

LAYLI  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  KRISTALLARINDA KLASTER VƏ İSTİLİKKEÇİRİCİLİYİ

S.R. ƏZİMOVA, N.M. ABDULLAYEV

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

Bakı, Azərbaycan, AZ-1143, H.Cavid pr., 131

E-mail: [sevinc\\_azimova\\_82@mail.ru](mailto:sevinc_azimova_82@mail.ru)

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  termoelektrik materialın təbəqələrinə elektrolitik üsül ilə,  $\text{Ni}^{2+}$  kationları daxil etməklə bir sıra nümunələr alınmışdır. İstilikkeçirmə əmsalının azalma dinamikası aşkar edilmişdir. Van-der Vaals təbəqəsinin vakant yerlərində NiTe klasterləri sərhədində əmələ gələn yeni optik fonon keçiriciliyi ümumi istilik keçiriciliyinin azalmasına səbəb olmuşdur.

**Açar sözlər:** istilikkeçirmə, halkogen, klaster, vakansiya, kvintet, nazik təbəqə.

**PACS:** 62.20Fe, 61.72.Cc, 61.72.Lk

## 1. Giriş

Laylı termoelektrik yarımkəçiricilərin aşqarlanması ilə materialların fundamental parametrlərinə məqsədyönlü nəzarətin mümkünlüyü, eləcə də bu materiallar əsasında bir sıra prinsipial yeni elektron cihazların hazırlanmasında unikal fiziki hadisələrin aşqarlanması bu kristallar ilə bağlıdır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  termoelektrik yarımkəçiricinin nikel ionları ilə interkalasiyası prosesi zamanı Van-der Vaals zolağında aşqarların paylanması, yükün ötürülməsi mexanizminin öyrənilməsi maraqlıdır. Məlumdur ki, metallarda enerji ötürülməsi elektronlar vasitəsilə həyata keçirilir. Digər bərk cisimlərdə istilik keçiriciliyi qəfəs düyünlərdə yerləşən atomların və ya molekulların rəqsi səbəbindən - fononlarla baş verir. Bu göstəricinin qiyməti kristal quruluşundan asılıdır.

Kristal qəfəsin nə qədər aşqarı az olsa, istilik ötürmə qabiliyyəti bir o qədər yüksək olur. İstilik keçiriciliyini azaltmaq üçün ərinti tərkibinə aşqar elementlər daxil edilir, bu da kristal qəfəsi pozur və quruluşu incə dənlidir. Dənəciklərin ölçüsü nə qədər kiçik olsa, istilik ötürülməsi bir o qədər az olur. Müxtəlif fazalar quruluşda ərintinin əsası ilə müqayisədə onun istilik enerjisini keçirmə qabiliyyətini azaldır. [1]

[2] işində nanoölçülü homogen Ge və laylı Si/Ge təbəqələrində uzununa fonon istilik keçiriciliyinin tədqiqini 300 K-də aparmışdır. Tarazlıq olmayan molekulyar dinamika metodundan istifadə etməklə, bütün istiqamətlər üçün qalınlığı  $>13$  nm üçün laylı təbəqələrin homogen olanlarla müqayisədə daha aşağı istilik keçiriciliyinə malik olduğu müşahidə edilmişdir. Bu halda, səth morfologiyası və interfeyslərin rolu fononun lokalizasiyasının müxtəlif dərəcələrinə və daha çox istilik keçirici silisium təbəqələrinin kompensasiyasına düşür.

Yuxarıdakıları nəzərə alaraq, fononları lokallaşdırmaq üçün matrisin quruluşuna xırda dənəciklərin daxil edilməsi məqsədəuyğundur.

## 2. Nümunənin hazırlanması və quruluşu

Elektroliz üsulunda 0,5%  $\text{NiSO}_4$  elektrolit məhlulundan istifadə olunmuşdur. mənfi elektrod qismində  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  laylı kristala isniyədə olunmuşdur. Nümunələr nikel ilə elektrolitdən  $\text{Ni}^{+2}$  ionları ilə 2, 4, 8, 12, 20, 30 dəqiqə ərzində nüfuz etməklə nümunələr

hazırlanmışdır. Van-der Vaals təbəqələrində klaster əmələ gəlməsinin xüsusiyyətlərini öyrənmək üçün  $1 \times 2$  sm ölçüdə laylı  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  kristallarının nümunələrindən istifadə etdik. Mənfi elektrod  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  kristalından, müsbət elektrod isə karbon istifadə edilmişdir. Nümunənin interkalasiyası zamanı sulu məhluldakı cərəyan 5V gərginlik  $\sim 0,7$  A idi.  $I \div 30$  dəqiqəlik fasilələrlə interkalasiya zamanı məhlulun temperaturu  $65^\circ\text{C}$  saxlanılır.

Rentgen şüalarının difraksiya təhlili Bruker D2 fazalı difraktometrədən və  $8^\circ < 2\theta < 65^\circ$  diapazonunda  $\text{Cu}^{K\alpha}$  şüalarından ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) istifadə etməklə aparılmışdır. EVA və TOPAZ proqramlarından istifadə etməklə kristalloqrafik və struktur tədqiqatlar və hesablamalar aparılmışdır. ASTM məlumatlarının, o cümlədən 2018-ci ilin cihazın elektron yaddaşında olması, əldə edilən difraksiya məlumatlarını ədəbiyyat məlumatları ilə hərtərəfli müqayisə etməyə imkan verir.

Nikel tərkibi 1,33% olan laylararası parametrlər  $Pmc2_1$ ,  $a=3,909 \text{ \AA}$ ,  $b=6,863 \text{ \AA}$ ,  $c=12,340 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$  və həcmi  $a*b*c=331,0509 \text{ \AA}^3$ -a uyğun gəlir. Rentgen analizlərində Ni ionlarının təbəqələrin səthindəki defekt dəşiklərdəki boş yerləri əvəz edir və 1,17% -  $\text{Ni}_{1,297}\text{Te}$  əmələ gətir. [3].

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  nazik təbəqənin zamanı ortorombik quruluşlu  $\text{Ni}_{1,297}\text{Te}$  birləşməsinin özəyini əmələ gəlir. [4].  $\text{Ni}_{1,297}\text{Te}$  dənələri uyğun minimal ölçülərə malikdir və atomların sayı  $n=10^6$  ilə  $35 \pm 5$  nm-ə qədərdir. Onlar səth müstəvisində özünü təşkil nəticəsində bir xətt boyunca ikiqat, üçqat, dördqat, özəklər 70, 100, 130 nm ölçüləri olan nano-çubuqlar əmələ gətirir. [5]

293 K otaq temperaturunda 1 nümunəsi üçün nikel aşqarlarının miqdarı 1.76 % SEM mikroskopunun və Ni aşqarının miqdarı tərkibdə 1.77% olduqda rentgenin nəticələri dəqiqliyi təsdiqləyir.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} < \text{Ni} >$  nümunəsinin SEM analizindən alınmış nəticələr cədvəldə verilmişdir. [6]

Cədvəl

 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}(\text{Ni})$  nümunəsinin SEM analizi [6]

Element	Çəki%	Atom%
Ni K	1.76	4.61
Se L	3.14	6.11
Te L	41.56	49.98
Bi M	53.53	39.31

Digər tərəfdən spektroskopik Raman ölçülərindən,  $A_1^1g$ ,  $Eg^2$  optik modların sönməsi və yeni  $E^1u$ ,  $A_1^1u$  fonon rejimlərinin yaranması nikellə aşqarlanmış  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Ni>$  kristallarında işığın fonon udulmasının artmasının rolunu göstərir. [7]

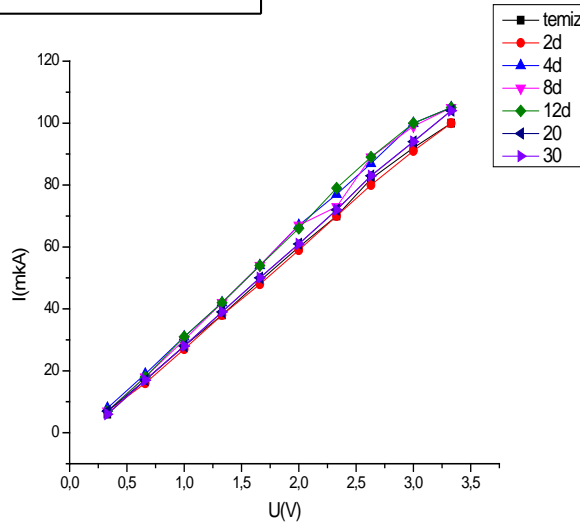
[8] istinaddan görüldüyü kimi istilik tutumunun ( $Cp$ ) Debay temperaturundan asılılığında geniş temperatur intervalında 0-500K temperaturda  $Cp$ -in qiyməti sabit qalır. Aşağıdakı düstura görə  $Cp=const$  olduğundan  $Cp=1$  qəbul edib sabit götürə bilərik. Buna görə də temperatur keçiriciliyi ilə istilikkeçiriciliyini əlaqələndirən  $\alpha=\chi / Cp \times \rho$  düsturu düz mütənəsb asılılıq hesab etmək olur.

Dənəciklərin ölçülərini, quruluşda fazaların, əvəz etmələrini, homogenliyini, özünütəşkili, fonon udulmalarını və istilikkeçirmə, temperatur keçirmə ilə düz

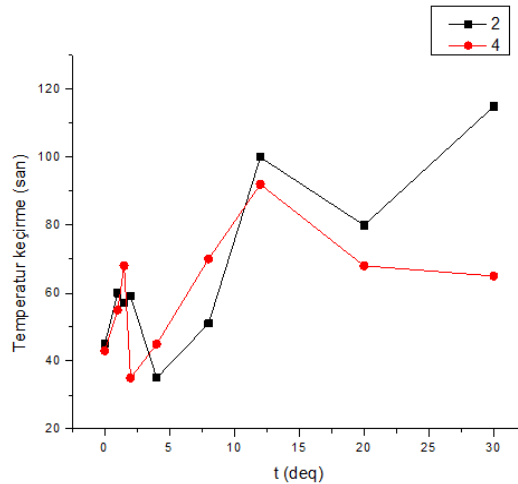
mütənəsb olduğunu nəzərə alaraq, bu nəticəyə gəlmək olar ki, Ni ionları ilə aşqarlanma etməklə  $Bi_2Te_3$  laylı kristalın istilikkeçirməsini azaltmaq mümkündür.

### 3. Eksperimental nəticələri və onların müzakirəsi

Elektroliz prosesində elektrodlardan biri olan  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  laylı kristalına  $Ni^{2+}$  ionlarının 2, 4, 8, 12, 20, 30 dəqiqə zaman intervalında nüfuz etməsindən əvvəl bir neçə nümunələr alınmışdır. Nümunələrin Volt-Amper xarakteristikası (VAX) standart üsulla uyğun olaraq stasionar rejimdə ölçülmüşdür. Elektrik ölçmələri üçün tədqiq olunan nümunələr kristalın təbəqələri  $c$  oxu boyunca xarici sabit elektrik sahəsinin tətbiq edilməsi üçün hazırlanmışdır.



Şəkil 1. Donor aşqarlı  $Ni^{2+}$  ionları ilə (0, 2, 4, 8, 12, 20, 30 dəq) aşqarlanmış  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  nümunələri üçün statik VAX – ları.



Şəkil 2.  $Ni^{2+}$  ionları ilə (1, 1.5, 4, 8, 12, 30 dəq) aşqarlanmış  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  nümunələri üçün temperatur keçirmənin zamandan asılılıq qrafiki.

Tədqiq olunan  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Ni>$  nümunələrin kontaktların yapılmasında təmas sahəsi  $10^{-2} \text{ sm}^2$  gümüş pastadan istifadə edilmişdir. Kontaktların omikliyi cərəyan-gərginlik xarakteristikasından, nümunə boyu iki istiqamətdə potensialın ölçülməsi ilə müəyyən edilmişdir. Tədqiqatlar B 7-12 elektrometri əsasında yığılmış qurğuda aparılmışdır.  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Ni>$  nikellə

aşqarlanmış və aşqarlanmamış nümunələrinin statik VAX qrafiki Şəkil 1-də verilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi VAX-sında 8d əyrisinin orta hissəsində enmə baş verir, bu da istilik keçirmə əyrisində keçiriciliyin  $50 \text{ Vt/m} \times K$  qiymətində özünü göstərir. VAX-sında 12d əyrisi isə son qiymətində enmə istiqamətində düz xəttliliyindən çıxır. Bu da

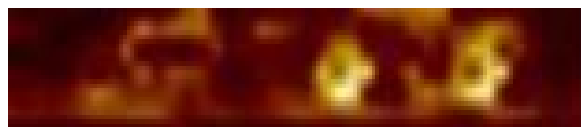
istilikkeçirmə əyrisində (Şəkil 2)  $Ni$ -in miqdarının artması ilə istilikkeçirmənin artmasına uyğundur və  $t=100^\circ\text{C}$  temperaturunda  $Ni$ -in istilikkeçirməsinin qiymətini  $92 \text{ Vt/m}\times\text{K}$  olduğunu təsdiqləyir.

VAX xarakteristikasından görünür ki, 2, 4, 8, 12 dəqiqə müddətində cərəyanın artması, 20-30 dəqiqə müddətdə isə cərəyanın azalması ilə geri dönüş edərək təmiz hala uyğun xarakteristika müşahidə olunur.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  bərk məhlulunun elektrik keçiriciliyinə təsir edir.

Nümunənin kontaktları, Otaq- $80^\circ\text{C}$ , temperatur fərqində aparılan ölçülərin temperatur keçiriciliyi  $H_{ti}$   $HT-820$  Body interaer termometr (Accuracy  $\pm 0,3^\circ\text{C}$ ) - pirometri vasitəsilə ölçülmüşdür. Ölçmənin nəticələri Şəkil 2-də göstərilmişdir.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi qrafikin növbəti nöqtələrinin addımı interkalyasiya müddətindən,  $Ni$  ionlarının müxtəlif konsentrasiyasından asılı olaraq 1-1,5-4-8-12-30 dəqiqədə keçiriciliyin artması, 2, 20 və 30 dəqiqədə azalması ilə müşahidə olunur.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  nümunələri  $Ni$ -lə interkalyasiyanın konsentrasiyasından asılı olaraq 2-4 dəq. intervalında istilikkeçirmənin qiymətini  $42 \text{ Vt/m}\times\text{K}$  -dən  $35 \text{ Vt/m}\times\text{K}$ -ə qədər endirmək mümkün olmuşdur. Qrafikdə iki oblastda (4 dəq. və 20 dəq.) piklərin minimumu müşahidə olunur. 40-70 intervalında yüksəliş  $Ni^{+}$  ionlarının təsiri ilə tərkibdə kvant nöqtələrin əmələgəlməsi, 70-30 intervalında enmə  $NiTe$  klasterləri ilə 70-100 intervalında yüksəliş  $NiTe$  naqilləri ilə əlaqədardır. Yarımkeçirici halogenid  $NiTe$  şəklində  $35 \text{ nm}$  diametrində altı bucaqlı dairəvi klaster alınır. Klasterlərin tərkibi dairə boyunca

6 sayda kvant nöqtələrindən təşkil olunmuşdur. İstilik keçirmədə bu kvant nöqtələr enerjini udur və bir istiqamətdə gücləndirilmiş şüaları şüalandırır və şüalandırdığı dalğaların uzunluğu kvant nöqtələrin ölçüləri ilə dəyişir. [9]



Şəkil 3.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{Ni}\rangle$  folqalarda məsələlər və klasterlər. [9]

Tədqiq olunan kvant nöqtənin ölçüləri 6 nm uzunluqlu kvant nöqtələri bir istiqamətdə laylararası iki koordinatlı lövhə ilə enerjini şüalandırır. Bu da istilik keçirməni, temperatur keçirməmi dəyişir. (Semicondoktr cuantum dot-SCD [10-11])

### Nəticə

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{Ni}\rangle$  istilik ötürülməsində azalma müəyyən edilmişdir, bu, van der Walls boşluğunun morfolojiyası ilə əlaqədardır. Sətdə  $\text{Te-Ni}$  klasterlərinin istilik axınının istiqamətinə paralel müstəvidə yerləşdiyi istiqamət üçün ən aşağı istilik keçiriciliyi müşahidə olunur ( $\sim 42-35 \text{ Vt/(m}\times\text{K)}$ ). Göstərilmişdir ki, nazik təbəqələrinin istiqaməti üzrə, homojen tərkiblə müqayisədə daha aşağı istilik keçiriciliyinə malik, fonon lokalizasiyasının müxtəlif dərəcələri və müvafiq olaraq daha çox istilik keçirici  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  təbəqələrinin istilik keçiriciliyi artırır.

- [1] <https://vt-metall.ru/articles/919-teploprovodnost-metallov/>.
- [2] *A.L. Xomey, I.B. Сафронов, А.Б. Филонов, Д.Б. Мугас.* Влияние морфологии поверхности и границ раздела на продольную фоновую теплопроводность в тонкопленочных структурах  $\text{Ge}(001)$  и  $\text{Si/Ge}(001)$  ФТП, выпуск 3, с. 131. 2023.
- [3] *A.M. Həşimov, S.R. Əzimova, K.Ş. Qəhrəmanov, Y.Q. Əsədov, S.Ş. Qəhrəmanov, M.A. Həsənov, N.M. Abdullayev.* Yeni nanokristallik skrukturlar əsasında termoelektrik nazik təbəqələrin işlənməsi, “Elektrotexnikanın texniki və fiziki problemləri” mövzusunda 15-ci Beynəlxalq Konfrans ICTPE-2019, İstanbul Rumeli Universiteti Türkiyə, səh. 108-112.
- [4] *L.D Gulay, I.D Olekseyuk.* Crystal structures of the compounds  $\text{Ni}_3\text{Te}_2$ ,  $\text{Ni}_{3-\delta}\text{Te}_2$  ( $\delta=0.12$ ) and  $\text{Ni}_{1.29}\text{Te}$  Journal of Alloys and Compounds Volume 376, Issues 1–2, 2004, p. 131-138.
- [5] *S.R. Azimova, Sh.S. Ismayilov, I. Gasimoglu, N.M. Abdullayev.*  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  crystal conductivity peculiarities, AJP FIZIKA 2022 volume XXVIII № 1, section En, p.58-60.
- [6] *S.R. Əzimova, A.M. Abdullayev.*  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  laylarında kristallik özəklərin və nanoməftillərin formalaşma xüsusiyyətləri, AJP Fizika jurnalı, 2021, Sec. Az. vol XXVII, № 4 səh. 46-50.
- [7] *S.R. Əzimova, N.M. Abdullayev.*  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{Ni}\rangle$  laylı kristallarında fonon dinamikası, “Fizikanın və astronomiyanın müasir problemləri” mövzusunda respublika elmi konfransı, Naxçıvan 2021, səh. 115-120.
- [8] *Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  «НАУКА» Москва-1973г., С 84.
- [9] *S.R. Azimova, N.M. Abdullaev.* Features of the formation of clusters in thin films  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{Ni}\rangle$ , Second International Bilateral workshop on science between Dokuz Eylül University and Azerbaijan National Academy of Sciences, 2022, Turkey-İzmir, səh. 33
- [10] *N.B. Singh, Richa Tomar.* Yarımkeçirici kvant nöqtələri, 2020, 26 səh. DOI: <https://doi.org/10.21741/9781644901250-12>.
- [11] *N.B. Singh, Richa Tomar.* Semiconductor Quantum Dots, Materials Research Foundations, 2021, Vol. 96, səh. 305-330.

S.R. ƏZIMOVA, N.M. ABDULLAYEV

**S.R. Azimova, N.M. Abdullaev**

**CLUSTER AND THERMAL CONDUCTIVITY IN LAYERED  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  crystals.**

Using the electrolytic method, introducing  $\text{Ni}^{2+}$  ions into  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{Ni}\rangle$  layers, a series of samples was obtained and the dynamics of the thermal conductivity coefficient of the material was revealed, where the boundaries of NiTe clusters formed on vacancies in the van der Waals layer contribute to a decrease in thermal conductivity.

**С.Р. Азимова, Н.М. Абдуллаев**

**КЛАСТЕР И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ .**

Электролитическим методом, введением ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в слои  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{Ni}\rangle$  получена серия образцов и выявлена динамика коэффициента теплопроводности материала, где понижению теплопроводности способствуют границы кластеров NiTe, образовавшиеся на вакансиях Ван-дер Ваальсового слоя.