ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 4 (2012) С. 895-897

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 4 (2012) P. 895-897

УДК 546.87/86'24:54-165

ISSN 1729-4428

А.З. Кулиев[1], Д.М. Фреик[2], Ф.К. Алескеров[1], Г.Т. Ахмедли[3], С.А. Насибова[1], Э.М. Магеррамов[4]

Поверхностные фазы на (0001) Bi_2Te_3 < Ge, Se >

[1]НПО «Селен» НАНА, Азербайджан, Баку
[2]Физико-Химический Институт Прикарпатского Университета, Украина, Ивано-Франковск
[3]Азербайджанский Медицинский Университет, Баку
[4]Бакинский Государственный Университет, Баку, e-mail: seyyare.nabiyeva@mail.ru

Рассмотрена морфология поверхности (0001) Bi_2Te_3 < Ga, $GeSe_2$ > сформированного в результате диффузионного переноса атомов Se и Ge в пространстве Te(1)-Te(1). АСМ-изображения выявили равновесные формы как наночастиц Se и GeTe, так и фазы вициналов $GeSe_2$. Поскольку диффузионные процессы происходят в изолированной среде то стабильность сформированных фаз и их свойства сохраняется.

Ключевые слова: морфология, диффузия, миграция, вициналы, фазы, квинтеты, нанообъекты, кристаллизация, поверхность, ступень.

Стаття поступила до редакції 05.06.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Изучение закономерностей поведения и распределения вещества примесей по поверхности слоистого кристалла представляет не только научный, но и прикладной интерес. Диффузия вдоль свободной поверхности кристалла является диффузией со стоками. Во всех реально осуществляющихся диффузионных процессах на поверхности кристалла необходимо учитывать роль многочисленных стоков, «кинетическую» макрошероховать и эшелоны ступеней [1].

Особо следует рассматривать поверхностную диффузию вдоль базовой поверхности между слоями $Te^{(1)}$-$Te^{(1)}$ $A_2^VB_3^{VI}$ [2, 3]. Проблема здесь заключается в выявлении закономерностей переноса массы в несвободном пространстве (каковым является среда между квинтетами). При этом процесс миграции сопровождается формированием наночастиц и других нанообъектов различных размеров и форм. Этому аспекту проблемы посвящены настоящие исследования.

Целью настоящей работы явилось выявление нанообъектов и межслоевых вициналов в Bi_2Te_3<GeSe>, сформированных в результате направленной диффузии атомов вдоль поверхности (0001) Bi_2Te_3.

I. Экспериментальные результаты

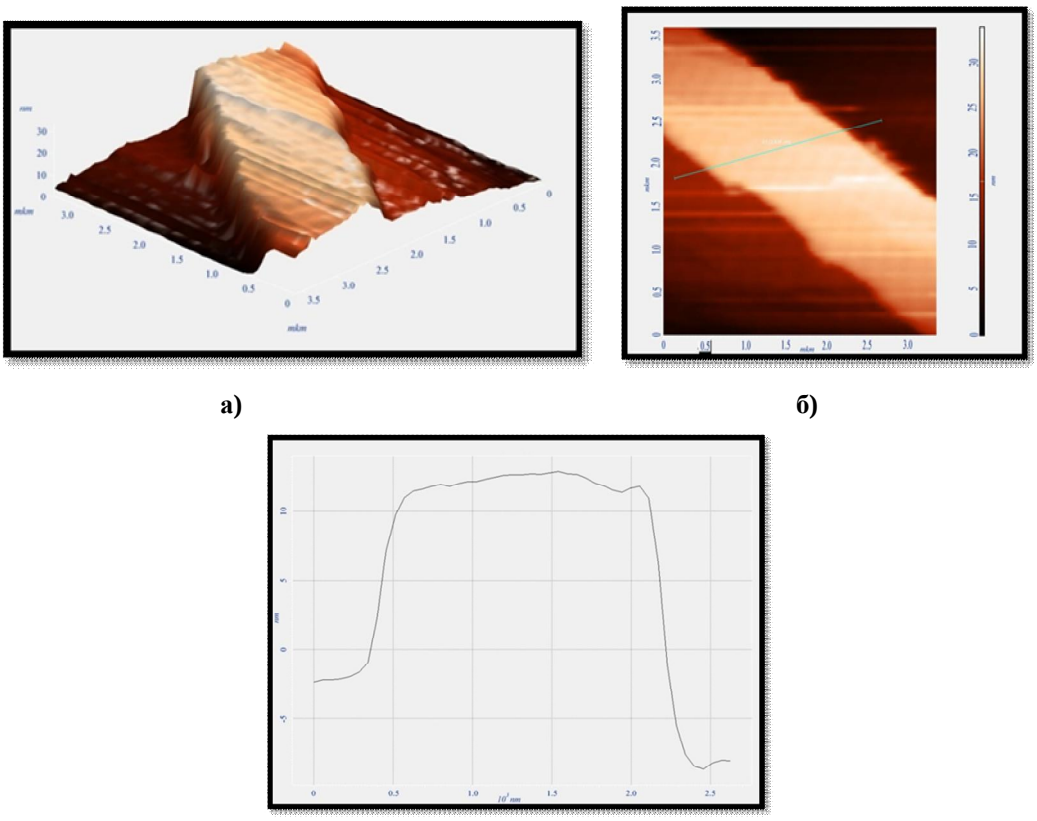
Образцы получали методом направленной кристаллизации по методике изложенным в [2, 3] с последующей диффузией атомов Se и Ge вдоль направления (0001) Bi_2Te_3. Изображения в 2Д- и 3Д-масштабах получали на Атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки «Solver Next» и на микроскопе марки JSM5410LV. Рентгендифрактометрические (РД) исследования поверхности (0001) проводились на дифрактометре фирмы Phips Panalytical (XRD).

АСМ-изображения базовой поверхности Bi_2Te_3<Ge,Se> приведены на рис. 1: а) 3Д-изображение, б) 2Д- изображение, в) профилограмма вдоль линии, данного на рис. 1,б.

Из анализа 3Д - изображения (рис. 1,а) и профилограммы (рис. 1,в) видно, что межслоевая наноступень имеет поперечный размер $\approx 2\cdot10^3$ nm и высоту ступени ≈ 12 nm. На данной поверхности видны более мелкие наноступени. В межслоевом пространстве в целом формируются наноступени в основном высотой ≈ 20 нм; наноступени меньшего размера наблюдаются и на самой ступени (рис. 1,а).

РД-снимки (см. рис. 2) подтвердили наличие на поверхности (0001) Bi_2Te_3 следов Se при $2\Theta=44^0$, 46^0 и 54^0, следов GeTe при $2\Theta = 18^0$, 45^0, 54^0, 64^0 и 73^0, рефлексы от $GeSe_2$ при $2\Theta = 18^0$, 45^0, 54^0, 65^0, 74^0. Более заметными оказались рефлексы от $GeSe_2$.

Как показывают РД-изображения (рис. 2) в между теллуридными квинтетами Bi_2Te_3



а) б)

в)

Рис. 1. Ступени роста в системе Bi_2Te_3<GeSe>.

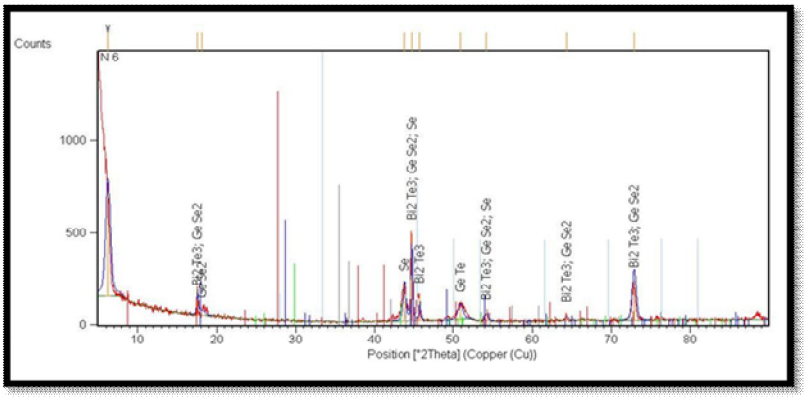


Рис. 2. Рентгендифрактограммы поверхности (0001) Bi_2Te_3-(Ge-Se)

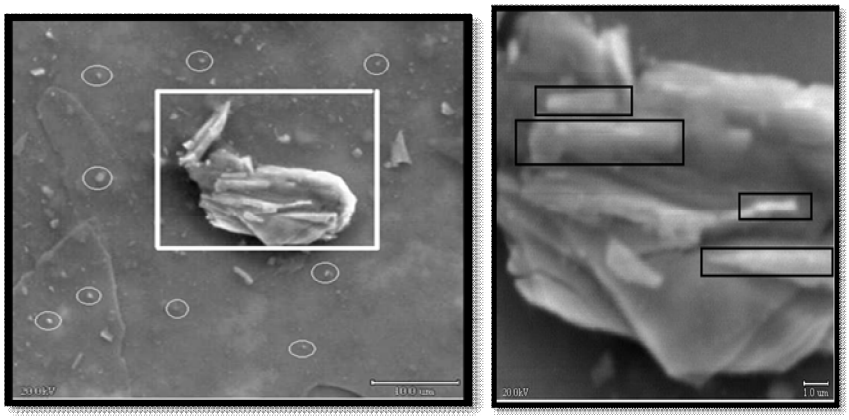


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения наночастиц и вициналов $GeSe_2$ на поверхности (0001) Bi_2Te_3.

сформировались соединения GeTe и $GeSe_2$ т.е. среда $Te^{(1)}$ - $Te^{(1)}$ оказалось наноконтейнером для модифицирования в нем соединений имеющих более высокие температуры плавления, таких как GeTe и $GaSe_2$.

При составах Ge и Se более 1 ат. % изменяется морфология базовой поверхности Bi_2Te_3. Так на рис.3 (а, б) электронно-микроскопические изображения снятые на микроскопе марки JSM541410LM выявили поверхностные структуры с определенной кристаллографической ориентацией.

II. Анализ экспериментальных результатов

Самоорганизованные слои как показали РД-снимки относятся к $GeSe_2$, Se и GeTe. Наростания $GeSe_2$ (выделен квадратной фигурой в центре рис.3(а)) слегка приподняты над поверхностью (0001) Bi_2Te_3 и очень сходны с вициналями Zn и ZnSb в Bi_2Te_3 [3].

Образовавшиеся кристаллы $GeSe_2$ на поверхности (0001) имеют наноразмеры по высоте, а ширина их колеблется в области скана 10x10 μm. Очевидно это вицинальные наросты $GeSe_2$ на базовой поверхности Bi_2Te_3, выросшие в условиях равновесия между фазой $GeSe_2$ и Bi_2Te_3. Малые наночастицы из которых в результате коалесценции сформировались вициналы при кристаллизации отмечены на рис. 3,(а) кружочками. Концентрация вводимых Se и Ge в Bi_2Te_3 не должна превышать 0,1 ат. %, во избежание возникновения фазы $GeSe_2$.

Морфология поверхности (0001) Bi_2Te_3 влияют на термоэдс (α) и электропроводность (σ) в системах: Bi_2Te_3-Ge, Bi_2Te_3-$GeSe_2$. Этот вопрос рассмотрен в соответствии с растворимостью Ge в Bi_2Te_3.

Ge не оказывает легирующего действия в теллуриде висмута, однако эта примесь снижает подвижность дырок при температурах ниже 150 К. Стабильные свойства в образцах Bi_2Te_3 < Ge > имеют значения α = 240 μkv/k и σ = 600 $ом^{-1}см^{-1}$. Дальнейшее легирование (Bi_2Te_3 96 моль %-Bi_2Se_3·4 моль %) донорными ($CdCl_2$) и акцепторными (Ge) примесями ($CdCl_2$ + Ge) до 0,07 вес % приводит к достижению термоэлектрической эффективности (Z) в пределах $(3,0 - 3,2)\cdot10^{-3}K^{-1}$. При увеличении концентрации примесей выше 0,1 ат. % Ge α резко падает ниже 100 μkv/k, σ имеет значения ниже 1000 $ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Можно считать, что мы имеем дело с нерегулярной структурой- т.е. с двухфазой областью.

Формирование ступенчатого рельефа часто начинается вблизи неоднородностей поверхности, в частности, вблизи террас. В процессе роста температуры в системе Bi_2Te_3-$GeSe_2$ каждая макроступень укрупняется и создается вицинальная поверхность (см. рис. 3).

Выводы

Механизм формированния межслоевых нанообъектов в Bi_2Te_3 < Ge, Se > имеет «кинетическую» направленность и при высоких концентрациях Se и Ge снижается термоэдс объемных кристаллов от 240 до 100 μkv/k. При легировании Bi_2Te_3 германием и селеном необходимо получать межслоевые нанообъекты малых размеров во избежание формирования вициналов типа $GeSe_2$. Z твердого раствора достигает высоких значений $3,0\cdot10^{-3}$ K^{-1} при легировании $CdCl_2$ + Ge в пределах $CdCl_2$ < 0,1вес.% и Ge ≈ (0,05 - 0,06) вес. %

[1] Ja.E. Geguzin, Ju.S. Kaganovskij. Diffuzionnye processy na poverhnosti kristalla (Moskva, 1984).

[2] A.N. Georgobiani, A.M. Pashaev, B.G. Tagiev. F.K. Aleskerov, O.B. Tagiev, K.Sh. Kahramanov. Neorganicheskie materialy 47(12), 1 (2011).

[3] F.K. Aleskerov, K. K.Shahramanov. Termojelektrichestvo 2, 44 (2009).

A.Z. Kulyev[1], D.M. Freik[2], F.K. Aleskerov[1], H.T. Ahmedli[3], S.A. Nasibova[1], E.M. Maherramov[4]

Surface Phases on (0001) Bi_2Te_3 <Ge, Se>

[1]NPO "Selenium" ANAS, Azerbaijan, Baku
[2]Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
[3]Azerbaydzhansky Medical University, Baku
[4]Bakinsky State University, Baku, e-mail: seyyare.nabiyeva @ mail.ru

The morphology of the surface (0001) Bi_2Te_3 <Ga, $GeSe_2$> formed by diffusion transport of atoms Se and Ge in the space $Te^{(1)}$-$Te^{(1)}$. AFM images showed the equilibrium shape of nanoparticles as Se and GeTe, and vicinal phase of $GeSe_2$. Since the diffusion processes taking place in an isolated environment, the stability of the formed phases and their properties are maintained.

Keywords: morphology, diffusion, migration, vicinal, phase, quintets, nano-objects, crystallization, surface, stage.