

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ (0001) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} <\text{Ag}>$ И $\text{Bi}_2\text{Te}_3 <\text{Ni}>$

© 2009 Ф. К. Алескеров<sup>1</sup>, С. Ш. Кахраманов<sup>1</sup>, М. М. Асадов<sup>2</sup>, К. Ш. Кахраманов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-производственное объединение «Селен» Национальной АН Азербайджана

<sup>2</sup> Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида 29, AZ 1143 Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию 15.09.2009 г.

**Аннотация.** С учетом данных атомно-силовой микроскопии и рентгенографического анализа установлено, что в процессе роста кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} <0.1 \text{ масс. \% Ag}>$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 <0.01 \text{ масс. \% Ni}>$  в результате диффузии примесей вдоль поверхности (0001) кристалла между слоями теллуридных квинтетов  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  происходит образование нанокристаллов.

**Ключевые слова:** Слоистые кристаллы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированные нанокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ —примесь (металл).

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря широкому диапазону термоэлектрических свойств и электропроводности, которые обеспечиваются дефектностью структуры кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в настоящее время они применяются в качестве активных термоэлектрических материалов. Возрастание интереса к исследованиям наноструктурированных материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1] обусловлено особенностями их фазового и структурного состояния, а также практически важными физико-химическими свойствами, которые не свойственны макроскопическим объектам. Поэтому получение новых наноматериалов на основе легированных монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и исследование их свойств является актуальной задачей. Процессы образования наноразмерных структур на Ван-дер-Ваальсовых поверхностях слоистых кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ —металл [2, 3] до настоящего времени подробно не изучены. В полупроводниковых кристаллах на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  характеры связи между атомами в одном слое и между слоями различны. Связи между теллуридными квинтетами  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  осуществляются силами типа Ван-дер-Ваальса, внутри квинтетов  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  преобладают ионно-ковалентные силы. Основными причинами, приводящими к скалыванию слоистых кристаллов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при механических нагрузках, являются слабость межслоевых связей. Сформированные в межслоевом пространстве теллуридных квинтетов  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  кристаллов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  наночастицы имеют

признаки фрактальности. В связи с формированием наноструктур в кристаллах, фрактальные наноструктуры больших размеров могут представлять собой практический интерес и влиять на полупроводниковые свойства кристаллов.

Ниже приведены результаты изучения процесса формирования «ансамбля» нанофракталов в кристаллических образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} <0.1 \text{ масс. \% Ag}>$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 <0.01 \text{ масс. \% Ni}>$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез поликристаллов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  проводили в две стадии в вакуумированных кварцевых ампулах. Компоненты, взятые в стехиометрическом количестве, нагревали со скоростью 10 К/мин до температуры 870 К и выдерживали в течение 2 ч. Затем производили медленное охлаждение полученных образцов до комнатной температуры. Монокристаллы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  выращивали методом направленной кристаллизации в графитизированных кварцевых ампулах при температуре 1000 К с градиентом температуры ~200 К/см; скорость перемещения зоны кристаллизации составляла 1,2 см/ч [3]. Приготовление поверхности образцов осуществлялось путем скола кристаллов по плоскости (0001) на воздухе непосредственно перед исследованием. Изучение поверхностей образцов проводилось рентгенографическим методом и на сканирующем атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки NC-AFM. Рентгенографический анализ образцов осуществляли на установке Philips Panalytical XRD

в режиме общей дифракции в диапазоне углов  $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружен экспериментальный факт, характеризующийся перпендикулярным ростом наночастиц на плоскости (0001) кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle \text{Ni} \rangle$ . Результаты АСМ исследования рельефа поверхности (0001) образцов в трехмерном масштабе (3D) представлены на рис. 1 и 2.

Из анализа АСМ-изображений следует что, поверхность (0001) образцов состоит из двух сортов нанофракталов. Эти нанофрагменты состоят из халькогенидов серебра и из серебряных частиц. Размеры нанофракталов колеблются в пределах 138—69 нм. Межслоевые примесные поверхности между  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle \text{Ni} \rangle$  [4] подобны поверхностям, полученным в системе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -примесь (металл) [3].

Фрактальная структура этих кристаллов проявляется в свойствах распределения примесных слоев между теллуридными квинтетами.

Рентгеновские снимки свидетельствуют о том, что на поверхности (0001) кристалла на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеются следы разных нанофрагментов. Для примера на рис. 3 представлен рентгendifрактометрический снимок поверхности (0001) кристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$ .

Анализ интенсивности линий дифрактограмм образцов показал, что кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle \text{Ni} \rangle$ , как и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , кристаллизуются в дефектной ромбоэдрической структуре с пр. гр.  $R\bar{3}m$ . В такой структуре элементарная ячейка в

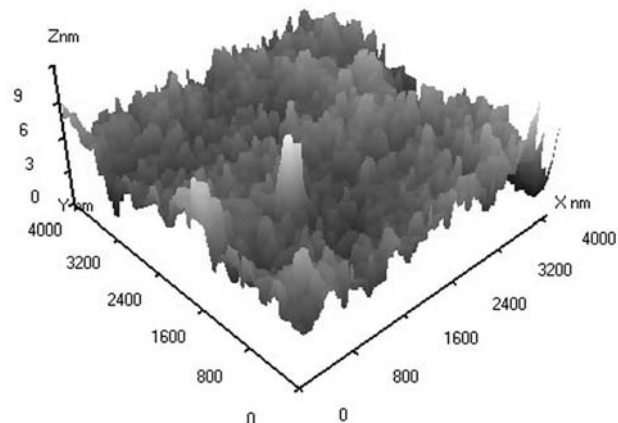


Рис 1. АСМ-изображение поверхности (0001) кристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle 0.1 \text{ масс. \% Ag} \rangle$ .

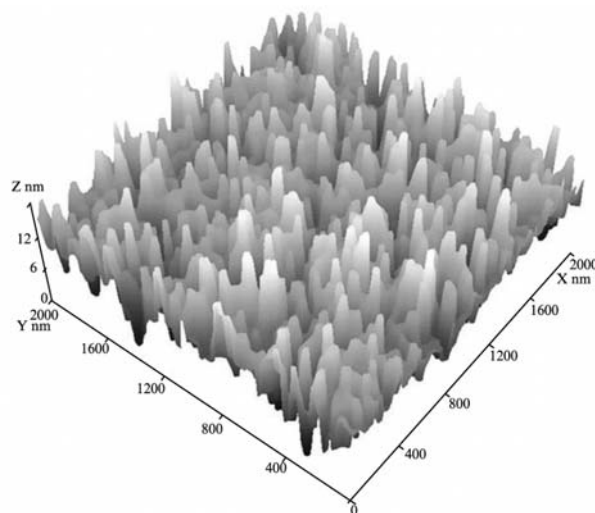


Рис 2. АСМ-изображение поверхности (0001) кристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle 0.01 \text{ масс. \% Ni} \rangle$ .

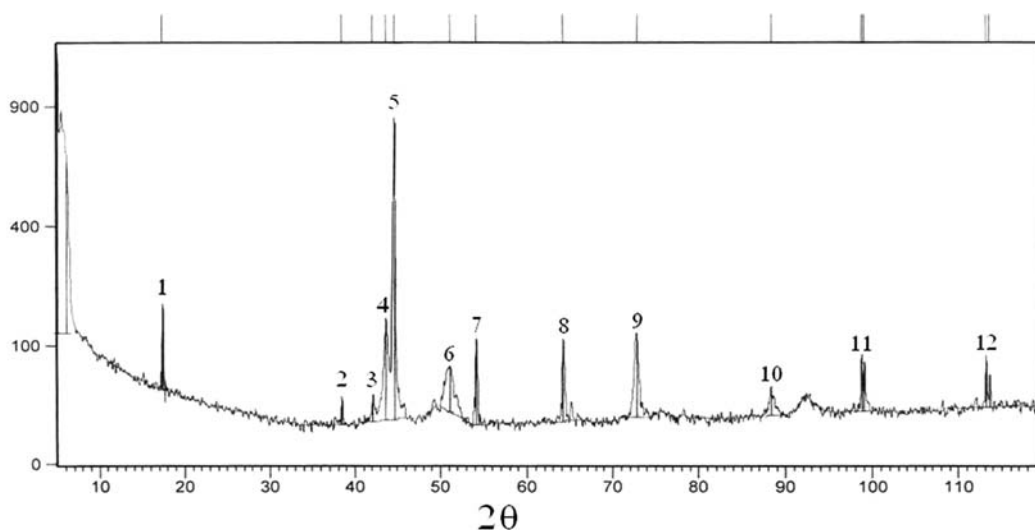


Рис 3. Рентгendifрактометрический снимок поверхности (0001) кристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04} \langle \text{Ag} \rangle$ . 1 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; 2 —  $\text{Ag}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ;  $\text{BiTe}$ ; 3 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ; 4 —  $\text{Ag}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ;  $\text{BiTe}$ ; 5 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ; 6 —  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ; 7 —  $\text{Ag}$ ; 8 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{BiTe}$ ; 9 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ; 10 —  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ;  $\text{BiTe}$ ; 11 —  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ;  $\text{BiTe}$ .

гексагональной упаковке состоит из трех  $\text{Te}^{(1)}\text{—Bi—Te}^{(2)}\text{—Bi—Te}^{(1)}$  пятислойных групп [1]. Плоскости, упакованные атомами одного сорта, параллельны плоскости скола (0001) монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

На поверхностях плоскостей (0001) кристаллов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при их изучении можно заметить присутствие образующихся нанослоев и следы островков на них разных размеров. Образование нанослоев в кристаллах на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  можно связать со стеканием диффундируемых примесных атомов (серебро) из теллуридных квинтетов  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  в межслоях. Из анализа опытных данных следует, что периоды стеканий примесных атомов в кристаллах на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  происходят поэтапно: на первом этапе число перешедших атомов мало и они занимают малую долю поверхности межслоя. Т.е. примесные атомы концентрируются в малом количестве. Со временем их концентрация достигает насыщения и объединяясь в наночастицы они образуют nanoостровки. Процесс сопровождается образованием сплошных слоев, на которых скапливаются укрупненные островки. Общее количество островков существенно уменьшается вследствие дискретного диффузионного смещения примесных атомов на короткие дистанции, которое приводит к тому, что островки сливаются в один сплошной большой островок.

В результате роста размеров частиц между слоями  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04}$  <Ag> и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  <Ni> образуются фрактальные структуры, заполнение которых приводит к формированию фрактальных поверхностей на базисной плоскости (0001).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в процессе роста кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.04}$  <0.1 масс. % Ag> и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  <0.01 масс. % Ni> в вдоль поверхности (0001) кристалла на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  между слоями теллуридных квинтетов  $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$  происходит образование нанокристаллов Ag и Ni, соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Наука, 1972. С.110.
2. Aleskerov F.K., Kahramanov K.Sh., Asadov M.M. // Abstracts The Sixth Inter. Conf. on Inorganic Materials. Dresden, Germany. 28—30 Sept. 2008. P. 3—25.
3. Алескеров Ф.К., Кахраманов К.Ш., Асадов М.М., Кахраманов С.К., Рамазанов М.А. // Аз. хим. журнал. 2008. № 1. С. 69—75.
4. Алескеров Ф.К., Кахраманов С.Ш., Асадов М.М. // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (Индустрия наносистем и материалы): 7 Всерос. конф.-школа, Воронеж, 28 сент. — 2 окт. 2009 г.: материалы конф. Воронеж, 2009. С. 11—14.

Асадов Мирсалим Миралам оглы — зав. сектором Института химических проблем НАН Azerbaijan; AZ 1143 Баку пр. Г.Джавида 29, ИХП НАНА; e-mail: mirasadov@gmail.com, тел: (+994) 12-510-0413

Алескеров Фаик Кязимович — директор Научно-производственного объединения «Селен» Национальной АН Azerbaijan

Кахраманов Самир Шамилович — ст. науч. сотр. Научно-производственного объединения «Селен» Национальной АН Azerbaijan

Кахраманов Камиль Шамилович — зам. директора Научно-производственного объединения «Селен» Национальной АН Azerbaijan

Asadov Mirsalim M. — managing sector, Institute of chemical problems NAS Azerbaijan; e-mail: mirasadov@gmail.com; tel: (+994) 12-510-0413

Aleskerov Faik K. — Director of Research and production association “Selen” NAS Azerbaijan

Kahramanov Samir Sh. — Scientific worker of Research and production association “Selen” NAS Azerbaijan

Kahramanov Kamil Sh. — Deputy Director of Research and production association “Selen” NAS Azerbaijan