контроля компонентов с матричными шариковыми выводами (Украина, г. Харьков, г. Львов)
  - Система искусственного интеллекта технической диагностики фотошаблонов (Украина, г. Одесса)



в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции