

УДК 546.87/86”24:54-165

**МЕЖСЛОЕВЫЕ НАНОФРАГМЕНТЫ В СОЕДИНЕНИЯХ  $A_2^V B_3^{VI}$**

К. т. н. А. П. Алиева<sup>1</sup>, к. ф.-м. н. С. Ш. Кахраманов<sup>2</sup>,  
д. т. н. Ф. К. Алескеров<sup>2</sup>, к. ф.-м. н. Э. М. Магерамов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский технический университет, <sup>2</sup>НПО «Селен» НАН АР,

<sup>3</sup>Бакинский государственный университет

Азербайджан, г. Баку

almaz46@mail.ru

*Установлено, что в кристаллах  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$  и их твердых растворах между слоями  $Te^{(I)}-Te^{(I)}$  в процессе самоорганизации формируются наноструктуры и нанонити. С уменьшением размеров наночастиц композитных нанослоев термоэдс кристаллов растет, а электропроводность уменьшается, за счет туннелирования электронов между наноструктурами ZT достигает примерно 1,08. Механизм самоорганизации наноструктур и нанонитей, формирующих нанослои в соединениях  $A_2^V B_3^{VI}$  и их твердых растворах, идентичен.*

*Ключевые слова: наноструктуры, нанонити, морфология, диффузия, наноконтейнер, нанореактор, нанослои, самоорганизация, агрегация.*

Объемные наноструктурированные материалы и нанокомпозиты на основе соединений  $A_2^V B_3^{VI}$  считаются сегодня одними из перспективных материалов для термоэлектрических преобразователей [1, 2]. Для их изготовления с воспроизводимыми и улучшенными свойствами требуется особая технология. Так, в [2] проведен расчет и оценка кинетических коэффициентов наноструктурированного материала в предположении, что основную роль в переносе зарядов играет туннелирование электронов между наночастицами. Оценки для  $Bi_2Te_3$  показали, что термоэдс ( $\alpha$ ) при этом может быть высокой, а электропроводность ( $\sigma$ ) низкой.

Привлекательным в этом отношении также является получение наноструктурных порошков химическим методом. Такие исследования, в которых изучен наноструктурный материал на основе  $Bi_2Te_3$ , полученный методом сольвотермального синтеза с микроволновым нагревом и горячего изостатического прессования, представлены в [3].

Другой метод основан на получении нанобъектов малых размеров в межслоевом пространстве  $Te^{(I)}-Te^{(I)}$ , играющим для них роль нанореакторов и наноконтейнеров.

Анализ показал, что в таких структурах термоэлектрическая добротность Z может превышать Z исходного материала за счет уменьшения фоновой компоненты теплопроводности и небольшого увеличения  $\alpha$ .

При выполнении настоящей части работы была поставлена цель создания между слоями в композите  $A_2^V B_3^{VI}$  «примесь» нанобъектов, состоящих из полупроводниковых и металлических частиц.

Исследования проводили посредством атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе марки Solver Next и рентгенодифрактометре фирмы Philips Panalytical X'Pert Pro XRD.

На рис. 1 видно, как в результате диффузионных процессов происходит сближение атомов Te, Sb, Bi, образование контактов между ними и их дальнейшая агрегация с образованием полупроводниковых нанослоев. На полученных АСМ-изображениях видны пластинчатые скопления нанослоев из полупроводниковых структур  $Bi_2Te_3$ .

На вставке к рис. 1, а (снизу) выделены отдельные пластины очень малой ширины (3—4 нм) и длины (15—20 нм). На рис. 1, б показана морфология порошка  $Bi_2Te_3$ , исследованная в [3]: порошок состоит из агломератов частиц размерами 200 нм. Изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), показывают типичную морфологию нанокристаллов порошка  $Bi_2Te_3$  [3], содержащих наночастицы среднего размера 30 нм.

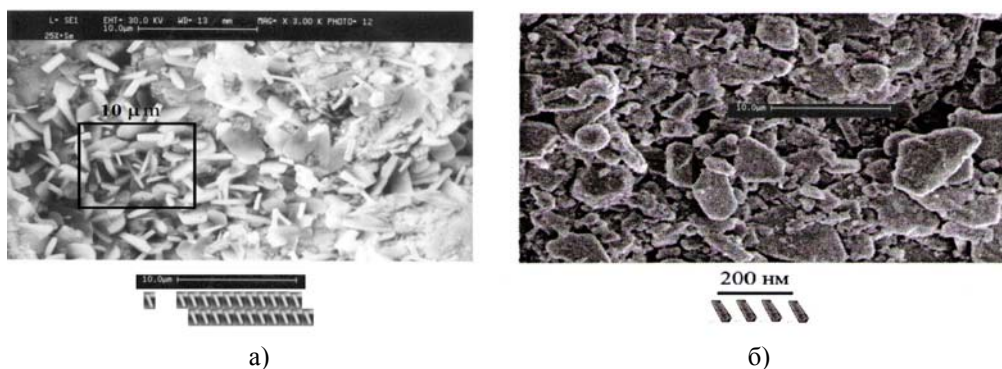


Рис. 1. Морфология наноструктурированного порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а) и поверхности прессованного нанокристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученного методом сольвотермального синтеза с микроволновым нагревом [3] (б)

Сравнение показало, что размеры межслоевых пластин одного порядка с размерами нанокристаллов порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученных в [3].

Из рентгенодифракционных измерений определен состав нанодоменов в соединениях  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Все рассмотренные варианты структур и более сложные могут быть получены различными методами, в том числе самоорганизацией примесей в пространстве  $\text{Te}^{(I)} - \text{Te}^{(II)}$  в структурах  $A_2^V B_3^{VI}$  (например, нанодомены размерами менее 5 нм, показанные на рис. 2). Был рассмотрен вариант структуры, состоящей из наночастиц, с различными порогами протекания зарядов и их поверхностной плотностью распределения более  $1,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

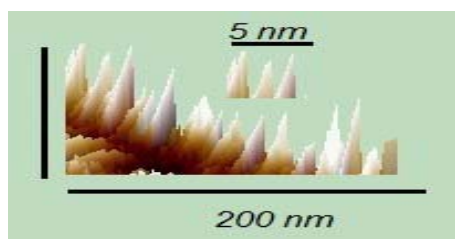


Рис. 2. Межслоевые нанодомены в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  размерами у основания порядка 2—3 нм

Одномерная нанонить может быть разделена на элементарные нанонити, подобно тому, как это показано на рис. 3. В таких образцах получается очень высокая, неоптимальная концентрация носителей (более  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

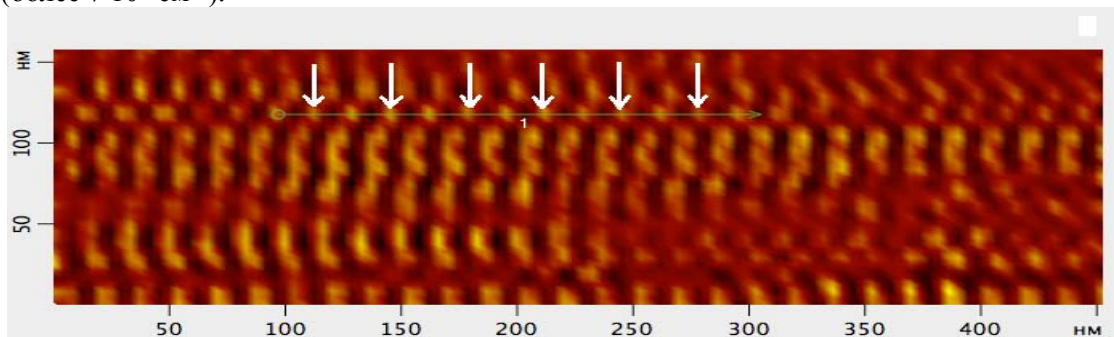


Рис. 3. Морфология нитевидных межслоевых нанодоменов в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Такие нанонити, согласно [1], формируются из отдельных малых нанодоменов при высокотемпературном отжиге (при  $T = 700 \text{ K}$ ).

В настоящей работе были получены межслоевые наноструктуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ , состоящие из наностроек, между которыми возможен туннельный переход электронов (см. рис. 4).

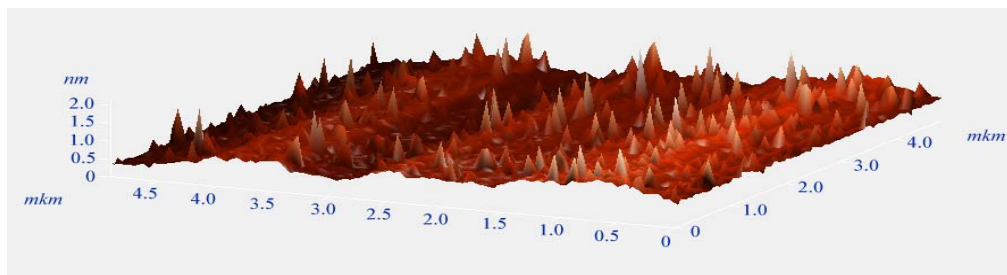


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(96 \text{ мол.}\%) + \text{Bi}_2\text{Se}_3(4 \text{ мол.}\%)$

Увеличение добротности в таком материале обусловлено увеличением эффективной площади контакта за счет туннелирования электронов через зазоры в областях, прилегающих к наностройкам (см. рис. 2) и ограничением фоновой теплопроводности между ними и слоями соответственно. Как видно из рис. 4, наностройки имеют размеры от 1 до 2 нм, и это сказывается на энергетических параметрах:  $\alpha = 230 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$ ,  $\sigma = 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , теплопроводность  $k = 14,3 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  и  $Z = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ .

В системе твердых растворов ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) наибольшее значение произведения  $ZT \approx 1,1$  имеет состав  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}$  с избыточным содержанием 3 ат.% теллура. Избыток Те не растворяется полностью в материале, а проникает между квинтетами, образуя нанобъекты.

В системе  $n\text{-}(96 \text{ мол.}\% \text{ Bi}_2\text{Te}_3 + 4 \text{ мол.}\% \text{ Bi}_2\text{Se}_3) < \text{CdCl}_2, \text{Cu}, \text{CdVg}_3 >$ , являющейся наиболее эффективной при  $T = 300 \text{ К}$ , также наблюдается внедрение в межслоевое пространство сверхстехиометрических компонент.

В твердых растворах соединений  $A_2^V B_3^{VI}$ , к которым относятся исследованные  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , формируются аналогичные межслоевые нанобъекты: наностройки и формирующиеся из них нанонити. Во всех исследованных системах с уменьшением размеров наностроек от 200 до 2 нм, значение  $\alpha$  растет до  $260 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$ ,  $\sigma$  уменьшается до  $700 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а теплопроводность  $k$  — до  $14 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Алиева А.П., Алескеров Ф.К., Кахраманов С.Ш. и др. Механизм формирования межслоевых квантовых нитей в легированном цинком  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2012.— № 3.— С. 46—48.
2. Булат Л.П., Пшеная-Северин Д.А. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов // Физика твердого тела.— 2010.— Т. 52, вып. 3.— С. 452—458.
3. Марадудина О.Н., Любушкин Р.А., Лойковский В., Иванов О.Н. Получение нанокристаллического  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  методом сольвотермального синтеза с микроволновым нагревом и горячего изостатического прессования // Термоэлектричество.— 2012.— № 3.— С. 18—23.

A. P. Alieva, S. Sh. Kahramanov, F. K. Aleskerov, E. M. Mageramov  
**Interlayer nanofragments in  $A_2^V B_3^{VI}$ -compounds.**

It has been established, that in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystals and their solid solutions between  $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$  layers the nanoislands and nanowires are self-generated. With the reduction of the size of nanoparticles of composite nanolayers, the thermal electromotive force of the crystals grows and the electrical conductivity decreases, due to tunneling of electrons between the nanoislands  $ZT$  reaches about 1,08. The mechanism of self-organization of nanoislands and nanowires that form nanolayers  $A_2^V B_3^{VI}$  in compounds and their solid solutions is identical.

Keywords: *nanoislands, nanowires, morphology, diffusion, nanocontainer, nanoreactor, nanolayers, self-organization, aggregation.*