

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНООБЪЕКТОВ В МЕЖСЛОЕВОМ ПРОСТРАНСТВЕ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $B_{i_2}T_{e_3}$

Ф.К.АЛЕСКЕРОВ, С.Ш.КАХРАМАНОВ

*Национальная Академия Наук Азербайджана
Научно-производственное объединение "Селен",
Az-1143, Баку, ул. Ф. Агаева 14. Азербайджан*

Е.М. ДЕРУН, М.Г. ПИШКИН

*Станбульский технический университет,
химико-инженерный факультет,
ст.Давутпаша, 342 Мертер, Станбул, Турция.*

Г.КАВЕИ

*Научный Центр-Материалы и Энергия
Alvandst, Karaj-Iran*

Laylararası fəzada formalaşmış $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ laylı kristallarının $B_{i_2}T_{e_3}$, $Sb_2T_{e_3}$ nanohissəciklərinin fraktal xarakter daşması göstərilmişdir.

Показано, что сформированные в межслоевом пространстве $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ слоистых кристаллов $B_{i_2}T_{e_3}$, $Sb_2T_{e_3}$ наночастицы носят фрактальный характер.

It is shown, that nanoparticles of layered crystals $B_{i_2}T_{e_3}$, $Sb_2T_{e_3}$ formed in interlayer space $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ have the fractal character.

ВВЕДЕНИЕ

Фрактальная природа нанобъектов в последние годы привлекает многих исследователей. Так кластеры осажденного на подложку металла даже в условиях небольшой неравновесности могут иметь фрактальную структуру. В работе [1] представлены результаты исследования фрактальной структуры кластеров Au. Были обнаружены нанокластеры, имеющие фрактальную структуру, которая исчезает при увеличении их размера. Объекты с фрактальной структурой находят широкое применение в нанотехнологии.

Развитие таких техпроцессов нанотехнологии приводит к уменьшению размеров производимых элементов электронной техники и соответственно элементов их структуры. В конечном итоге представляется возможным реализовать технологию близкую к атомной сборки. Она заключается в осуществлении методов переноса отдельных атомов или кластеров прямо на подложку.

Особый интерес здесь может представлять получение тонкопленочных покрытий с упорядоченной структурой. Эта структура чаще всего возникает за счет процессов самоорганизации и самоупорядочения пленок в процессе роста. Применение таких упорядоченных структур позволит в будущем получать элементы нанотехники со сверхмалыми размерами, без сложностей, связанных с индивидуальными методами обработки.

В этом отношении интересно рассмотрение данных по воздействию фрактально-матричных резонаторов на структуру пленок металлов. Применение данной методики [2] позволяет получить субмикронные по толщине пленки меди с локальными участками,

представляющими собой самоорганизованные по фрактальному принципу структуры. На образцах наблюдается образование достаточно упорядоченных структур, имеющих кольцевой и сферический характер. Например, такие структуры меди выглядят одинаково в разных пространственных масштабах. Так в работе [3] показано, что пленки меди, полученные при участии структуризаторов имеют разнообразную структуру фрактального характера. В этих пленках меди можно выделить несколько типов структурных образований: линейные, фрактальные структуры; образования, в которых элементы пленки образуют регулярную структуру в виде сетки; структуры имеющие сферическую форму с внутренним упорядоченным заполнением мелкими элементами, являющиеся сложными фрактальными образованиями [3]. При этом следует отметить, что двумерные фрактальные структуры встречаются довольно часто. Эти структуры на поверхности появляются не только при осаждении паров частиц, но и при химических реакциях на различных подложках.

К настоящему времени разработан ряд общих методов синтеза наночастиц. Можно выделить следующие подходы к формированию наночастиц [4]:

-получение из макрокопических материалов путем диспергирования;

-химический синтез, т.е. направленное изменение состава веществ с остановкой (тем или иным методом) роста новой фазы на стадии наноразмеров;

-превращение наночастиц с изменением состава.

Сильное изменение физических свойств электронных систем ожидается в условиях, когда их размеры в

плоскости квантовых ям (КЯ) уменьшатся до нанометрового масштаба. Наиболее распространенным методом получения квазисистем (1Д и 2Д)-квантовых проволок (КП) и квантовых точек (КТ) является электронно-лучевая литография высокого разрешения с последующим вытравлением КЯ [5].

Фрактальные системы, согласно своему определению [5] обладают размерностью не совпадающей с размерностью пространства, в котором они существуют. При этом предметом анализа будет являться один из физических объектов с фрактальной структурой, получивший название «фрактальный агрегат» или «фрактальный кластер». Такие системы имеют рыхлую и ветвистую структуру и образуются в большом наборе физических процессов, сопровождающихся ассоциацией твердых частиц близких размеров. Во фрактальном кластере по мере его роста падает средняя плотность вещества в объеме, занимаемом кластером [5].

При соединении большого количества фрактальных кластеров получается кластер, обладающий фрактальными свойствами на малых размерах и однородной на больших размерах [5]. Таковыми с фрактальной структурой являются пористые вещества, ибо их малые элементы-это фрактальные кластеры. Основное свойство фрактальных структур-самоподобие. Такие структуры выглядят одинаково в разных пространственных масштабах и по виду отдельного фрагмента можно сделать заключение о строении всего объекта. Для фракталов принципиальным является изменение таких характеристик как: масса, плотность, площадь поверхности, модуль упругости и т.д. с изменением размера фрактального объекта или пространственного масштаба, в котором этот объект рассматривают [4]. Для данных объектов ряд соотношений, установленных для привычных одно-, двух- или трехмерных систем, сохраняется в предположении, что их геометрическая размерность не является целым числом [4-5,7].

При проведении численного моделирования процессов агрегации обычно исследуют закономерности формирования агрегатов в пространствах разной размерности. Наиболее часто рассматривают двумерное пространство. Для создания современных технологий необходимо знание закономерностей поведения частиц на межфазных поверхностях раздела как макро так и микро-типов. Необходимость изучения агрегации в двумерном пространстве предопределила появление экстремальных процессов формирования фрактальных агрегатов из коллоидных частиц на межфазных поверхностях. Следует отметить, что наблюдать структуры двумерных агрегатов можно непосредственно, используя методы микроскопии, без внесения каких-либо искажений в исследуемую структуру [4]. Такие слои могут формироваться и в межслоях слоистых кристаллах.

Для нас важным моментом будет рассмотрение двумерных фрактальных агрегатов в слоистых кристаллах. При осаждении наночастиц на твердые подложки также растут кластеры с фрактальной структурой; были сформированы субмонослои кластеров, содержащих от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов [6]. В процессе накопления кластеров на подложках формируются своеобразные двумерные структуры.

Целью работы явилось выявление нанофрагментов в межслоях $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$, в Sb_2T_{e3} и $B_{i2}T_{e3}$ и изучение морфологии поверхности (0001).

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Исследования были проведены на легированных образцах $B_{i2}T_{e3}$ и Sb_2T_{e3} . Выращивание кристаллов проводилось в графитизированных ампулах при зонно-направленной кристаллизации, скорость перемещения зоны составляла $v=2$ см/час для $B_{i2}T_{e3}$ и $v=3$ см/час для Sb_2T_{e3} , с градиентом температуры (200-210 К/см) при температуре 1050^0 К.

Электронно-микроскопические (ЭМ) изображения получали на сканирующем микроскопе марки JSM 5410LV и на атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки NC-AFM-разрешающая способность которого составляла 20 нм в латеральном и 0,1 нм в вертикальном направлении. Исследовались свежесколотые плоскости (0001). Для скола применялись ножи из твердых металлических сплавов. Скол происходил по плоскости спайности (0001); обычно получались зеркально-гладкие поверхности.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы будем рассматривать те нанообъекты которые образовались при заполнении пространства $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ такими веществами как Cu, В в $B_{i2}T_{e3}$ и T_e , в $S_{b2}T_{e3}$. Заполнение межслоев атомами происходит как в процессе синтеза, при кристаллизации (при определенных градиентах температур) так и при интеркалировании. Особый интерес должен представлять заполнение межслоевой щели, при котором получают наноостровки и наностержни. Рассмотрим представленные электронно-микроскопические (ЭМ) изображения (снятые на микроскопе JEOL-JSM 5410LV) сколотой поверхности (0001) $B_{i2}T_{e3}$ легированного медью. На рис.1 видны как скопления наностержней, так и наноостровки (в центре), имеющие размеры диаметром менее 500 нм, а вокруг которых сосредоточены частицы различных наноразмеров (5-10) нм.

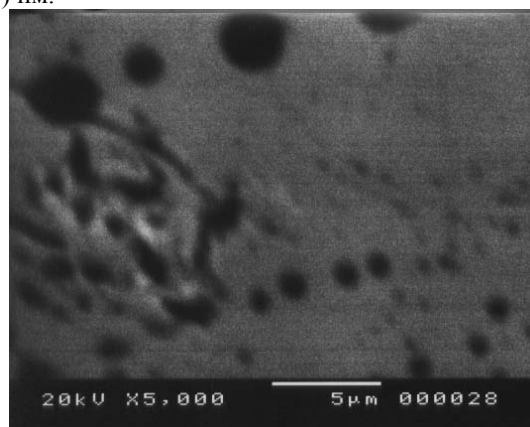


Рис.1 Электронно-микроскопический снимок поверхности (0001) $B_{i2}T_{e3}$ <Cu>

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНООБЪЕКТОВ В МЕЖСЛОЕВОМ.....

Слоистая структура исследуемых нами соединений Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 дает возможность значительно ускорить диффузию атомов примесей в межслоевом пространстве и тем самым облегчается химическая модификация слоистых кристаллов. При этом удается получить нитевидные, пластинчатые и сферические формы с узким распределением частиц по размерам. Межслоевая зона пространства $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ дает возможность менять размеры и морфологию частиц в ограниченном масштабе во время синтеза и в процессе роста кристаллов. Эти вандер-ваальсовы зоны ограничивают зону протекания реакции с участием внедренных в них атомов, нанослоев (нанофрагментов), выступая в роли своеобразных нанореакторов. Выбирая соединения с разной формой структурных пространственно ограниченных систем, можно осуществлять синтез наноструктур с той или иной морфологией и анизотропией. Как видно из рис.2 нанофрагменты имеют кругловатую форму у основания к заостренным макушкам, ориентированные вертикально плоскости (0001) Sb_2Te_3 и высотой менее 20 нм (см. рис.2).

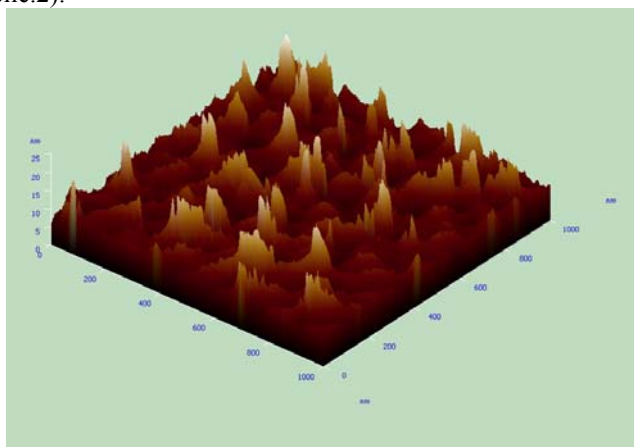


Рис.2 АСМ-изображение поверхности (0001) $Sb_2Te_3 <Te>$

Формирование фрактальных систем в макро и в наносистемах связано с проявлением диссипативной самоорганизации в неравновесных условиях.

Природа межслоевого пространства в слоистых кристаллах может дать нам большой набор процессов с образованием объектов с фрактальной структурой. Здесь может появиться направление, связанное с изучением фрактальных кластеров, формирующихся в широких вандер-ваальсовых щелях слоистых систем. На возможность формирования фрактальных агрегатов в межслоях сказываются слабые химические связи в структурах между частицами, расположенными по обе стороны от теллуридных квинтетов в Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 и других слоистых халькогенидах металлов.

При росте фрактальных агрегатов их размер увеличивается очень быстро, что в конечном итоге приводит к полному заполнению межслоевого пространства $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ с последующим образованием наностроек и других наночастиц.

А теперь рассмотрим электронно-микроскопические снимки поверхности (0001) теллурида висмута, легированных различными примесями. На рис.3 даны фотографии скола поверхности $Sb_2Te_3 <Te>$. На рис.4 приведены снимки $Bi_2Te_3 <Cu>$, а на рис.5 представлены фотографии $Bi_2Te_3 $; легированные образцы оловом (рис.6)

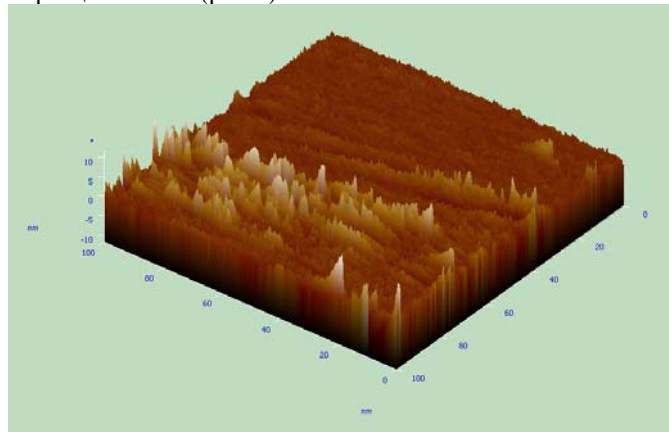


Рис.3 АСМ-изображение наносистем (размером 100×100 нм) в системе $Sb_2Te_3 <Te>$

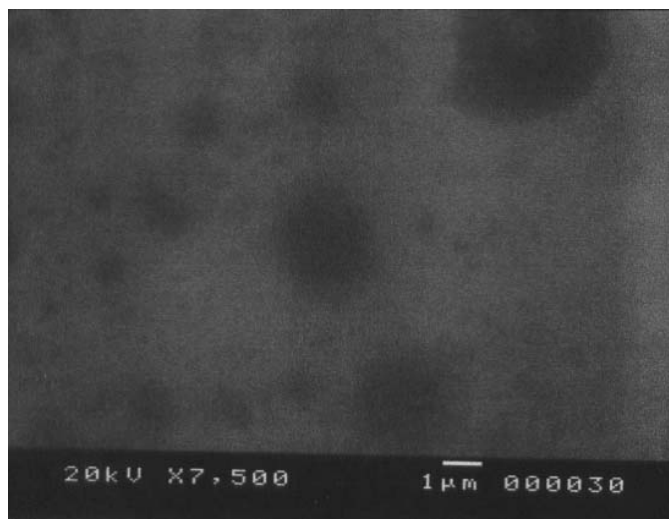


Рис.4 ЭМ-снимок наностроек в кристалле $Bi_2Te_3 <Cu>$

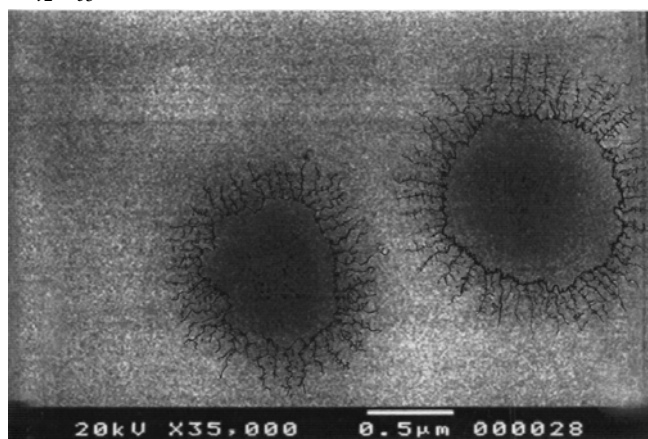


Рис.5 ЭМ-снимок поверхности (0001) Bi_2Te_3

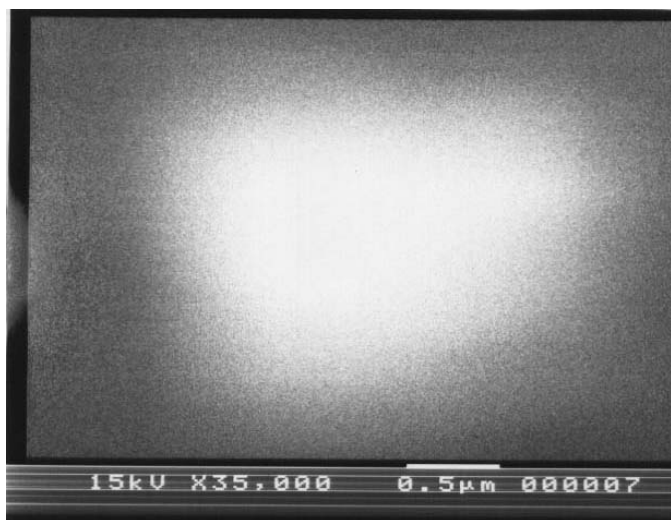


Рис.6 ЭМ-снимок областей разрезания (пустот) и сгущений в системе $B_{i2}T_{e3} <S_n>$

Морфология поверхностей (0001), легированных кристаллов имеет ряд общностей:

- Между слоями $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$, расположены нанофрагменты разных форм и размеров;
- Заметна тенденция объединения малых частиц в большие в виде островов и лент (нанополосчатого строения);
- Для всех примесных слоев характерны образования круглых островков на сплошных слоистых зонах;
- Легкодиффундируемые примеси – *Си, В* образуют линейные полосы, часто в виде волнистой полосчатости;
- Заметны слоистые нанофрагменты, содержащие неупорядоченные кластерные образования (скопления) и разрежения (пустоты) атомов меди, бора, олова и серы;
- Диффузионные процессы играют главную роль в формировании наночастиц в двумерном нанореакторе в межслоях $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ теллурида висмута.

При этом во всех изученных системах общее количество островков уменьшается вследствие легкого смещения легко диффундируемых островков, что естественно приводит к коалесценции. Здесь важную роль в процессе миграции играет температурный режим. Даже малые температуры усиливают подвижность не только очень малых нанокластеров, но и островков больших размеров, что приводит к ранней коалесценции. Во всех кадрах видны скопления островков, вводимых примесей; заметен процесс слияния островков, волнистые «мосты», по которым происходит разрастание и их смыкание в более крупные островки и лентообразные скопления. Причем объединение островков происходит как вследствие движения многих частиц с образованием единого островка в промежуточном состоянии, так и вследствие миграции одного из коалесцирующих островков к другому. Миграционная подвижность островков крайне неравномерна. А ее направление не зависит от

кристаллографической ориентации подложки. Плотность распределения частиц бора в островке и вокруг нее намного меньше чем плотность распределения олова (рис.6) и в островке и во всем слое. Здесь немаловажную роль играют безусловно очень малые ионные радиусы вводимых примесей и их высокий коэффициент.

О фрактальной природе образующихся нанокристаллов в межслоевом пространстве $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ (нанореакторе) данных слоистых кристаллов свидетельствуют появления в неравновесных процессах образования зародышей новых фаз с изрезанными границами. Они служат началом формирования нанокластеров, размеры которых изменяются в процессе роста кристаллов (рис.3)

Образование таких фрактальных нанокристаллов можно связать также с самоинтеркаляцией легко диффундирующих примесей таких как медь, бор и никель из теллуридных квинтетов в межслои $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$.

При этом получить информацию о начальных состояниях морфологии поверхности (0001) удастся только после первых минут завершения процесса кристаллизации. Далее начинается процесс самоинтеркаляции, атомы *Си* диффундируют из узлов решетки $B_{i2}T_{e3}$ в межслои $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$.

Наноструктуры представленные нами в отличии от данных работ [2] имеют также и наноразмерность по высоте. Другим отличительным признаком следует признать проявление двумерного характера полученных слоев. Эти двумерные агрегаты наблюдаются на изображениях в представленных ЭМ снимках (рис.4)

Проявление наноразмерности самоподобных частиц примесей между квинтетами в $B_{i2}T_{e3}$ так же свидетельствует об одном из основных из свойств фрактальных структур.

Представленные фрактальные нанофрагменты, (рис.5) являются промежуточным этапом образования наноструктурных систем. Они одни из представителей систем с фрактальной структурой. Эти геометрические системы поддаются простому анализу. Поэтому информация, полученная для внутрислоевых двумерных фрактальных кластеров будет полезна для понимания явлений фрактального типа [5].

Фрактальный агрегат с зубчатыми краями типа «озеро» (пустота) имеет характерную пористую структуру (см. рис.6). Расчеты проведенные по формулам [7] для конкретной «береговой» линии (озеро) по изображению ЭМ-снимка (рис.6) дали фрактальную размерность равную $D = 1,4 \pm 0,2$. Такая система имеет зигзагообразные края и ветвистую структуру. По мере роста размеров фракталов увеличивается объем пустот, возникают так называемые «озера».

Фрактальные кластеры имеют прямое отношение к процессам ассоциации частиц – образованию кластеров типа «облаков» [7]. Изображенные в виде «облаков» поверхности (0001) $B_{i2}T_{e3}$ имеют вид фрактальных кластеров. Аналогичные фрактальные ландшафты (только в аэрозолях), подобные полученным в [5-7] наблюдались нами в системах $B_{i2}T_{e3}$ -металл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены физико-химические неравновесные процессы приводящие к возникновению наночастиц с фрактальной размерностью в системе $B_{i2}T_{e3}(Sb_2T_{e3})$ -метал. Изучена морфология нанофрагментов, формирующиеся в межслоевом пространстве слоистых кристаллов. В результате кристаллизации в межслоях образуются

фрактальные частицы нанометрового размера (50-100) нм. Об этом свидетельствуют экспериментальные исследования геометрической структуры примесных нанокластеров самоформирующихся на поверхности (0001) $B_{i2}T_{e3}$ и Sb_2T_{e3} в неравновесных условиях в процессе стекания легкодиффундируемых атомов из телуридных квинтетов (слоев) в межслои $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$.

-
- [1]. *В.Д. Борман, А.В. Зенкевич, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян.* Наблюдение фрактальных нанокластеров при импульсном лазерном осаждении золота // Письма в ЖЭТФ, 2001, том 73, вып.11, с. 684-2001)
- [2]. *И.Н. Серов, Г.Н.Бельская, В.И.Марголин, И.А.Потсар*//Влияние фрактально-матричных резонаторов на свойства получаемых тонких пленок меди. Письма в ЖТФ, 2002, т.28, вып.24,с.67-73)
- [3]. *И.Н.Серов, В.И.Марголин, И.А.Потсар, И.А.Солтовская.* Исследования наноструктурированных пленок меди методами растровой и атомно-силовой микроскопии //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2004,№7,с.31-34)
- [4]. *В.И.Ролдугин,* Фрактальные структуры //Успехи химии РАН 2003 72 (10)с.931-959
- [5]. *Б.М. Смирнов*//Физика фрактальных кластеров. Москва, Наука, 1991, с.134
- [6]. *G.Fucks, P.Melinon, F.Santas Aires*// Phys.Rev.B.44 3926 (1991)
- [7]. *Е.Федор* Фракталы И. Москва «Мир» 1991, с.248

Daxil olunub: 01.07.2007