

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖСЛОЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ В Sb_2Te_3 , ЛЕГИРОВАННОГО СЕЛЕНОМ

Ф.К.АЛЕСКЕРОВ, С.Ш.КАХРАМАНОВ, К.Ш.КАХРАМАНОВ

*НПО «Селен» НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 29а*

На плоскости (0001) между слоями $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ $Sb_2Te_3<Se>$ в результате самоорганизации перпендикулярно слоям сформировались наноструктурные элементы.

Методами атомно-силовой микроскопии исследованы рельеф и состав наночастиц, сформированных на базовой поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$. Полученное АСМ-изображение в 3Д-масштабе характеризуется неоднородностью рельефа: значительная часть внутрислойной $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ поверхности $Sb_2Te_3<Se>$ покрыта наноструктурными элементами высотой $5\div 10$ нм и двумерными размерами наночастиц на плоскости (0001) $70\div 100$ нм.

ВВЕДЕНИЕ

Управление термоэлектрическими свойствами систем $A_2^V B_3^{VI}$ <примесь> путем изменения их внутрислойной размерности или ее составляющих возможно путем применения гетерофазных композиций, низкоразмерных и фрактальных структур, в том числе наночастиц [1-5].

Теория термоэлектрических явлений в макроскопически неупорядоченных средах является развивающейся областью материаловедения [1]. Объектами исследований термоэлектрических свойств таких систем стали:

- истинно наноразмерные частицы;
- объемные наноконкомпозиты с выращенными наночастицами в ван-дер-ваальсовой «щели».

В отличие от сверхрешеток наноконкомпозиты являются массивными объектами; в таких кристаллах не существует проблем измерения свойств. Термоэлектрический наноконкомпозит представляет собой или материал со случайным распределением наночастиц двух химических соединений или наночастиц активной добавки, помещенных в матрицу потенциального термоэлектрического вещества. В матрице могут размещаться сферические наночастицы и ориентированные наностержни

Необычные композиты получают путем внедрения нанотрубок теллурида висмута в матрицу того же состава. Такие «синергетические» композиты проявляют свойства не наблюдаемые ни у объемного образца, ни у наночастиц Bi_2Te_3 [2]. По данным [2] в результате создания специфических условий рассеяния фононов теплопроводность наноконкомпозита на основе Bi_2Te_3 понижена до $0,8 Wm \cdot m^{-1} K^{-1}$ [5].

В этом контексте представляют интерес слоистые системы, ван-дер-ваальсовы пространства которых могут служить нанореакторами для формирования различных наночастиц. Так авторами [3] методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгендифрактометрии было показано, что в системе $Sb_2Te_3<Te>$ между теллуридными квинтетами самоорганизуются наностержни, строго ориентированные перпендикулярно плоскости (0001) Sb_2Te_3 [3]. Аналогичные результаты можно ожидать и в системе $Sb_2Te_3<Se>$. Выбор таких высокоэффективных веществ должен базироваться на знании взаимосвязи структура - свойство для соединений $A_2^V B_3^{VI}$ и их твердых растворов с внутрислойными строго ориентированными примесными наночастицами.

Целью данной работы явилось изучение морфологии поверхности $Sb_2Te_3<Se>$ сформированных межслоевыми наночастицами между слоями $Te^{(1)}-Te^{(1)}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы получали термическим синтезом при $950K$, который проводили в кварцевых ампулах. После синтеза сплавов их погружали в графитизированные ампулы, заново сплавляли и, далее, вертикальной направленной кристаллизацией получали сплавы, имеющие внутрислоевые наночастицы (селена), при градиенте температуры $\Delta T=100$ град/см и скорости кристаллизации 2см/час.

Скалывание кристалла вдоль базисной плоскости осуществляли непосредственно перед экспериментом. Из-за наличия слоистой структуры такие кристаллы легко скалываются по плоскости (0001), называемой плоскостью спайности.

Имеется ряд методов эффективного контроля структуры, состава и рельефа поверхности. Это методы сканирующей атомно-силовой микроскопии и рентгенодифрактометрии на наномасштабе поверхности (0001) $A_2^V B_3^VI <примесь>$. Рентгенодифрактометрический снимок поверхности (0001) Sb_2Te_3 , легированного селеном, наряду с пиками Sb_2Te_3 показал и рефлексы селена.

Электронно-микроскопические изображения получали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки NC-AFM, который позволял получать не только трехмерное, но и двумерное изображение поверхности (0001) кристаллов. Рентгенодифрактометрические исследования проводились на установке марки Philips Panalytical (X-ray diffractometer).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЙ

На Ван-дер-ваальсовых поверхностях (0001) Sb_2Te_3 , легированного 1%(вес.) селена, обнаружены наночастицы – выступы, имеющие диаметры меньше 150нм. Они самоорганизовались в процессе совместной кристаллизации полупроводника (Sb_2Te_3) и примеси селена; здесь мы наблюдаем трехмерные АСМ-изображения рельефа, сформированные при завершении финишных процессов, связанных с диффузией атомов в пространстве $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ и их агрегацией на поверхности (0001).

Ниже приведены результаты исследований процессов самоорганизации наночастиц в системе $Sb_2Te_3<Se>$. Проведенные АСМ-изображения поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$ в трехмерном масштабе (3Д) представлены на Рис.1(а), также дано АСМ-изображение в 3Д-масштабе части поверхности, выделенной квадратом (3000x3000нм) на Рис.1(а). Сбоку Рис.1(а) выделены внутрислоевые наноструктурные элементы (ВНСЭ), из которых самоорганизованы не только отдельные наночастицы, но и вся внутрислоевая поверхность $Sb_2Te_3<Se>$. Полученные трехмерные изображения АСМ и их анализ рельефа (они отмечены на рисунках малыми кругами и стрелками) позволяют сделать следующие предварительные выводы. Как видим, с ростом анализируемых площадей (Рис.1(б) и Рис.1(а)) распределение по-прежнему закономерно сохраняются наблюдаемые ВНСЭ, перпендикулярно плоскости (0001). Однако характерный размер, соответствующий максимуму распределения изменяется: для площади $0,3 \times 0,3 \mu m^2$ он составляет 8,5нм, а для площади $1,2 \times 1,2 \mu m^2$ - 16нм

Это обстоятельство позволяет сделать заключение о соответствии характера рельефа фрактальному механизму его формирования, широко используемому для описания рельефа различных поверхностей на свободных гранях кристаллов.

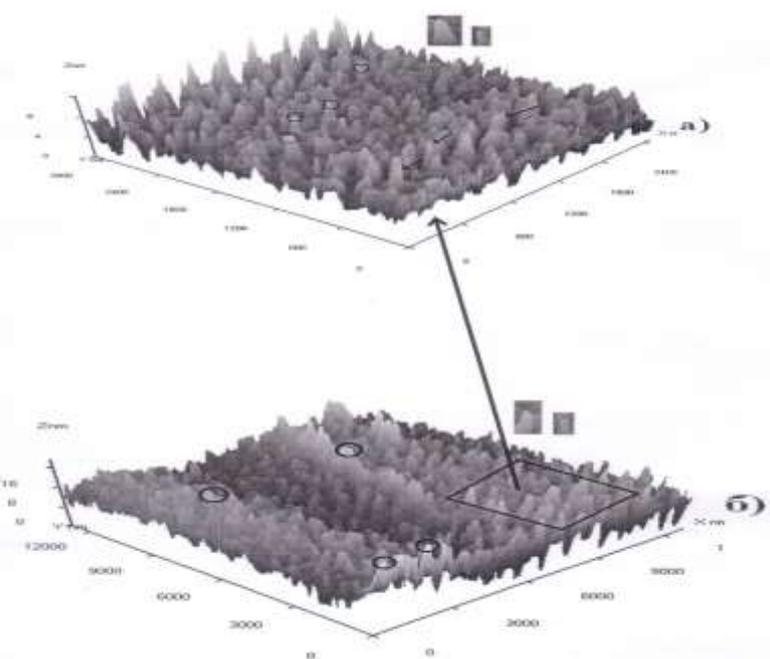


Рис.1.

а) - АСМ-изображение поверхности (0001) кристалла $Sb_2Te_3<Se>$ в 3Д масштабе, б) - Уменьшенное АСМ-изображение $Sb_2Te_3<Se>$ в 3Д масштабе наночастиц на поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$.

На Рис.2 дан рельеф поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$; по оси x изображена область сканирования $dx \approx 87,1нм$, размеры ВНСЭ колеблются около значений $104,46нм$ и $\sim 69,64нм$.

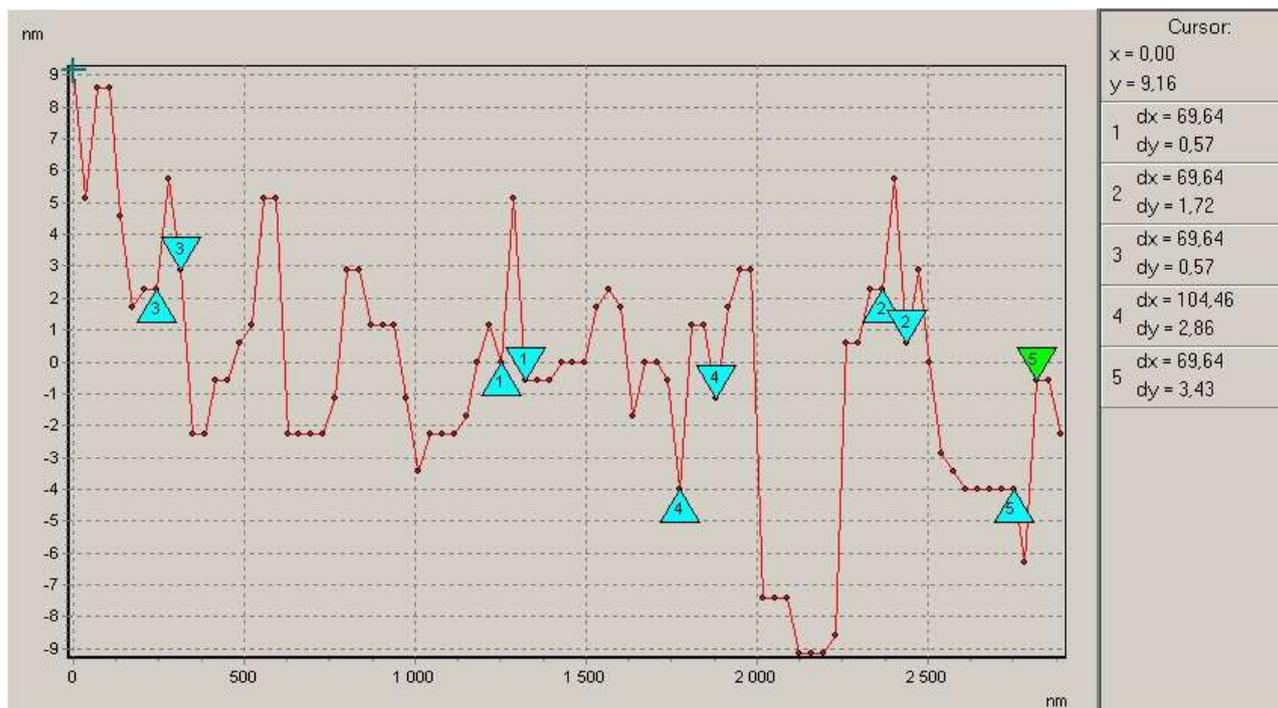


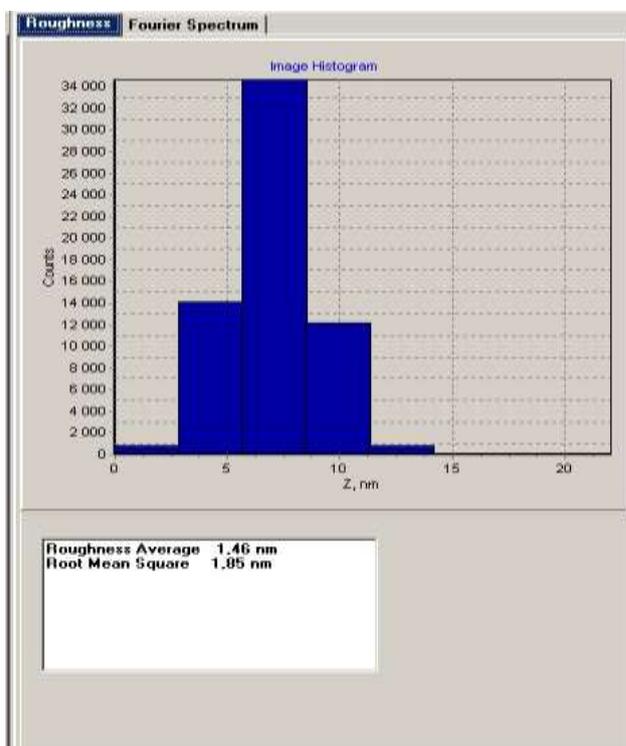
Рис.2.

Профили рельефа поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$.

На Рис.3 показан результат анализа поверхности в виде гистограммы значений элементов этого же кристалла с поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$. Из гистограммы (Рис.3) следует, что размеры ВНСЭ по оси Z колеблются в пределах $5\div 10нм$; наибольшее число частиц (34000) имеет высоту $h=8.5нм$. Распределение нанофрагментов на внутрислоевой поверхности по оси Z кристалла в целом неоднородно. Функция распределения наночастиц (Фурье-образ) изображена на

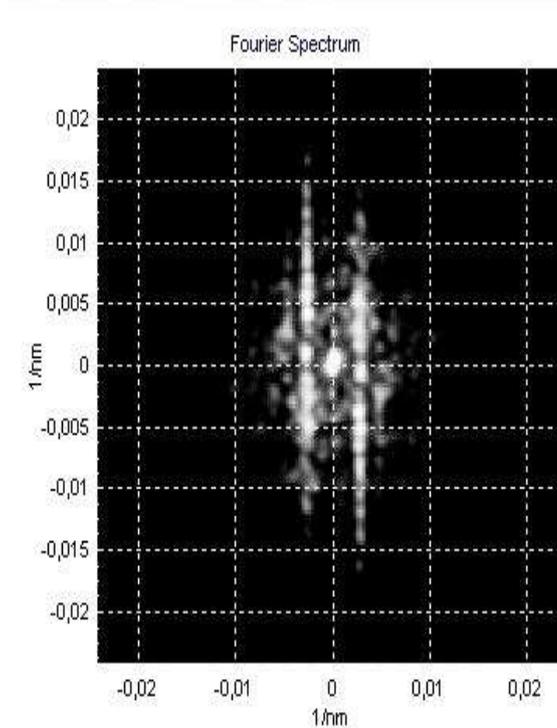
Рис.4. Эта функция показывает распределение частиц селена на поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$ с одинаковыми размерами. Наличие в Фурье-образе волновых векторов свидетельствует о существовании в исходном изображении наночастиц характерного масштаба (расстояния между фракталами), на котором проявляется упорядочение. Видна корреляция между всеми характеристиками поверхности в том, что касается характерных выступов (островков-элементов структуры) высотой $5\div 10$ нм и размером их у оснований $70\div 100$ нм на поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$.

Рис.3.



Гистограмма распределения размеров наночастиц на поверхности (0001) Sb_2Te_3 , легированного селеном до 1%вес.

Рис.4.



Функция распределения нанофракталов с одинаковыми размерами + Фурье-образы.

При большем разрешении видно, что рельеф поверхности $Sb_2Te_3<примесь>$ формируется слоем плотно примыкающих друг к другу внутрислоевых наноструктурных элементов (ВНСЭ). Эти структуры имеют хорошо выраженные границы и относительно небольшие колебания размеров ($50\div 100$ нм в диаметре и $5\div 10$ нм по высоте). Интересно, что выступающие ВНСЭ на Рис.1(а) так и области вне их также имеют фрактальную структуру с той разницей, что ВНСЭ собраны в трехмерные образования, что и выделяет их на фоне основного рельефа (они выделены на поверхности малыми кругами).

В целом можно сказать, что хотя интерпретация фазового контраста носит качественный характер, она дает важную дополнительную информацию о геометрической структуре поверхностных образований.

Основной характеристикой трехмерных фрактальных поверхностей является величина их фрактальной размерности $2 < D_f < 3$, которая, по определению, превышает величину топологической размерности исследуемой поверхности ($D_f=2$) и поэтому является дробной величиной. Реальные поверхности могут быть только самофинными, т.е. могут обладать свойством подобия лишь в довольно узком интервале измерительных масштабов δ . Для системы $Sb_2Te_3<Se>$ величина δ может меняться до десятков нанометров.

В данной работе для определения D_f поверхности использовался метод триангуляции, заключающийся в последовательной аппроксимации поверхности набором пирамид и измерением площади их боковых поверхностей. Точность измерения площади поверхности S в данном случае будет зависеть от количества таких пирамид (число разбиений), которое определяется величиной измерительного масштаба δ . Так как для фрактальной (самоафинной) поверхности величины S и δ связаны соотношением [4]

$$S = S_0 \delta^{2-D_f}, \quad (1)$$

где S_0 – площадь проекции боковой поверхности на плоскость (x, y) (это плоскость (0001) $Sb_2Te_3<Se>$), по углу наклона линейного участка зависимости $\ln S = f(\ln \delta)$ нетрудно определить величину D_f . Проведенная методом триангуляции оценка величины фрактальной размерности двумерной поверхности дала значение $D_f = 1,85$, что означает довольно развитую, в частности, сильно шероховатую поверхность (0001) систем $A_2^V B_3^{VI}$. Сильная шероховатость поверхности (0001) ведет к существенному увеличению площади ее поверхности. Так, проведенные с использованием выражения (1) оценки реальной площади поверхности, приведенной на Рис.1(а), дали величину $1,2 \text{ мкм}^2$, что в четыре раза превышает площадь сканируемого окна, равного всего $0,3 \text{ мкм}^2$.

Величина фрактальной размерности поверхности полупроводника отражает не только величину среднего значения неровностей, но и характер их распределения по поверхности. Исследуемые поверхности (Рис.1(б)) характеризуются неоднородностью: среднее значение неровностей основного рельефа составляет $\Delta h \approx 2 \text{ нм}$. При этом значительная часть поверхности покрыта выступами ВНСЭ высотой до 10 нм и диаметром $50 \div 100 \text{ нм}$, образующими специфическую субструктуру, покрывающую всю поверхность.

Наблюдаемое сохранение характера рельефа поверхности при одновременном росте среднего уровня неровности с увеличением анализируемой площади является отражением фрактального механизма формирования рельефа поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$ и $A_2^V B_3^{VI}$ <примесь>.

ВНСЭ на поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$ характеризуются признаками фрактальности: структурной иерархией, масштабной инвариантностью, пористостью и высокими значениями удельной внутренней поверхности (0001). Из ВНСЭ формируются фрактальные поверхности путем самоорганизации внутри слоев $Te^{(1)}$ - $Te^{(1)}$. Анализ структуры поверхности с ВНСЭ показывает, что:

- структура поверхности формируется в результате самоорганизованного диффузионного процесса;
- пВНСЭ самоподобны при различных масштабах;
- структура иерархична, т.е. крупные образования построены по тому же закону, что и мелкие, в тоже время, они идентичны и для образованных структур на свободных гранях кристаллов.

ВЫВОДЫ

Контроль состояния внутрислоевой поверхности (0001) $Sb_2Te_3<Se>$ на наноуровне методом АСМ выявил наличие вертикально выросших фрактальных объектов ($D_f=1,85$) высотой от 5 до 10 нм . Исследованные параметры согласуются с данными 3Д-изображениями, с профилем рельефа и плотностью распределения наночастиц (фракталов) на поверхности (0001) по высоте. Полученный Фурье-образ, легированный селеном Sb_2Te_3 , свидетельствует о существовании в исходных

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖСЛОЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ В Sb_2Te_3 , ЛЕГИРОВАННОГО СЕЛЕНОМ
изображениях ВНСЭ характерного масштаба, на котором проявляется
упорядочение.

1. А.А.Снарский, М.И.Женировский, *Термоэлектричество*, №3 (2007) 65.
2. А.В.Шевельков, *Ж. Успехи химии РАН*, 77 (2008) 3.
3. Е.М.Дерун, М.Г.Пишкин, Ф.К.Алескеров, С.Ш.Кахраманов, J. TRANSACTIONS, V. XXII, №5, 2007, p.39-43
4. Jens Feder, *Fractals, Department of Physics University of Oslo, Norway*, (1990) 259
5. X.B.Zhao, X.H.Ji, X.H.Zhang, T.J.Zhu, J.P.Tu, X.B.Zhang, *Appl. Phys.Lett.*, 86 (2005) 062111

SELEN İLƏ LEGİRƏ OLUNMUŞ LAYLAR ARASI ZƏRRƏCİKLƏRİN FORMALAŞMASI

F K ƏLƏSGƏROV K Ş QƏHRƏMANOV S Ş QƏHRƏMANOV

aralığında sətində perpendikulyar nanostrukturular öz özünə
kristallaşırırlar Bu sətdə yaranan zərrəciklərin relyefi və onların tərkibi atom güjlü
mikroskopu AQM metodu ilə öyrənilib Alınan D masştabında AQM şəkilləri relyefin birjinsliyini
göstəririlər

fəzada yerləşən nanostruktur elementlərin hündürlüyü ÷ nm və
sətində olan diametri ÷ nm dir

THE FORMATION OF INTERLAYER NANOPARTICLES IN THE $Sb_2Te_3<Se>$

F.K. ALESKEROV, S.SH. KAGRAMANOV, K.SH. KAGRAMANOV

On the (0001) plane between the layer $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ $Sb_2Te_3<Se>$ the growth of nanostructural elements perpendicular to the layers have been observed as a result of selfassembly.

The surface relief and composition of the nano-fragments formed on the (0001) $Sb_2Te_3<Se>$ base surface have been studied using atomic force microscopy. The surface relief in the obtained AFM images has been homogenous 3D. The major part of the interlayer surface has been covered with nanostructural elements with a height of 5÷10nm; in 2D, the size of the nano particles on the (0001) plane has been 70÷100nm.

Редактор: Д. Араслы