

К. т. н. А. П. АЛИЕВА¹, д. т. н. Ф. К. АЛЕСКЕРОВ², к. ф.-м. н. С. Ш. КАХРАМАНОВ²,
С. А. НАСИБОВА¹, Е. Д. МОРОЙДОР³, М. ПИШКИН³

¹Азербайджанский технический университет, ²НПО «Селен» НАН АР, г. Баку, Азербайджан;

³Стамбульский технический университет «Йылдыз», Турция

E-mail: almaz46@mail.ru

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЖСЛОЕВЫХ КВАНТОВЫХ НИТЕЙ В ЛЕГИРОВАННОМ ЦИНКОМ Bi_2Te_3

Изучен процесс формирования нанонитей на поверхности (0001) Bi_2Te_3 . Установлено, что в плоскости $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ происходит процесс миграции атомов, перемещение и коагуляция кластеров на основе атомов Zn. В результате диффузионно-ограниченной агрегации формируются структуры с квантовыми точками, из которых самоорганизуются нанонити. Такие поверхностные структуры определяют свойства разрабатываемых топологических изоляторов на основе соединений $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ и увеличивают термоэлектрическую эффективность композита.

Ключевые слова: квантовые точки и нити, миграция атомов, морфология, топологический изолятор, кластеры, диффузия, агрегация.

Слоистые кристаллы $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ известны как материалы, широко используемые в термоэлектричестве. Обнаруженные в них топологически защищенные состояния выделены в новый вид конденсированного состояния вещества — топологический изолятор, что превратило их в интенсивно исследуемые объекты. Перспектива использования спинового состояния электронов в приповерхностной области этих материалов в качестве носителя единицы информации может стать более доступной при использовании в технологии эффектов самоорганизации наноструктур. Процессы структурной перестройки, протекающие на поверхности кристаллов, играют особую роль при получении систем пониженной размерности, таких как квантовые точки и нити. Примеси определенного вида, не воздействуя радикальным образом на химическую и электронную структуру слоев, выбрасываются в межслоевое пространство, где образуют наноструктуры различной размерности и формы: двумерные — плоскости, одномерные — нити или нульмерные — квантовые точки, которые можно использовать для управления межслоевым расстоянием. Перенос заряда по нитям, плоскостям и туннелирование заряда через квантовые точки соответствуют теории движения жидкости Латтинжера [1, 2], как и краевые состояния квантового спинового эффекта Холла, индуцированные двумерными электронными состояниями, образующимися при раздвижении слоев. Транспорт заряда в объеме слоев имеет характер движения жидкости Ферми. Ранее в [3–6] сообщалось о формировании таких межслоевых наноструктур, как двумерные примесные слои, образующие сверхрешетки и одномерные каналы протекания заряда, и о влиянии их на кинетические параметры. Выстраивание примесных кластеров в массив квантовых точек на поверхности (0001) кристалла яв-

ляется интересным с точки зрения управления свойствами материала.

Целью настоящей работы было изучение процессов формирования межслоевых нанонитей при выстраивании кластеров в плоскости $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ на поверхности (0001) слоистого кристалла Bi_2Te_3 , легированного Zn. Исследования проводили посредством атомно-силовой микроскопии (АСМ) (на сканирующем зондовом микроскопе марки Солвер НЕКСТ) и рентгенодифрактометрии (на дифрактометре фирмы Philips Panalytical X'Pert Pro XRD).

При проведении исследований изучались следующие вопросы:

- выявление взаимодействия примесей и образования отдельных межслоевых соединений;
- вероятность встраивания агрегированных атомов в разные точки плоскости $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$;
- выявление механизмов роста наночастиц, закономерностей динамики изменения размеров нанобъектов и их распределения при анализе профилограмм;
- выявление самоорганизованных структур, подобных квантовым точкам и нитям.

Установлено, что диффузионные процессы приводят к сближению отдельных малых наночастиц и образованию контактов между ними. Могут взаимодействовать два, три и более нанобразований (квантовых точек). В плоскости $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ Bi_2Te_3 формируются нанобъекты различной геометрии, такие как неупорядоченные слоистые структуры и наноступени, упорядоченные наноступени и наноступени малых размеров, подобные квантовым точкам, а также упорядоченные линейные фигуры, подобные квантовым нитям. На полученных АСМ-изображениях видны островковые скопления примесей (рис. 1).

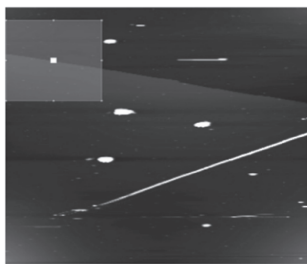


Рис. 1. АСМ-изображение коагулированных наноструктур $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Zn}\rangle$

Поскольку цинк относится к примесям, обладающим малым ионным радиусом, при легировании его атомы легко диффундируют в межслоевое пространство халькогенидов висмута и сурьмы. Это подтверждают приведенные АСМ-фотографии цепочки отдельных наноструктур (рис. 1) и квантовых точек (КТ), сформировавшихся нанонити.

Миграция и взаимодействие кластеров приводит к образованию квантовых нитей в рамках процесса роста «снизу-вверх». Основной причиной, вызывающей образование напряженных островков на поверхности, является релаксация упругих напряжений на краях слоев и взаимодействие островков посредством напряжений, создаваемых ими в кристалле. Форма КТ может значительно изменяться в процессе зародивания или постростового отжига. На рис. 1 виден конечный результат динамики формирования больших островков из малых и сформированных из КТ линейных образований, которые можно назвать квантовыми нитями. Одна из квантовых нитей сформирована из кластеров высотой до 80 нм и размером у основания порядка 90 нм (рис. 2).

В результате диффузионных процессов в межслоях кристалла $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$ формируются нанобъекты различных форм и размеров. При внедрении легкодиффундирующих примесей Cu, Ni, Fe, Zn, Ag, Se происходит двумерный рост, для примесей Sb, In характерен механизм формирования трехмерных нанобъектов. Качественное и визуальное описание морфологических осо-

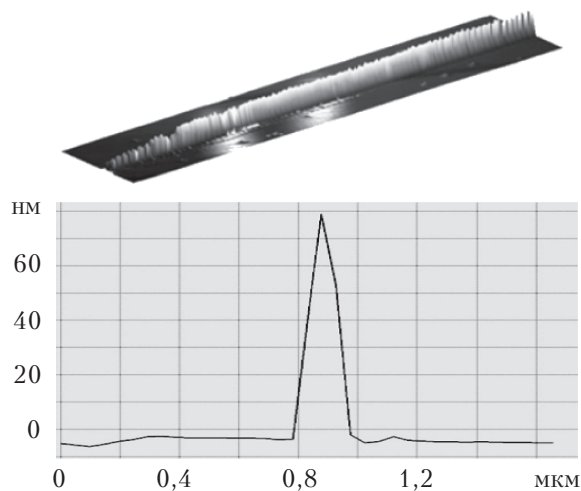


Рис. 2. Изображение нанонити и профилограмма одного из ее поперечных сечений

бенностей самоорганизованных наноразмерных структур выявило степень их упорядоченности. Динамика формирования нанотрассов такова, что первоначально возникают наноструктуры, подобные КТ. В дальнейшем в процессе эволюции островки могут соединяться, образуя перемычки, сохраняя при этом свою форму и высоту, или могут формироваться новые объемные структуры сложной формы. Во всех случаях в качестве характеристического выступает не линейный размер нитей, а размер структурного элемента — подобия квантовой точки, не зависящий от вида примесей.

В процессе самоорганизации в плоскости $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ формируется упорядоченный массив наноструктур (квантовых точек). Агрегация частиц приводит к уменьшению плотности распределения КТ и к возникновению нанобъектов больших размеров. Электронно-микроскопические снимки показали, что нанобъекты формируются из наноструктур в процессе диффузии при температурах выше 500 К. Внедряясь главным образом в межслоевое пространство, примеси создают объемные периодические сверхструктуры, состоящие из массивов квантовых точек между слоями теллуридных квантовых точек, которые вследствие этого раздвигаются. Усиление анизотропии при самоорганизации КТ приводит к увеличению роли «изгибных» колебаний в упругих колебаниях кристалла, определяющих его тепловые свойства. О роли этой специфической ветви колебаний кристалла, называемых акустическими, и их поведении в слоистых кристаллах согласно теории Лифшица [7] сообщалось в [8]. Изгибная ветвь соответствует колебаниям, распространяющимся в плоскости слоев со смещениями атомов в направлении, перпендикулярном слоям, и дает основной вклад в теплоперенос. Характер температурной зависимости теплоемкости слоистых кристаллов различен в разных диапазонах температуры. Чем больше анизотропия кристалла, тем значительнее роль изгибной ветви в «мембранном» эффекте (росте частоты изгибных колебаний при растяжении слоев), приводящем к отрицательному тепловому расширению в плоскости слоев. Наблюдаемые в настоящих исследованиях аномалии кинетических параметров происходили в области линейного температурного роста теплоемкости кристалла, где доминирует вклад изгибных колебаний. Рассеяние этой фононной ветви у основания КТ, которые химически связаны с теллуридными квантовыми точками, приводит к термализации уровней КТ с последующим туннелированием заряда. Эта область, в которой теплоемкость пропорциональна квадрату температуры T^2 , а коэффициент теплопроводности пропорционален T^{2+x} (где x может определяться процессами туннелирования, т. е. размерами и плотностью скопления КТ), отмечается как область тепловой аномалии. Отметим, что спад решеточной фононной составляющей теплопроводности в этой области может несколько ком-

пенсироваться увеличением электронной составляющей теплопроводности, обусловленной туннельным током, который представляет собой жидкость Латтинжера. Термоэлектрическая эффективность исследуемых образцов выше, чем нелегированных, по-видимому, за счет снижения общей теплопроводности композита «квинтетные слои — нанонити» при увеличении роли рассеяния фононов колебания слоев на границах нанонитей. В этих процессах доминируют фононы, соответствующие изгибным колебаниям, имеющие квадратичный вид дисперсии. Агрегированные структуры, соединенные друг с другом непрерывной цепочкой кластеров, обеспечивают туннелирование заряда по проводящим каналам. Кластеры, формирующие нанонити, уширяют ван-дер-ваальсово пространство, не разрушая топологически защищенные состояния [9], смещают их во внутренний квинтет [10].

Экспериментальный выбор температурного режима отжига легированных кристаллов позволил получить межслоевые наноструктуры требуемой размерности и высотой до 80 нм. Установлено, что миграция и диффузионно-ограниченная агрегация атомов приводит к коагуляции одномерного ряда кластеров на основе атомов Zn, а релаксация упругих напряжений на дефектных центрах и взаимодействие кластеров — к формированию нанонитей. Такие поверхностные структуры определяют свойства разрабатываемых топологических изоляторов на основе соединений $A_2^V B_3^{VI}$ и увеличивают термоэлектрическую эффективность композита.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Fogler M. M., Malinin S. V., Nattermann T. Coulomb blockade and transport in a chain of one-dimensional quantum dots // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 97, N 9, P. 096601.
2. Kane C. L., Fisher M. P. A. Thermal Transport in a Luttinger Liquid // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 76, N 17. — P. 3192—3195.
3. Алескеров Ф. К., Кахраманов С. Ш., Кахраманов К. Ш. Межслоевые нанообразования в системе $Bi_2Te_3<Zn>$ // Сб. Термоэлектрики и их применения. — С-Пб., 2010. — С. 247—252. [Aleskerov F. K., Kakhramanov S. Sh., Kakhramanov K. Sh. // Sb. Termoelektriki i ikh primeneniya. S-Pb., 2010. S. 247]
4. Георгобiani А. Н., Пашаев А. М., Тагиев Б. Г., Алескеров Ф. К., Тагиев О. Б., Кахраманов К. Ш. Процесс роста и самоорганизации нанофрагментов на межслоевых поверхностях слоистых кристаллов $A_2^V B_3^{VI}$ // Неорган. материалы. — 2011. — Т. 47, № 12, С. 1447—1452. [Georgobiani A. N., Pashaev A. M., Tagiev B. G., Aleskerov F. K., Tagiev O. B., Kakhramanov K. Sh. // Neorgan. materialy. 2011. Vol. 47, N 12, P. 1447]
5. Алескеров Ф. К., Кахраманов К. Ш., Кахраманов С. Ш. Перколяционный эффект в кристаллах Bi_2Te_3 , легированных медью или никелем // Неорган. материалы. — 2012. — Т. 48, № 5, С. 536—541. [Aleskerov F. K., Kakhramanov K. Sh., Kakhramanov S. Sh. // Neorgan. materialy. 2012. Vol. 48, N 5, P. 536]
6. Алескеров Ф. К., Кахраманов С. Ш., Дерун Е. М. и др. Некоторые особенности формирования нанообъектов в межслоевом пространстве кристаллов типа Bi_2Te_3 // Fizika, Azerbaijan. — 2007. — Т. XIII, № 4. — С. 41—45. [Aleskerov F. K., Kakhramanov S. Sh., Derun E. M. i dr. // Fizika, Azerbaijan. 2007. Vol. XIII, N 4. P. 41]
7. Лифшиц И. М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1952. — Т. 22, вып. 4. — С. 475—486. [Lifshits I. M. O teplovykh svoystvakh tsepykh i sloistykh struktur pri nizkikh temperaturakh // Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki. 1952. Vol. 22. Iss. 4. P. 475]
8. Абдуллаев Н. А., Сулейманов Р. А., Алджанов М. А., Алиева Л. Н. О роли изгибных колебаний в процессах теплопереноса в слоистых кристаллах // Физика твердого тела. — 2002. — Т. 44, № 10. — С. 1775—1779. [Abdullaev N. A., Suleimanov R. A., Aldzhanov M. A., Alieva L. N. // Fizika tverdogo tela. 2002. Vol. 4, N 10. S. 1775]
9. Kundu A., Zazunov A., Yeyati A. L. et al. Energy spectrum and broken spin-surface locking in topological insulator quantum dots // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 83, N 12. — P. 125429.
10. Меньшикова Т. В., Еремеев С. В., Чулков Е. В. О происхождении состояний двумерного электронного газа на поверхности топологических изоляторов // Письма в ЖЭТФ. — 2011. — Т. 94, № 2. — С. 110—115. [Men'shikova T. V., Eremeev S. V., Chulkov E. V. // Pis'ma v ZhETF. 2011. Vol. 94, N 2. P. 110]

Дата поступления рукописи
в редакцию 31.01 2012 г.

Alieva A. P., Aleskerov F. K., Kakhramanov S. Sh., Nasibova S. A., Moroidor E. D., Pishkin M. **The mechanism of formation of the interlayer quantum wires in zinc-doped Bi_2Te_3 .**

Keywords: quantum dots, nanowires, migration of atoms, morphology, topological insulators, clusters, diffusion, aggregation.

Nanowires formation process on a (0001) surface of Bi_2Te_3 is studied. It has been established that on interlayer surface $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ there is a process of migration of atoms, moving and coagulation of clusters on the basis of Zn atoms. As a result of diffusion-limited aggregation the structures with quantum dots are formed, from which nanowires are self-organized. Such superficial structures play regulating role in working out the topological insulators based on $A_2^V B_3^{VI}$ and increase thermoelectric efficiency of a composite.

Azerbaijan Technical University, the NGO «Selen» NAS RA, Baku, Azerbaijan; Istanbul Technical University "Yildiz", Turkey.

Алієва А. П., Алескеров Ф. К., Кахраманов С. Ш., Насібова С. А., Моройдор Є. Д., Пішкін М. **Механізм формування міжшарових квантових ниток в легованому цинком Bi_2Te_3 .**

Ключові слова: квантові точки та нитки, міграція атомів, морфологія, топологічний ізолятор, кластери, дифузія, агрегація.

Вивчено процес формування нанониток на поверхні (0001) Bi_2Te_3 . Встановлено, що у площині $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ відбувається процес міграції атомів, переміщення і коагуляція кластерів на основі атомів Zn. В результаті дифузійно-обмеженої агрегації формуються структури з квантовими точками, з яких самоорганізуються нанонитки. Такі поверхневі структури відіграють регулюючу роль при розробці топологічних ізоляторів на основі сполук $A_2^V B_3^{VI}$ і збільшують термоелектричну ефективність композиту.

Азербайджанський технічний університет, НВО «Селен» НАН АР, Баку, Азербайджан; Стамбульський технічний університет «Йилдиз», Туреччина.