

LAYLI $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ KRİSTALININ NİKELLƏ İNTERKALYASIYASI

N.M. ABDULLAYEV, S.R. ƏZİMOVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

Bakı, Azərbaycan, AZ-1143, H.Cavid pr., 131

E-mail: sevinc_azimova_82@mail.ru

İnterkalyasiya metodu ilə $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ kristalının nikkellə aşqarlanması, birləşmənin təbəqələrində Ni-Se-Te zəncirləri və Van-der Vaals boşluqlarında $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ dənəcikləri əmələ gətirir. Ni^{+2} ionlarının optimal konsentrasiyasında təbəqələrin şuntlanması ilə elektrik keçiriciliyini $680\text{-}1200\text{ Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ oblastda, eyni zamanda Seybek termo *e.h.q.* əmsalının qiymətini $\alpha = 300\text{ }\mu\text{K/V}$ ətrafında idarə etməyə imkan verir.

Açar sözlər: interkalasiya, şuntlanma, nanodənəciklər, nanonaqillər.

Yarımkəçiricilər və metallar arasındakı keyfiyyət fərqlərinin xüsusiyyətlərindən biri elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığıdır. Temperaturun azalması ilə metalların keçiriciliyi artır və elektrik keçiriciliyinin artması yürüklüyün artması ilə izah olunur. Yarımkəçiricilərdə isə temperaturun azalması ilə keçiricilik azalır. Bu, elektronların və dəliklərin konsentrasiyasının dəyişməsi ilə izah olunur. Aşqar atomunda lokallaşdırılmış elektronların enerjisi kristalın elektronlarının enerjisindən əhəmiyyətli dərəcədə azdır. Elektron atomların istilik dalğalarının enerjisi ilə ayrılabilir, buna görə də, yarımkəçiricilərin elektrik keçiriciliyi aşqarın miqdarından və temperaturdan çox asılıdır.

Məlumdur ki, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ laylı kristal günün termoelektrik istehsalında ən populyar və tələb olunan materiallardan biri olaraq qalır. Termoelektriklərin problemi faydalı iş əmsalının ($F\dot{T}$) aşağı olmasıdır. Effektivlik (səmərəlilik) – Z temperaturdan (T) asılı olaraq dəyişir və hər bir dərəcə üçün (keyfiyyəti) kalite parametri – ZT ilə xarakterizə olunur:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda, \quad (1)$$

burada: Z – səmərəlilik, T – orta temperatur, α – Seebeck əmsalı, σ – keçiricilik, λ – istilik keçiricilik əmsalıdır.

Termoelementlərdə ZT -əmsalının artırılması yollarından biri onun nano quruluş halında tədqiq olunmasıdır [1].

Son zamanlar həcmli materiallarda ultraincə dənəli polikristal quruluşa malik termoelektriklərin əldə edilməsi üçün işlər həyata keçirilir. Bu yanaşma fononların sərhədlərində səpələnməsi səbəbindən λ -nin azalmasına səbəb olur. Bundan əlavə, nanometr miqyasda zərrəciklərin ölçüsünün dəyişdirilməsi ZT düsturuna daxil olan digər parametrləri optimallaşdırmaq üçün əlavə sərbəstlik dərəcələrini təmin edir [2].

Aşqar atomlardan ibarət laylı termoelektrik yarımkəçiricilər böyük elmi və praktiki maraq doğurur. Bu, yarımkəçirici materialların fundamental parametrlərinə məqsədyönlü nəzarətin mümkünlüyü, habelə onların əsasında bir sıra prinsiplə yeni elektron cihazların yaradılmasına imkan verən belə materiallarda unikal fiziki hadisələrin aşkarlanması ilə bağlıdır [3]. Topoloji materiallar kondensasiya olunmuş hal fizikasında faza təsnifatına fərqli yanaşma nümunəsidir. Onlar həcm daxilində yarımkəçiricilər olmaqla, xüsusi kənar və ya səth elektron halları ilə xarakterizə olunan

maddənin yeni kvant vəziyyətini təmsil edirlər. Özəlliyi ondadır ki, onların xüsusi elektron xassələri kristalın kiçik həcmli ilə bağlıdır, onun səthində fundamental qadağan olunmuş zonaları özünü keçirici daxilində dielektrik şəkildə göstərir. Nəticədə, toplu izolyatorun səthi metal xassələri alır [4]. Silisium monokristalında nikel atomlarının əmələ gətirdiyi klaster mikrostrukturunun elektrofiziki xassələri öyrənilmişdir [5]. Əlavə elektron konsentrasiyasını kompensasiya etmək üçün $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ quruluşuna aşqarlanması makro və mikro-elektrokeçiriciliyin anizotropiyasını əhəmiyyətli dərəcədə azaldır. Keçirici zolağında elektron konsentrasiyasının azalması ilə elektrik keçiriciliyinin anizotropiyasının artması tendensiyası müşahidə edilir [6]. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ əsasında ekstrüde edilmiş materiallarda elektronların optimal konsentrasiyasından artıqlığı quruluşla əritməklə kompensasiya etmək üçün [7] –də göstərilən üsul termoelektrik soyuducuların istehsalı üçün uyğun xassələrə (α , σ) malik material əldə etməyə imkan verir.

Buna görə də, nikel ilə interkalasiya edilmiş laylı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ -ün yük ötürülməsi mexanizminin öyrənilməsi böyük elmi və praktiki maraq doğurur.

İşin məqsədi laylı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ kristallarda yükdaşıyıcılarının keçiricilik mexanizminə Ni -in rolunu aşkar etməkdir.

İnterkalyasiya metodu ilə $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ laylı kristalına 0,1 - 0,7 kütlə faizi miqdarda nikel aşqarı daxil edilmişdir.

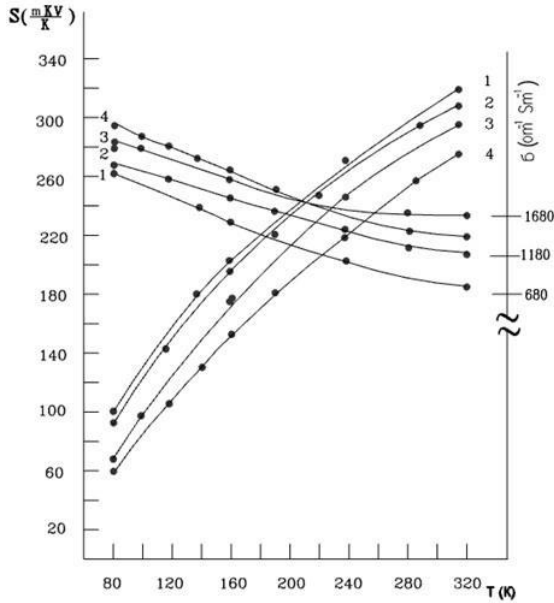
Nümunələrin rentgen fazasının təhlili tərkibin kristallığına təstiq etmişdir. Tərkibdə yeni $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ dənəciklər fazası və Ni-Se-Te zəncirləri aşkar edilmişdir. Tərkibində sərbəst nikel atomları müşahidə edilməmişdir.

Skanedici elektron mikroskopdan istifadə edərək $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{Ni}\rangle$ nümunələrində $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ tərkibli sferik formalı koalesentlər aşkar edilmişdir. Nümunənin $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ qalınlıqda laylanması göstərdi ki, koalesentlərin maksimum ölçüləri 500-600 nm-ə uyğundur, onlar təbəqə defektlərinin pillələrində həcm boyunca paylanır.

Atom güc mikroskopundan istifadə edərək, $n=10^6$ atom sayına malik $35\pm 5\text{ nm}$ -ə uyğun minimum ölçüyə malik $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ nano dənəcikləri aşkar edilmişdir. Qatların müstəvisində nano dənəciklərin bir xətt boyunca düzülməsi nanonaqillər əmələ gətirir. İkili, üçlü, dördlü dənəciklər öz-özünə təşkili prosesi ilə ölçüləri 70, 100, 130nm olan nanonaqillər əmələ gətirir. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

kristalın təbəqələrində nikel ionları ilə interkalasiya prosesində laylarda Ni-Se-Te zəncirləri və Van-der Vaals fəzalarında $Ni_{1.297}Te$ dənələri əmələ gəlir.

Tədqiq olunan nümunələr elektrik ölçmələri üçün elə hazırlanmışdır ki, kristalın təbəqələri boyunca xarici sabit elektrik sahəsi, yəni c oxu boyunca tətbiq edilsin. Təmas sahəsi 10^{-2} sm^2 -ə bərabər olan kontaktlar üçün gümüş pastadan istifadə edilmişdir. Dörd zond üsulundan istifadə edilmişdir. Cərəyanın nümunə boyu və geri ötürülməsi ilə kontaktların omikliyi sınaq edilmişdir.



Şəkil 1. $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ nümunələri üçün Seebek əmsalının $-a$, (eyni həssaslıq əmsalı, eyni termo e.h.q.) və keçiriciliyin $-\sigma$ temperaturdan asılılığı: aşqarsız 4, nikel aşqarı ilə 1. - 0.127 kütlə %, 2. - 0.383 kütlə %, 3. - 0.688 kütlə %.

Termoelement nümunələrinin qiymətləndirilməsində əsas məsələlərdən biri iş temperaturu diapazonunda keçiriciliyin və termoelektrik gücünün optimal dəyərləndirilməsidir.

Məlumdur ki, yarımkəçiricilərdə elektronlar və dəşiklər tərəfindən eyni vaxtda həyata keçirilən məxsusi-əsas keçiricilikdən fərqli olaraq, qeyri əsas- aşqar keçiriciliyində donor aşqarları halında elektronlar n -keçiricilik, akseptor vəziyyətində isə dəşiklər p -keçiricilik təşkil edir.

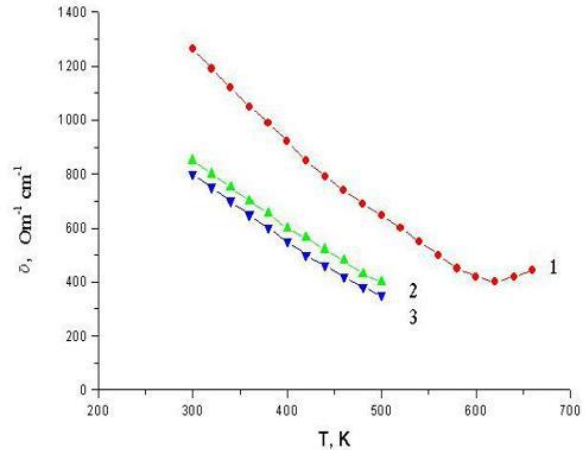
İstilik enerjisi kT yarımkəçiricilərdə donor aşqarının ionlaşmasına elektronun akseptor səviyyəsinə və ya keçirici zolağa keçməsinə gətirib çıxarır [8].

İşdə n -tip donor keçiriciliyə malik olan $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Ni>$ monokristallarından istifadə edilmişdir:

a) Şəkil 1-də (nümunə 1, 2, 3) nikelin miqdarı tərkibdə artdıqca elektrik keçiriciliyin artmasına səbəb olur. Aşqarın miqdarı artdıqca keçiricilik $\sigma = 680-1680 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ intervalda artır.

b) $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ nümunəsinə analoq olan Bi_2Te_3 kristalın temperatur asılılığından məlumdur ki, (şəkil 2, qrafik 1) aşqarların tükənmə oblastı 620K temperatura qədərdir. Bu intervalda, temperatur asılılığından göründüyü kimi, nümunələrin elektrik keçiriciliyi azalır, bu

da keçiriciliyin metal xarakterli olduğunu təstiq edir. 620 - 640K intervalı stabilləşmə oblastıdır. Məxsusi keçiricilik oblatı Bi_2Te_3 kristalında 640K -dən yuxarı temperatur oblastında müşahidə olunur.

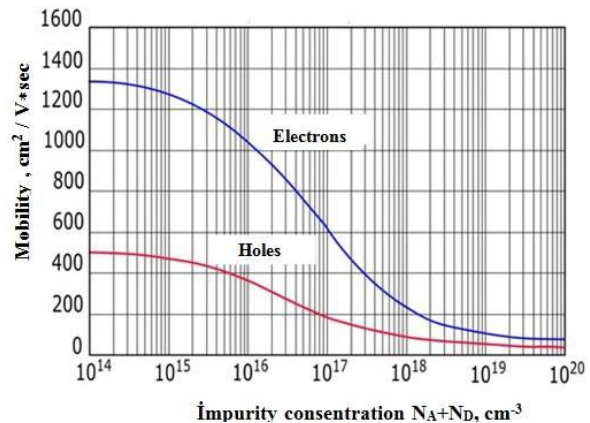


Şəkil 2. 1- Bi_2Te_3 2- $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Tb>$ kristallarının və 3- $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Tb>$ nazik təbəqəsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı [9].

Şəkil 2-dən göründüyü kimi qrafik 2-yə nisbətən qrafik 1 aşağıya sürüşüb - keçiricilik azalıb. Bu düşgü n -tip $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ bərk məhlulun tərkibində Se komponentinin artması mexanizmilə təsvir olunur [6].

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, nümunə 1-in elektrik keçiriciliyinin aşqarsız nümunəyə 4 -ə nisbətən bir qədər də azalması müşahidə olunur. Bu azalma mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün Ni -lə aşqarlanmış $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ kristalın quruluş-analiz nəticələrinə istinad edək.

Nikel ionlarının $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ kristalına daxil olması ilə laylarda, kvintetlərin yuxarı təbəqələrində tellurun vakansiyalarında Ni-Se-Te zəncirləri eyni zamanda, Van-der Vaals səthinə yaxın defektlərdə $Ni_{1.297}Te$ nanokristalları əmələ gətirir.



Şəkil 3. Otaq temperaturunda silisium kristalında elektronların və dəşiklərin yüklüklüyünün konsentrasiyadan asılılığı [10].

$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ kristalına nikel aşqarı Ni^{2+} ion şəklində 0,127 kütlə % konsentrasiyada daxil etdikdə, nikel əvvəl təbii zəncir quruluşu əmələ gətirən selenlə Ni-Se-Te zənciri əmələ gətirir. Van-der Vaals zolağında isə nikel tellurla $Ni_{1.297}Te$ nanodənəcikləri əmələ gəlir. Bunun nəticəsində nümunə 1-in 320 K temperaturda keçiricilik $\sigma = 680 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ -ə qədər azalır, Seebek

əmsalı $\alpha = 320$, $\mu\text{K} / \text{K}$ -ə qədər artır.

Nanodənəciklərin zəif əlaqəli $\text{Te}^{(1)}$ - $\text{Te}^{(1)}$ təbəqələri arasında, kristalın parçalanma müstəviləri istiqamətində yerləşməsi səbəbindən təbəqələrin şuntlanması baş verir və bu da elektrik keçiriciliyinin azalmasına səbəb olur.

Kristalda aşqarın konsentrasiyasının artması ilə şəkil 3-dən göründüyü kimi, akseptorların (N_a) və deşiklərin (N_d) - cərəyan daşıyıcılarının yüüklüyü azalır.

Mott [8, 11] - də göstərmişdir ki, yarımkəçiricidə elektronların və dəliklərin yüksək konsentrasiyası və onların qarşılıqlı təsiri nəticəsində metal damcıları əmələ gələ bilər. İstilik sahələrinin təsirindən aşqarın diffuziyası, cərəyan keçiriliyinin, təbəqələrin şuntlanmasına gətirir, bu da ümumi keçiriliyinin azalmasına səbəb olur.

2 - ci nümunədə nikel aşqarının 0.383 kütlə %, konsentrasiyasında $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ nano naqillərin əmələ gəlməsi başlanır, keçiricilik artır. Optimal parametrlər 2-ci nümunədə əldə olunur. Burada 320 K temperaturda keçiricilik $\sigma=1200 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, $\alpha = 310$, $\mu\text{K} / \text{K}$ -ə bərabərdir.

3 - cü nümunədə nikel aşqarının 0,688 kütlə % konsentrasiyasında $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ tərkibli 600 nm -ə qədər ölçülü koalissensiyalar əmələ gətirir, keçiricilik artaraq 4-cü nümunələr ilə 210K dərəcədə keçiriciliyi bərabərləşir, 320 K temperaturda keçiricilik $\sigma=1300 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ -ə qədər artır, Seebek əmsalı $\alpha = 300$, $\mu\text{K} / \text{K}$ -ə qədər azalır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ tərkibli yarımkəçirici termoelektrik bərk məhlulun akseptorlarının konsentrasiyalarını kompensasiyası etmək yolu ilə elektrik keçiriciliyinin (σ)-, termoelektrik əmsalının (α) və gücün ($\alpha^2\sigma$) yüksək qiymətlərini nikel donoru ilə aşqarlaqlamaqla əldə etmək olar.

2-ci nümunədə yükdaşıyıcıların yüksək yüüklüyünü saxlamaqla nümunələrdə optimal keçiricilik $\sigma = 1200 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, həmçinin yüksək termoelektrik əmsalı $\alpha = 300 \mu\text{K} / \text{K}$ əldə edilmişdir. Nümunələrdə nikel konsentrasiyasının artması ilə α - termoelektrik əmsalının qiyməti artır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ kristalı aşağı temperaturlu termogenerator elementidir, işləmə temperatur oblastı 320-600K-dir.

Məlumdur [6] ki, istilik keçiriciliyinin elektron komponenti

$$\lambda_e = L\sigma T \quad (2)$$

düsturundan hesablaşmaq olar [6], [12].

Burada, $L = A(k_0/e)^2$ ilə ifadə olur.

Bismut tellurid kristalında A əmsalı elastik səpilmə mexanizmi üçün ($r = -0,5$) termoelektrik əsəlliliyindən müəyyən edilir. İstilik keçiriciliyinin elektron komponenti λ_e keçiriciliyə σ mütənəşib olaraq dəyişir. Qrafikdə 620-640K stabilləşmə oblastında fonon və elektron istilik keçirmə əmsalları bərabərləşir. Bi_2Te_3 kristalının 620-640K temperaturda ümumi istilik keçiriciliyi $\lambda_{i//} = 21 \cdot 10^{-3} \text{ Vt/sm} \cdot \text{K}$.

Məlumdur ki, daşıyıcıların səpilməsi struktur defektləri, aşqar atomları və ionların, həmçinin kristal qəfəsin istilik rəqslərinin qarşılıqlı təsirindən baş verir.

Aşağı temperaturlardan 80K qədər sərbəst yük daşıyıcıların yüüklüyü artır. Burada, temperatur artdıqca daşıyıcının istilik sürəti artır və ionun Kulon sahəsində daha az qalaraq, hərəkət trayektoriyasını artırır, yəni daha az səpilmə və daha yüksək yüüklük əldə edir.

Keçiricilik 80K-320K temperatur oblastında azalır, kristal qəfəsin istilik rəqslərinin intensivliyi və daşıyıcıların rəqslərdən səpilməsi artır, bu da yüüklüyün və istilik keçiricilik əmsalı - λ -nin azalmasına səbəb olur. Termoelektriklərdə istilik keçiricilik əmsalı - λ -nin azalması səmərəliliyinin artmasına (1) səbəb olduğunu nəzərə alsaq, interkalasiya üsulu ilə aşqarlanmış nümunələri almaq mümkündür ki, bu da istilik keçiriciliyinin elektron komponenti $-\lambda_e$ ilə idarə edilməsini mümkün edir.

İnterkalasiya metodu ilə $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nümunəsinin nikelə aşqarlanması optimal konsentrasiyaya malik yüksək keyfiyyətli n- tipli keçirici termoelement əldə etməyə imkan verir.

NƏTİCƏLƏR

Nikel ionları ilə interkalasiya olunmuş $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ təbəqələrində Ni-Se-Te zəncirləri və Vandaer Vaals boşluqlarında $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ dənəcikləri əmələ gəldiyindən, elektrik keçiriciliyi əhəmiyyətli dərəcədə azalması baş verir, bu təbəqələrin şuntlanması ilə əlaqələndirilir. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nümunəsi n- tipli keçiriciliyini saxlayır.

Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ kristalında nikelin 0.383 kütlə %, nisbətində yük daşıyıcılarının yüksək yüüklüyündə ən optimal konsentrasiyadır, 320K otaq temperaturunda keçiriciliyin $\sigma = 1200 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, həmçinin Seebek termoelektrik əmsalını $\alpha=300 \mu\text{K} / \text{K}$ qiyməti ətrafında idarə etməyə imkan verir.

- [1] C. Gayner, K.K. Kar Prog. Mat. Science 83, 330, 2016.
- [2] M.V. Дорохин Термoelektricheskie преобразователи энергии на основе сильнолегированных полупроводников GeSi и соединений MnSi. XIV-ая Российская конференция по физике полупроводников Новосибирск, 9-13 сентября 2019.
- [3] M.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев ФТП. Т.32. №5, pp. 513-518, 1998.
- [4] И.В. Силкин Электронная структура многокомпонентных тетрадимитоподобных

- топологических изоляторов. Диссертация, введение, РФ с.140, 2014.
- [5] M.K Бахадырханов., Б.А.Абдурахманов, Э.Б.Саитов. Исследование вольт-амперной характеристики микроструктуры кластер атомов никеля - кремний Международная конференция, посвященная 70-летию Физико-технического Института с. 197-108, 1991.
- [6] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов Полупроводниковые термоелектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, с. 80; 84, 320; 128, 1972.

- [7] *М.М. Тагиев* Электрические и тепловые свойства композиционных материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ модифицированных ZrO_2 Sumqayıt Dövlət Universiteti, Elmi konfrans s.112-114, 2018.
- [8] *Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М., 472. 1974.
- [9] *Н.М. Абдуллаев.* Структура, электрические и оптические свойства пленок твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ <Tb,Cl>. Диссертация, с. 150, Баку 2014.
- [10] *Д. W. Ильин* : File ru.svg. Electron and Hole Mobility in Si. 19.01.2018.
- [11] *N.F. Mott.* Phil.Mag., v. 32, №1, p. 159, 1975.
- [12] *H. Gind, S. Lidin, U. Hausserman.* Structure and bonding properties of $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ stacks by first-principles density functional theory.Phys. Rev. B. 72, pp. 184101-184109, 2005.

N.M. Abdullaev, S.R. Azimova

INTERCALATION LAYERED CRYSTAL $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ WITH NIKEL

Addition of a sample of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ with nickel by the method of intercalation forms Ni-Se-Te chains in the layers of the compound and $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ particles in Van-der Waals cavities. By shunting the layers at the optimal concentration of Ni^{+2} ions, the electrical conductivity in the scope of 680-1200 $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$, as well as Seebeck thermo e.h.q. allows you to control the value of the coefficient around $\alpha = 300 \mu\text{kV}/\text{K}$.

Н.М. Абдуллаев, С.Р. Азимова

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ НИКЕЛЕМ СЛОИСТОГО КРИСТАЛЛА $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

Интеркаляция кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ примесью никеля образует цепочки Ni-Se-Te в слоях соединения и зерна $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ в Ван-дер Ваальсовых полостях. Путем шунтирования слоев при оптимальной концентрации ионов Ni^{+2} электропроводность в интервале 680-1200 $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$, это позволяет контролировать значение коэффициента термо э.д.с. Зейбека в области $\alpha = 300 \text{ мкВ/К}$.