

## ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ В СПЛАВАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СУРЬМЫ И ВИСМУТА ПРИ ПОМОЩИ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО И АТОМНОСИЛОВОГО МИКРОСКОПОВ.

**Ф.К. АЛЕСКЕРОВ, С.Ш. КАХРАМАНОВ**

*Научно-производственное объединение «Селен»  
Национальной Академии Наук  
Азербайджанской Республики,  
Баку, Азербайджан.*

**Г.КАВЕИ**

*Material and Energy, Research Centre,  
PO BOX 14155-4777, Tehran, Iran*

Показано, что в твердых растворах  $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot 96\text{mol}\%-\text{Bi}_2\text{Se}_3\cdot 4\text{mol}\%)\langle\text{CdCl}_2\rangle$  и  $p\text{-}(\text{Sb}_2\text{Te}_3\cdot 75\text{mol}\%-\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot 25\text{mol}\%)\langle 3\%\text{всTe}\rangle$  в чередующихся структурных блоках между  $\text{Te}^{\text{I}}-\text{Te}^{\text{I}}$  возникают наноструктурные слои примесей и сверхстехиометрических компонент. Каркас материалов  $n$ - и  $p$ -типов в свои межкристаллические поверхности (0001) принимают  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{Te}$  соответственно. Методами РЭМ и АСМ показано, что указанные примеси имеют наноструктурные фрагменты (“вискеры”): в образцах  $p$ -типа теллуридные наностержни (размером менее 1 нм) саморасположились перпендикулярно плоскости (0001)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . В кристаллах  $n$ -типа они ориентированы вдоль базисной плоскости (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

It is shown, that in firm solutions  $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot 96\text{mol}\%-\text{Bi}_2\text{Se}_3\cdot 4\text{mol}\%)\langle\text{CdCl}_2\rangle$  and  $p\text{-}(\text{Sb}_2\text{Te}_3\cdot 75\text{mol}\%-\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot 25\text{mol}\%)\langle 3\%\text{всTe}\rangle$  in alternating structural blocks between  $\text{Te}^{\text{I}}-\text{Te}^{\text{I}}$  arise nanostructured layers of impurity and upperstoichiometric component. Skeleton of materials  $n$ - and  $p$ -types in the intercrystal surfaces (0001) accept  $\text{CdCl}_2$  and  $\text{Te}$ , accordingly. By methods РЭМ and АСМ it is shown, that the specified impurities have nanostructured fragments (“wickers”): in samples of  $p$ -type nanorods of tellurium (the size less 1 nm) disposed perpendicularly of planes (0001)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . They are oriented along a basic plane (0001) in crystals  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  of  $n$ -type.

### ВВЕДЕНИЕ.

В настоящее время исследование термоэлектрических свойств квантоворазмерных структурных элементов становится актуальной задачей: были проведены расчеты и оценки термоэлектрической добротности ( $Z$ ) слоистых структур с квантовыми ямами [1]. Авторами было выявлено совпадение выражений  $Z$  в объемном образце и образце с квантовыми ямами. Однако более реалистичные результаты могут быть получены лишь с учетом влияния слоистого характера структуры на фононы и туннелирование электронов через барьеры, разделяющие квантовые ямы, теплопроводности по барьерным слоям [2]. В целом желательно проведение исследований по получению наноструктурных сплавов, в которых могли бы реализоваться вышеуказанные эффекты. Кроме того о чрезвычайной важности в термоэлектричестве проблем технологии и структур пленочных гетероструктур (ГС) со сверхрешеткой, состоящих из чередующихся сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  толщиной соответственно 1 и 5 нм свидетельствуют ГС, полученные методом химического вакуумного осаждения. Параметр  $ZT$  ГС при  $T=300^0$  достигал  $2,38$  ( $Z=7,9\cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) при направлениях поперек слоев в электрическом токе и тепловом потоке. В ГС  $n$ -типа, содержащих слои  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  и  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2,83}\text{Se}_{0,17}$  были получены значения  $ZT=1,46$  меньше, чем в ГС  $p$ -типа [3].

Немаловажный интерес будет представлять и система состоящая из слоистых структур  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  их твердых растворов с различными нанослоями в ван-дер-ваальсовых “щелях”. Для этого в первую очередь необходимо исследовать в этих сплавах макро- и микронеоднородности, возникающие на поверхности (0001) халькогенидов висмута и сурьмы.

### НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ.

Условия направленной кристаллизации существенно влияют на  $Z_{\text{ср}}$  твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Сильное увеличение скорости роста ( $v$ ) и уменьшение градиента температуры в расплаве у фронта кристаллизации ( $G$ ) вызывает снижение электропроводности ( $\sigma$ ) и термоэдс ( $\alpha$ ) и рост общей теплопроводности ( $\kappa$ ) сплавов  $p$ -типа. Одной из основных причин влияния условий роста на свойства данных сплавов является неравномерное распределение состава и концентрации носителей заряда. Свойства “направленных” поликристаллов зависят также от степени разориентации кристаллических зерен.

Имеются несколько неоднородностей. Они отличаются по протяженности и по причинам возникновения. Есть макронеоднородности, связанные с масштабами, сравнимыми с размерами образца, а микронеоднородности связаны с масштабами, намного меньшими, чем размеры образца. Микронеоднородности образуются при кристаллизации из-за концентрационного переохлаждения расплава, приводящего к неустойчивости фронта кристаллизации. В результате возникает неоднородная столбчатая или слоистая структура, вытянутая вдоль оси слитка - продольная неоднородность.

Дело в том, что для получения оптимальной концентрации дырок в образцах  $p$ -типа требуется ввод в эффективный состав  $Z_{\text{max}}=3,575\cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  мол%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  не только 25 мол%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , но и до 3вес% избытка теллура сверхстехиометрии. При получении таких кристаллов методом направленной кристаллизации в образцах вышеуказанно-

го состава возникает неравномерное распределение примеси по длине слитка при кристаллизации. Это заметно и при легировании сплавов n-типа, легированных  $\text{CdCl}_2$ . Для выявления микронеоднородностей с масштабами  $10^3$  нм применяют метод микрорентгенспектрального анализа. При помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) и атомно-силового микроскопа (АСМ) можно видеть, как макронеоднородности, так и микронеоднородности.

### **МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .**

Несмотря на совершенство технологии получения монокристаллов халькогенидов висмута и сурьмы реальные кристаллы имеют характерные дефекты. Эти дефекты существуют и в стехиометрическом и в легированных монокристаллах. Помимо этого имеется значительное количество примесей, которые образуют отдельные фазы, распределенные вдоль плоскости (0001) в межслоевом пространстве  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ . Все эти несовершенства влияют не только на электрические, но и на механические параметры легированных кристаллов. В связи с этим изучение микро и макродефектов в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и его твердых растворах ( $\text{Bi-Te-Se}$ ) и ( $\text{Bi-Sb-Te}$ ) может внести определенные коррективы в процессы роста высокоэффективных сплавов.

Целью настоящей статьи являлось выявление состояния морфологии поверхности (0001)n- $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot 96\text{моль}\% \text{-Bi}_2\text{Se}_3\cdot 4\text{моль}\%) <\text{CdCl}_2>$  и p- $(\text{Sb}_2\text{Te}_3\cdot 75\text{моль}\% \text{-Bi}_2\text{Te}_3\cdot 25\text{моль}\%) <\text{Te}\cdot 3\text{вес}\%>$  методами РЭМ и АСМ.

### **ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА.**

Образцы были получены методом вертикальной направленной кристаллизации при скорости перемещения зоны 1 см/час для n-типов и 3 см/час для дырочных образцов при градиенте температуры  $\Delta T = 210^\circ\text{K}/\text{см}$ . Температура в зоне кристаллизации регулировалась и была не менее  $960^\circ\text{K}$ .

Электронно-микроскопическое изображение получали на сканирующем микроскопе марки JSM 5410LV и на атомно-силовом микроскопе NC-AFM; разрешающая способность прибора составляла 20 нм в латеральном и 0,1 нм в вертикальном направлении. Изображения поверхностей (0001) исследованных направленных кристаллов получали в режиме АСМ в атмосферных условиях при комнатной температуре. Исследовались свежесколотые плоскости (0001)  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3) <\text{CdCl}_2$  и  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3) <\text{Te}>$ .

### **ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.**

Процесс выращивания монокристаллов, а также “направленных” поликристаллов методом вертикальной направленной кристаллизации  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3) <\text{CdCl}_2>$  и твердых растворов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3) <\text{Te}>$  имеет ряд особенностей, затрудняющих достижение совершенства их структуры. Сложно предотвратить искривление слоев кристалла относительно направления выращивания. Еще труднее избежать появления ненужных (так называемых “паразитных”) блоков, растущих предпочтительно с одной стороны кристалла, а также образование дефектов структуры, таких как: двойники, дислокации и включения. Исследования электронномикроскопических сним-

ков халькогенидов висмута и сурьмы показали, что большая часть поверхности кристалла даже нелегированных твердых растворов содержат микрофазы и микровключения различных составов. Наблюдаются макровключения, имеющие формы правильных пластин. Эти пластины располагаются на поверхности (0001) и внедряются вглубь слоя твердого раствора  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\cdot 75\text{моль}\%)$ . Нелегированный твердый раствор p-типа также имеет характерные дефекты; микровключения круглой формы (рис 1). Сферические островки различного диаметра имеют и сплавы n-типа (рис 2). Следует отметить, что такие же включения, только имеющие правильную круглую форму диаметром  $(2-5) \cdot 10^3$  нм наблюдал автор работы [4] в монокристаллах системы Bi-Te-Sn. Кроме вышеуказанных включений, выявлены включения идентичные включениям в двойных сплавах Bi-Te[5]. В [5] наблюдаются плотные структуры, берущие начало в одном пространстве и далее извилинами расходящиеся на расстоянии до  $20 \cdot 10^3$  нм различной ориентации на поверхности скола (0001). Остальные образования представляют как плотные зоны так и глобулярные.

Представленные АСМ-изображения образцов p-типа (рис.3) наглядно демонстрируют проникновение примесей теллура в межслои. Они располагаются перпендикулярно плоскости спайности (0001). В результате возникновения таких неоднородностей морфология поверхности скола (0001) претерпевает значительные изменения.

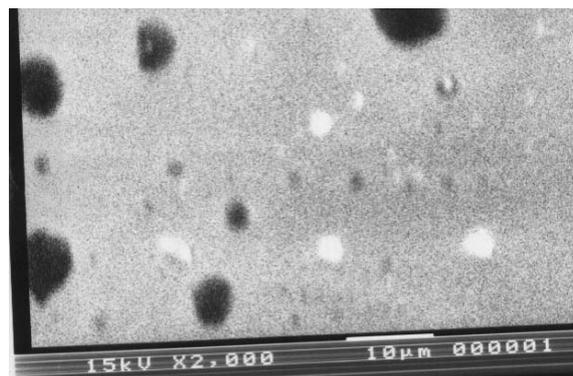


Рис.1. РЭМ- снимки поверхности (0001) сплава  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

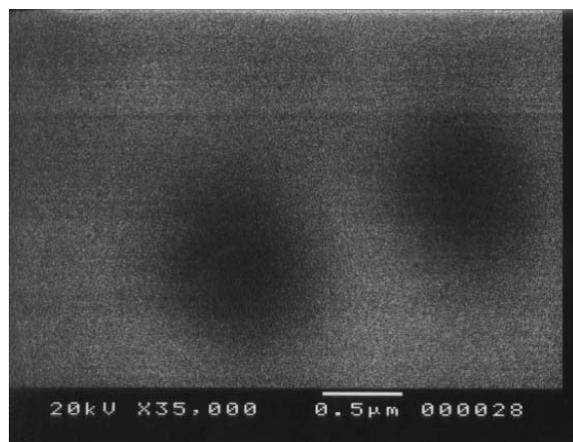


Рис 2. РЭМ- снимки поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

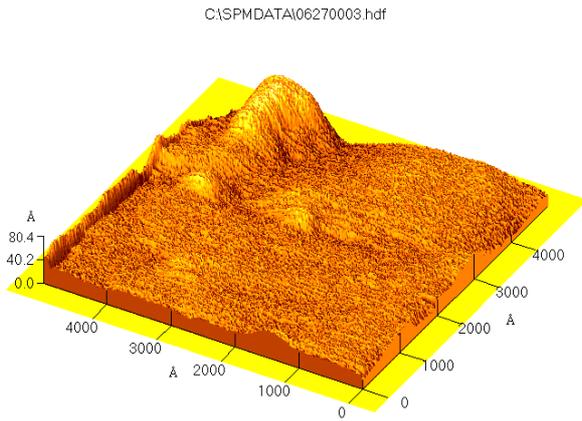


Рис.3. АСМ-изображение поверхности (0001) твердого раствора  $p\text{-(Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3)\text{<Te>}$

Такие особенности в морфологии поверхности (0001) проявляются и в монокристаллах и в образцах, которые обычно называют “направленными” поликристаллами. Исследованные снимки (АСМ) позволили получить изображение нанослоев на поверхности (0001) в электронных сплавах (рис.4) с нанометровым разрешением и изучить их морфологические характеристики, такие как характерная форма, диаметр на полувысоте и высоту островков.

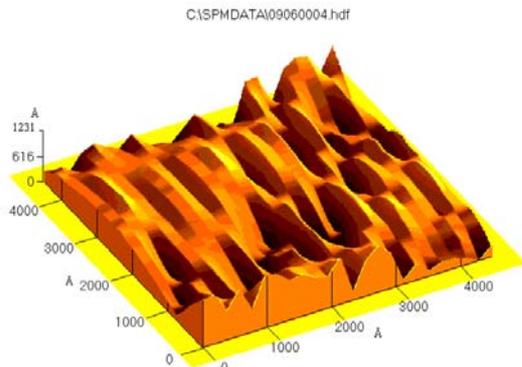


Рис 4. АСМ-изображение поверхности (0001)  $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$

Самоформировавшиеся слои и островки характеризуются заметной неоднородностью по толщине. Наблюдаются проявления островков со средним латеральным размером менее 4 нм (рис 4). Эти островки нередко исчезают в ходе дальнейшего наслаивания, что позволяет предположить взаимосвязь появления островков с частичным заполнением пространства  $\text{Te}^{(I)}\text{-Te}^{(I)}$  вновь формирующимися нанослоями. Высота островков должна быть менее 0,3нм при малом содержании примесей. Однако, Ван-дер-Ваальсова щель может быть увеличена при большем количестве избытка сверхстехиометрии. Островки эти представляют собой иглы вытянутые перпендикулярно поверхности(0001) в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и состоящие из сверхстехиометрического теллура. Развитый холмистый рельеф имеют и поверхности (0001)  $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$  (рис.4); холмики имеют резкие границы продольно-вытянутой формы и выраженной ориентации менее размытые. Плотность холмиков для таких образцов оказывается немного меньше чем в образцах  $p$ - типа. Как видим, морфологические неоднородности на качественном уровне отражают особенности внутренней структуры нанофрагментов. Изображение поверхности (0001), полученное методом АСМ, выявило сложный рельеф, с перепадом высот<1нм, состоящий из смыкающихся неоднородных образований с размерами  $\sim(1\text{-}4)\text{нм}$ . Кроме того, на изображении присутствуют отдельные глубокие кратеры размерами (1-2)нм. В конечном итоге происходит образование сплошного дефектного слоя на поверхности с нанорельефом-(«вискерами»). Все эти исследования относятся к образам с направленной кристаллизацией с высокими скоростями роста (более3см/час). Для дальнейших исследований необходимо изучение монокристаллов с ярко выраженными зеркально полученными нанослоями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Электронно-микроскопические исследования показали, что наряду со значительной растворимостью примесей, некоторая ее часть оседает в базисной плоскости (0001) в виде второй фазы, с перпендикулярно вытянутыми «вискерами». Примеси в  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  и в  $p\text{-(Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3)\text{<Te>}$  как показали РЭМ и АСМ-снимки образуют наноструктурные слои.

[1]. Д.А. Пиенай-Северин, Ю.И. Равич, Расчет подвижности и термоэлектрической эффективности многослойных структур с квантовыми ямами. Ж.Физика и техника полупроводников, т.36, в.8, с.974, 2002.  
 [2]. Д.А. Пиенай-Северин, Ю.И. Равич, Расчет термоэлектрической эффективности многослойных структур с квантовыми ямами в случае полярного рассеяния носителей на оптических фононах ФТП, т.38, в.10, 2004, с.1251

[3]. A.Khitun and K.L. Wang. Phys Low-Dim, Struct, 5/6, 11,2000  
 [4]. V.I.Palazhchenko, Microheterogeneity of Monocrystals of Bi-Sn-Te Alloys, “Thermoelectric and their applications, Sankt-Peterburg, Russia 2002, p-168  
 [5]. V.I.Palazhchenko, J.T.Levitskij, Phase Changes in Bismuth at Electrospark Doping, Russia, “Thermoelectric and their applications, Sankt-Peterburg, Russia 2002, p-174.

Received:10.02.2007