

03,08

Морфология поверхности лент и монокристаллов твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

© Л.Н. Лукьянова¹, И.В. Макаренко¹, С.О. Усов², С.В. Новиков¹, П.А. Дементьев¹, О.А. Усов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² НТЦ микроэлектроники РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 марта 2026 г.

В окончательной редакции 22 марта 2026 г.

Принята к публикации 22 марта 2026 г.

Представлены результаты исследований морфологии поверхности методами сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии для поликристаллических лент твердого раствора $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.45$), сформированных спиннингованием расплава при различных технологических параметрах. Для сравнения, наряду с лентами, был исследован монокристаллический твердый раствор при $y = 0.3$. Определены средние S_a , среднеквадратичные S_q и максимальные S_y высоты нанофрагментов из анализа локальных профилей, гистограмм распределения размеров от числа нанофрагментов и параметры зерен на поверхности. В монокристаллическом образце идентифицированы собственные и примесные дефекты на поверхности Ван-дер-Ваальса (0001). Показано, что основной пик на гистограмме равен высоте пятислойного пакета. Построены изображения обратной решетки методом быстрого преобразования Фурье, которые подтверждают сохранение гексагональной кристаллической структуры лент, однако по сравнению с монокристаллами структура становится деформированной.

Ключевые слова: твердые растворы на основе теллурида висмута, спиннингование, сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, дефекты, быстрое преобразование Фурье.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62932.9252

1. Введение

Термоэлектрики на основе теллурида висмута характеризуются высокой термоэлектрической эффективностью в рабочем интервале температур 100–500 К в зависимости от состава и концентрации носителей заряда и широко используются в качестве термоэлектрических преобразователей энергии различного назначения [1–3]. Рассматриваемые термоэлектрики относятся к трехмерным топологическим изоляторам (3D ТИ), в которых сильное спин-орбитальное взаимодействие инициирует устойчивые, нетривиальные поверхностные состояния, топологически защищенные от обратного рассеяния на дефектах и примесях, инвариантных относительно обращения времени [4–7]. Топологические явления, перспективные для практического применения в оптоэлектронике, спинтронике и других областях физики [8–12], стимулируют исследования аномальных свойств топологических поверхностных состояний фермионов Дирака.

Для исследования поверхностных состояний дираковских фермионов широко используются метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с атомным разрешением [7,13–15]. Метод СТМ используется для исследования морфологии поверхности соединений на основе Bi_2Te_3 , которые имеют ромбоэдрическую структуру тетрадимита с пространственной группой $R\bar{3}m$

(D_{3d}^5). Структура сформирована из пяти атомных слоев ($-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$); между атомами в слоях действуют ковалентные связи, а квинтетные слои слабо взаимодействуют друг с другом посредством сил Ван-дер-Ваальса, обеспечивая расслоение кристаллов по межслоевой поверхности (0001) [6,16]. В твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ атомы Se замещают атомы $\text{Te}(2)$, в основном находящиеся в третьем слое пакета [6].

Особенности морфологии поверхности позволяют провести систематизацию дефектов и определить параметры зерен на поверхности, которые оказывают влияние на электронный и фононный транспорт, что позволяет оптимизировать термоэлектрические свойства. Для твердых растворов на основе халькогенидов висмута характерно наличие заряженных собственных антиструктурных дефектов, вакансий теллура и висмута [17–19] и нейтральных примесных дефектов замещения атомов $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$, возникающих при образовании твердых растворов [14,18,20]. Параметры зерен на поверхности, их количество, размеры и особенно сопротивление границ оказывают влияние на термоэлектрические свойства [21]. Снижение сопротивления границ зерен является одной из причин роста подвижности, при этом теплопроводность снижается за счет дополнительного рассеяния фононов на границах. Потенциальные барьеры на границах зерен действуют как фильтр для рассе-

яния электронов с низкими энергиями, а электроны с высокими энергиями преодолевают барьер, обеспечивая рост коэффициента Зеебека [22–24].

В настоящей работе рассматриваются результаты исследований особенностей морфологии поверхности поликристаллических лент твердого раствора $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$, выполненные методами СТМ и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Ленты были сформированы спиннингованием расплава, который используется для получения эффективных термоэлектриков на основе Bi_2Te_3 [25–27].

Из анализа морфологии поверхности лент исследованы статистические характеристики, локальные профили и гистограммы, связанные с распределением высот отдельных фрагментов на поверхности, определены размеры и количество зерен. Методом быстрого преобразования Фурье (БПФ) проанализированы изображения обратной решетки. Проведено сравнение с аналогичными данными для монокристаллических термоэлектриков близкого состава при $y = 0.3$, для которых идентифицированы точечные дефекты из анализа профилей поверхности Ван-дер-Ваальса.

2. Морфология

Исследование морфологии поверхности поликристаллических лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ были выполнены с помощью высоковакуумного СТМ GPI-300 при комнатной температуре, давлении $1.5 \cdot 10^{-7}$ Па с разрешением при сканировании поверхности 0.05 \AA . Измерительные зонды из вольфрамовой проволоки диаметром $260 \mu\text{m}$ имели радиус закругления 15 nm после травления в растворе NaOH. Затем зонды отжигались при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ при 10^{-6} Па с последующей бомбардировкой ионами Ag^+ в течение 4 h при токе $7\text{--}8 \mu\text{A}$ и напряжении 3 kV. Аналогичные исследования морфологии лент была выполнены с помощью АСМ NTegra-Aura.

При формировании лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ методом спиннингования расплава струя расплавленного термоэлектрика под избыточным давлением аргона подается через отверстие в тигле на поверхность вращающегося барабана [25–28]. Исследования морфологии поверхности лент проводили при двух скоростях вращения барабана: $v_1 = 26 \text{ m/s}$ и $v_2 = 52 \text{ m/s}$. В результате спиннингования поверхность лент была покрыта слоем окислов теллура толщиной около 100 \AA при толщине лент $\sim 20 \mu\text{m}$. Такие ленты становятся наноккомпозитами с добавленными окислами теллура в матрицу твердого раствора $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$, что оказывает влияние на термоэлектрические свойства [25–28].

Для получения проводящей поверхности, необходимой для исследования морфологии, поверхность очищали ионной бомбардировкой Ag^+ . Также морфологию лент исследовали без дополнительной обработки поверхности, при этом зонд опускали через слой окисла до

получения туннельного контакта. Измерения на необработанной поверхности лент проводили при туннельном токе $I_t = 50 \text{ pA}$ и напряжении $U = -100 \text{ mV}$. Образцы твердого раствора $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ для исследований были вырезаны из монокристаллических зерен объемных слитков вдоль межслоевых плоскостей Ван-дер-Ваальса (0001), ориентированных по оси роста, перпендикулярной кристаллографической оси c_3 .

На рис. 1 и 2 приведены 2D морфологии поликристаллических лент для различных технологических параметров и площадей сканирования, для наглядности приведены соответствующие объемные 3D изображения морфологии.

Из обработки морфологии лент, полученной с помощью СТМ, на участках с площадями сканирования $S = 500 \times 500$ и $1500 \times 1500 \text{ nm}^2$ следует, что поверхность не является однородной. Статистические величины средних S_a , среднеквадратичных S_q и максимальных S_y высот отдельных фрагментов и высоты профилей поверхности могут значительно отличаться на различных участках поверхности лент в зависимости от обработки и скорости спиннингования (см. таблицу).

Увеличение значений S_a , S_q и S_y наблюдались на фрагментах морфологии (полученной методом СТМ) лент с поверхностью, обработанной ионами Ag^+ и без дополнительной обработки при росте скорости спиннингования от v_1 до v_2 (рис. 1 и таблица) для площадей сканирования $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (рис. 1 и таблица). При исследовании морфологии при малой площади $30 \times 30 \text{ nm}^2$ были обнаружены участки с низкими величинами S_a , S_q и S_y на обработанной ионами Ag^+ поверхности при высокой скорости v_2 (рис. 2, *a, b* и таблица). Исследования морфологии лент методом АСМ при скорости спиннингования v_2 (рис. 2, *e, h* и таблица) показали, что при больших площадях сканирования 8×8 и $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ статистические характеристики поверхности S_a , S_q и S_y значительно возрастают и сильно отличаются для фрагментов 1 и 2 вследствие роста неоднородности поверхности на больших площадях.

Морфология поверхности (0001) в образце $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (рис. 2, *c, d*) характеризуется высокой степенью упорядоченности атомов, выстроенных в единую, строго периодическую решетку, что вместе с низкими значениями параметров поверхности S_a , S_q и S_y (см. таблицу) указывает на монокристалличность твердого раствора.

3. Профили поверхности

При исследовании морфологии методом СТМ локальные профили поверхности (рис. 3, *a, b*), построенные в произвольно выбранных направлениях, для лент и монокристаллического образца (см. рис. 1 и 2), содержат длинноволновую модуляцию. Появление модуляции определяется локальными искажениями плотности поверхностных электронных состояний при флуктуациях

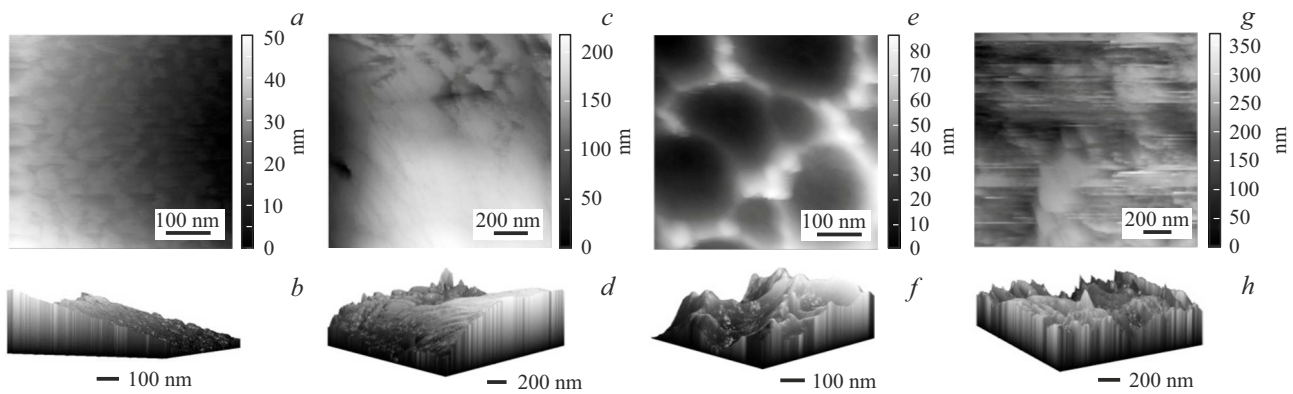


Рис. 1. Морфология фрагментов поверхности лент твердого раствора $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ без дополнительной обработки поверхности при скорости вращения барабана $v_1 = 26$ м/с (a, b) и при $v_2 = 52$ м/с (c, d) и после обработки поверхности ионами Ar^+ при скоростях v_1 (e, f) и v_2 (g, h).

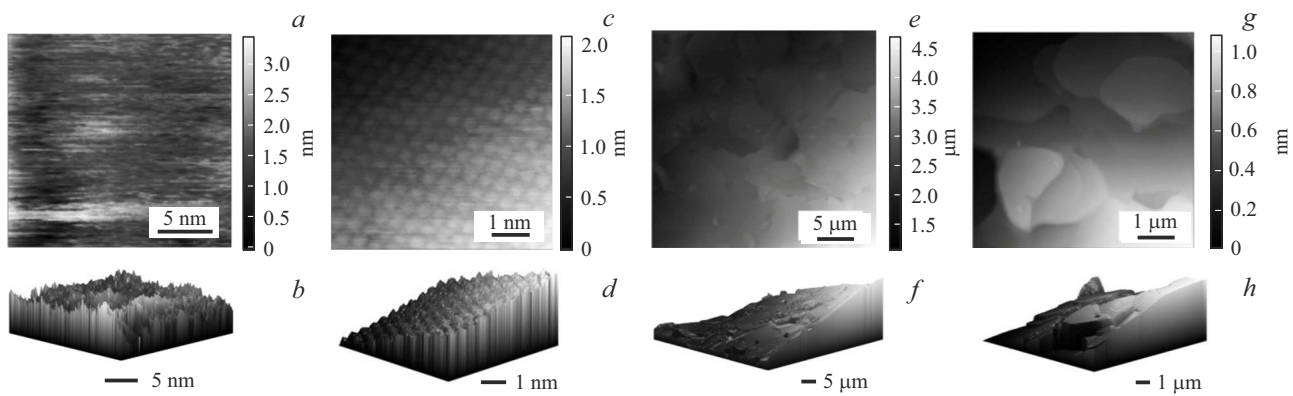


Рис. 2. Морфология фрагментов поверхности лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ при скорости спиннингования v_2 (a, b) после обработки поверхности ионами Ar^+ для малой площади сканирования, морфология поверхности Ван-дер-Ваальса (0001) монокристаллического образца $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (c, d) и морфология поверхности, полученная методом АСМ, после обработки поверхности ионами Ar^+ при скоростях v_2 для фрагментов поверхности 1 (e, f) и 2 (g, h).

Параметры морфологии поверхности поликристаллических лент твердого раствора $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ при различных технологических параметрах

№	Рисунок	Обработка поверхности	Площадь сканирования S , nm^2	Скорость v , м/с	S_a , nm	S_q , nm	S_y , nm
1	1, a	—	500×500	26	9.04	10.60	51.27
2	1, c	—	1500×1500 $(1.5 \times 1.5) \cdot 10^3$	52	31.39	38.92	215.42
3	1, e	Ar^+	500×500	26	16.12	19.30	86.12
4	1, g	Ar^+	$(1.5 \times 1.5) \cdot 10^3$	52	42.31	52.65	370.58
5	2, a	Ar^+	30×30	52	0.30	0.4	3.45
6	2, c^*	—	6×6	—	0.20	0.24	1.19
7	2, e	Ar^+	$(35 \times 35) \cdot 10^3$	52	628	753	3618
8	2, g	Ar^+	$(8 \times 8) \cdot 10^3$	52	213	256	1089

Примечание. * — данные для монокристаллического образца $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$.

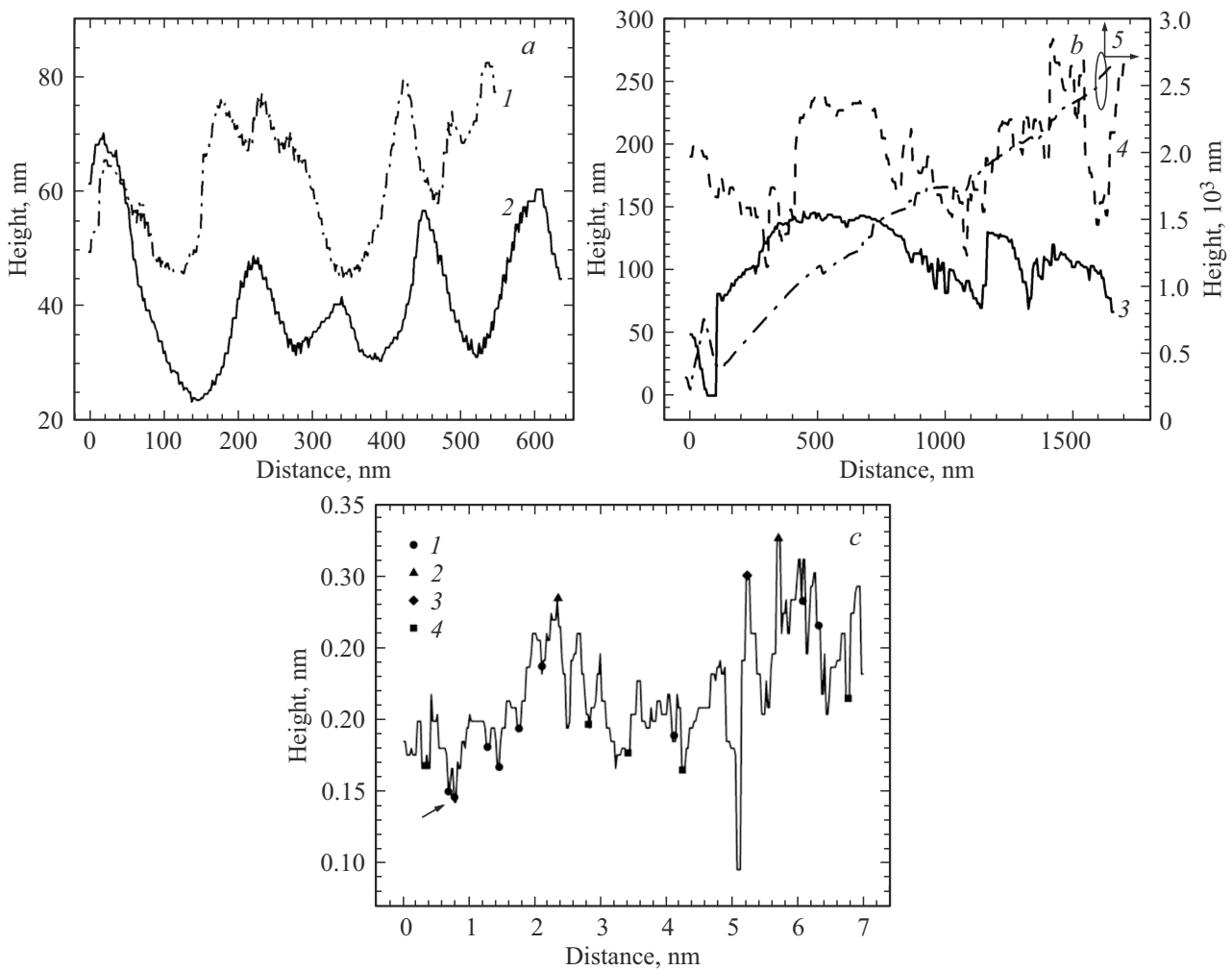


Рис. 3. *a, b* — профили поверхности лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$, полученные методом СТМ: *a* — без обработки поверхности при скорости спиннингования v_1 (кривая 1) и v_2 (кривая 2); *b* — после обработки поверхности Ag^+ при v_1 (кривая 3) и v_2 (кривая 4), а также профиль поверхности, полученный методом АСМ, после обработки Ag^+ при v_2 (кривая 5). *c* — профиль поверхности (0001) монокристаллического образца $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$: 1 — антиструктурные дефекты теллура Te_{Bi} , 2 — вакансии теллура V_{Te} , 3 — адсорбированный атом $\text{Te}(1)$, 4 — примесные дефекты замещения $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$.

кулоновского потенциала в результате замещений атомов $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ в твердых растворах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, что является причиной возникновения нейтральных точечных дефектов [14,18,20].

Из профилей поверхности лент (рис. 3) при площадях сканирования 500×500 и $1500 \times 1500 \text{ nm}^2$ (см. таблицу) следует, что высоты нанофрагментов возрастают с увеличением скорости от v_1 до v_2 независимо от обработки поверхности, что находится в согласии со статистическими поверхностными характеристиками S_a , S_q и S_y (таблица).

Для малых площадей сканирования поверхности 30×30 и $6 \times 6 \text{ nm}^2$ высоты нанофрагментов, полученные из локальных профилей, уменьшаются (рис. 2, *a* и *c*), наименьшие высоты нанофрагментов наблюдались на поверхности монокристалла (рис. 2, *c*). Наибольшие высоты нанофрагментов были получены при исследовании поверхности лент методом АСМ (рис. 2, *e* и *g*).

В монокристаллическом образце $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (рис. 3, *c*) на профилях поверхности (0001) были обнаружены собственные точечные антиструктурные дефекты теллура на местах висмута Te_{Bi} [17–19,29]. Кроме того, на рис. 3, *c* наблюдались вакансии V_{Te} и адсорбированный атом (адатом) $\text{Te}(1)$ на поверхности, для образования которых требуется большая энергия, чем для антиструктурных дефектов [17,18]. На рис. (рис. 3, *c*) также показаны нейтральные примесные дефекты, замещения $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ в подрешетке теллура [14,18,20].

Оценки характера дефектов проводили по величинам провалов для антиструктурных и примесных дефектов и величинам выступов для вакансий и адатомов на профилях поверхности, используя значения разности ковалентных атомных радиусов Bi , Te , Se [14,18,30]. Такие оценки дефектов согласуются с данными для твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [14], для которого величины про-

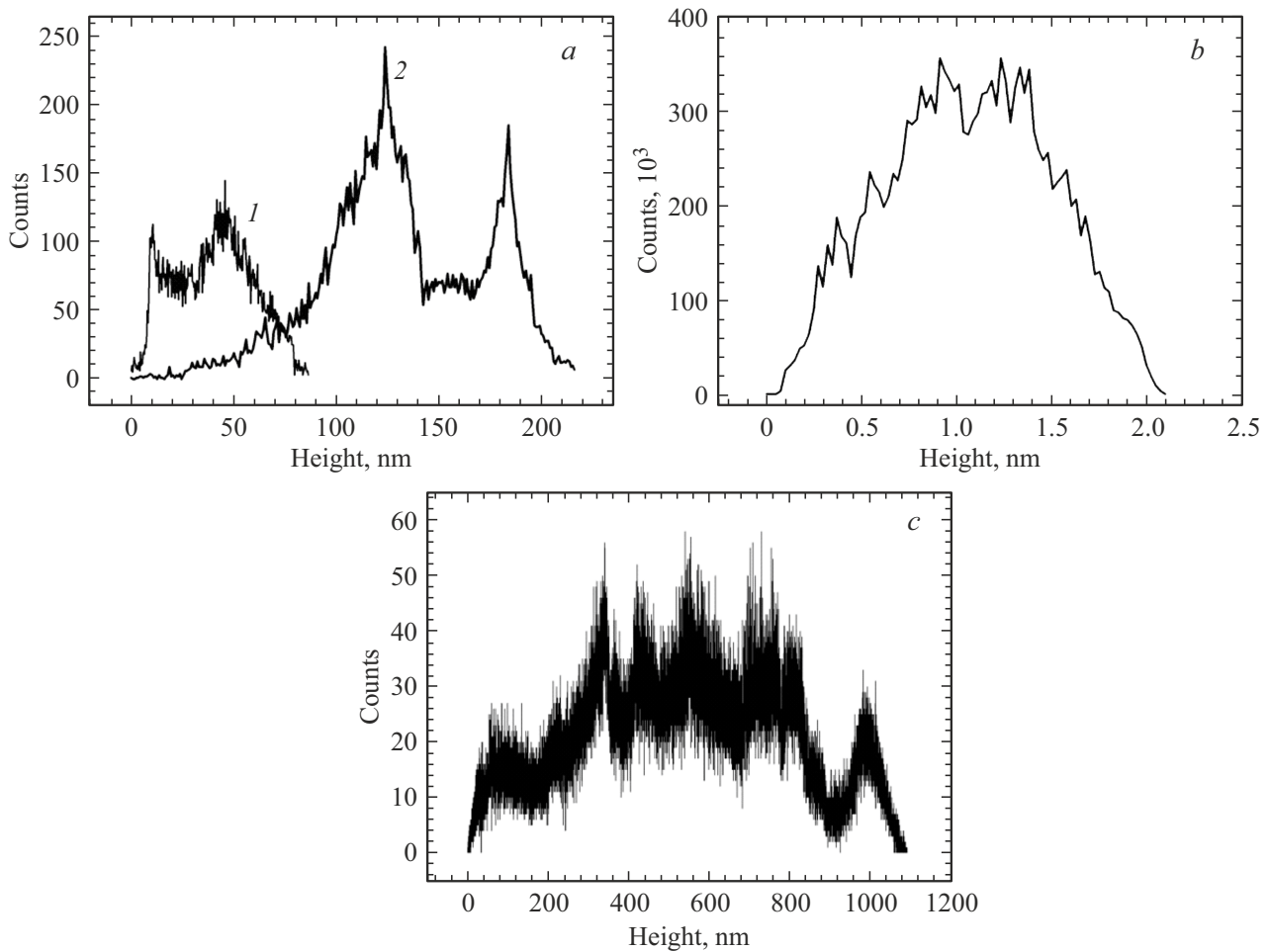


Рис. 4. Гистограммы распределения высот нанофрагментов на поверхности лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ (a) без обработки поверхности при скорости спиннингования v_1 (кривая 1), после обработки поверхности ионной бомбардировкой Ag^+ при v_2 (кривая 2), для монокристаллического образца $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (b) и гистограмма, полученная методом АСМ, для ленты $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ при v_2 с поверхностью, обработанной Ag^+ (c).

валов на профилях поверхности (0001) рассчитывали в структурной модели для двух верхних слоев $\text{Te}\text{--}\text{Bi}$ пятислойного пакета.

Как показано в работе [31], из исследований спектров дифференциальной туннельной проводимости методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), на поверхности лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ и монокристалла $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ были обнаружены дефекты, которые создают локализованные электронные состояния в запрещенной зоне. Энергии этих дефектов могут быть как положительными, так и отрицательными, что соответствует появлению донорных антиструктурных дефектов Te_{Bi} и вакансий теллура V_{Te} , а также акцепторных дефектов Bi_{Te} и вакансий висмута V_{Bi} .

При оценке характера дефектов из анализа профилей морфологии поверхности в исследованных образцах не представляется возможным определить заряд дефектов. Однако, для твердых растворов n -типа на основе халькогенидов висмута более вероятным является появление донорных антиструктурных дефектов Te_{Bi} и вакан-

сий V_{Te} [17,18], однако не исключено наличие антиструктурных акцепторных дефектов Bi_{Te} и вакансий V_{Bi} .

4. Гистограммы поверхности

Гистограммы распределения высот нанофрагментов, на поверхности лент, полученные методом СТМ, характеризует не только рельеф поверхности, но и локализованную плотность состояний [18,20] (рис. 4, a и b), в отличие от гистограмм АСМ, определяющих только особенности рельефа (рис. 4, c).

Вид гистограмм, содержащих дополнительные пики, разделенные седлами, определяется неоднородным распределением рельефа на поверхности лент, деформацией решетки и образованием дефектов (рис. 4, a, кривые 1, 2). Особенности распределения высот и числа нанофрагментов на поверхности связаны со статистическими характеристиками S_x , S_y и S_z (таблица). В то время как на гистограммах возрастают высоты и число

нанофрагментов с увеличением скорости спиннингования независимо от обработки поверхности (рис. 4, *a*, кривые 1, 2), значения S_a , S_q и S_y также возрастают (см. таблицу). Значительный рост высот нанофрагментов на гистограмме ленты с обработанной Ag^+ поверхностью при скорости v_2 , полученной методом АСМ (рис. 4, *c*), сопровождается дальнейшим ростом величин S_a , S_q и S_y (см. таблицу).

Узкие, дискретные пики на гистограмме образца $n-Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ подтверждают высокую упорядоченность структуры, выявленную из морфологии поверхности (рис. 2, *c* и *d*), что характерно для монокристаллического образца (рис. 4, *b*). Основной пик вблизи ~ 1 nm соответствует высоте пятислойного пакета, а пики на дробных высотах, сдвинутые от основного на ~ 0.5 nm, свидетельствуют о наличии дефектов. Как следует из анализа локальных профилей поверхности образца $n-Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ (рис. 3, *c*), в нем может наблюдаться полный набор точечных дефектов, характерных для рассматриваемых материалов. Сдвиг основных пиков на ~ 0.5 nm соответствует третьему слою пакета $Te(2)$, что позволяет идентифицировать такие дробные пики в качестве дефектов замещения, так как замещения $Se \rightarrow Te$ в основном происходят в третьем слое пакета [32]. Дробные пики с меньшими периодами на рис. 4, *b* можно объяснить антиструктурными дефектами. Количество нанофрагментов, имеющих высоты основных пиков ~ 1 nm на гистограмме образца $n-Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ (рис. 4, *b*) достигает $3.5 \cdot 10^5$ и определяется строгой периодичностью решетки в монокристалле, а в лентах количество нанофрагментов с увеличением высоты резко снижается (рис. 4, *a* и *c*).

5. Зерна на поверхности лент

Из исследований морфологии (рис. 1 и 2) на поверхности всех лент были обнаружены зерна (рис. 5), которые, как и дефекты, оказывают влияние на термоэлектрические свойства [21–24]. Независимо от технологических параметров получения лент, наблюдались крупные зерна, которые занимали от 30 до 70% поверхности, и множество мелких зерен (рис. 5).

Количество и средняя высота зерен Z возрастают с увеличением скорости от v_1 до v_2 в лентах без дополнительной обработки поверхности (рис. 5, *a* и *b*). Обработка поверхности ионами Ag^+ увеличивает количество зерен (рис. 5, *c*) по сравнению с необработанной поверхностью (рис. 5, *b*) при одинаковой скорости v_2 . Средние высоты Z при малых площадях поверхности значительно уменьшаются для ленты на рис. 5, *c*.

Появление двух зерен на поверхности образца $n-Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ (рис. 5, *d*) не характерно для монокристалла и связано с особенностями расслоения объемного слитка твердого раствора. В процессе расслоения произошел отрыв пятислойного пакета $(-Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)-)$ не по всей поверхности

исследуемого образца, а только по ее части. Затем отрыв кристалла происходил от более высоко расположенного пакета, что привело к образованию ступени высотой 1 nm, равной высоте пакета, при этом мелкое зерно у границы обрыва пакета состоит из его обломков (рис. 5, *d*).

Формирование крупных и мелких зерен связано с особенностями анизотропного роста и кинетикой кристаллизации термоэлектриков на основе Bi_2Te_3 , полученных различными технологиями. Вследствие сильной ковалентной связи внутри слоев пятислойного пакета $(-Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)-)$ и слабыми силами Ван-дер-Ваальса между пакетами, преимущественный рост кристаллов наблюдается вдоль плоскости спайности (0001), которая характеризуется низкой свободной энергией [33,34], и в этом направлении зерна растут быстрее.

Высокие величины статистических характеристик S_a , S_q и S_y , большое количество зерен, размеры и сопротивление границ на поверхности лент $n-Bi_2Te_{2.55}Se_{0.45}$ приводят к значительному снижению подвижности и электропроводности σ по сравнению с монокристаллическим образцом $n-Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ [21]. Вследствие потенциальных барьеров на границах зерен происходит увеличение коэффициента Зеебека S за счет фильтрации носителей по энергиям, когда барьеры преодолевают только высокоэнергетические носители [22–24]. Поэтому параметр мощности $P = S^2\sigma$ в образце $n-Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, выращенном методом направленной кристаллизации, из которого был вырезан монокристалл, существенно выше, чем в образце, спрессованном из лент, сформированных при скорости v_1 . Величины P при $T = 300$ К равны $44 \cdot 10^{-6} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ и $13.5 \cdot 10^{-6} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ [28] соответственно.

6. Исследование морфологии методом БПФ

Анализ морфологии поверхности, выполненный методом БПФ, представляет собой спектр пространственных частот, который характеризует периодические особенности поверхности. Метод БПФ используется для определения периодичности структуры в рамках системы волновых векторов по результатам исследований морфологии поверхности, полученным СТМ [35,36]. Для монокристаллического образца яркие пятна на Фурье-образах изображений поверхности (0001), расположенные симметрично относительно центра зоны Бриллюэна в точке Γ , указывают на наличие периодических элементов на поверхности и демонстрируют гексагональную структуру кристалла (рис. 6, *a* и *b*), характерную для прямой и обратной решетки материалов на основе Bi_2Te_3 . Векторы GM и GK (рис. 6, *a*) и GM , GK_1 и GK_2 (рис. 6, *b*), определяют неэквивалентные направления в зоне Бриллюэна.

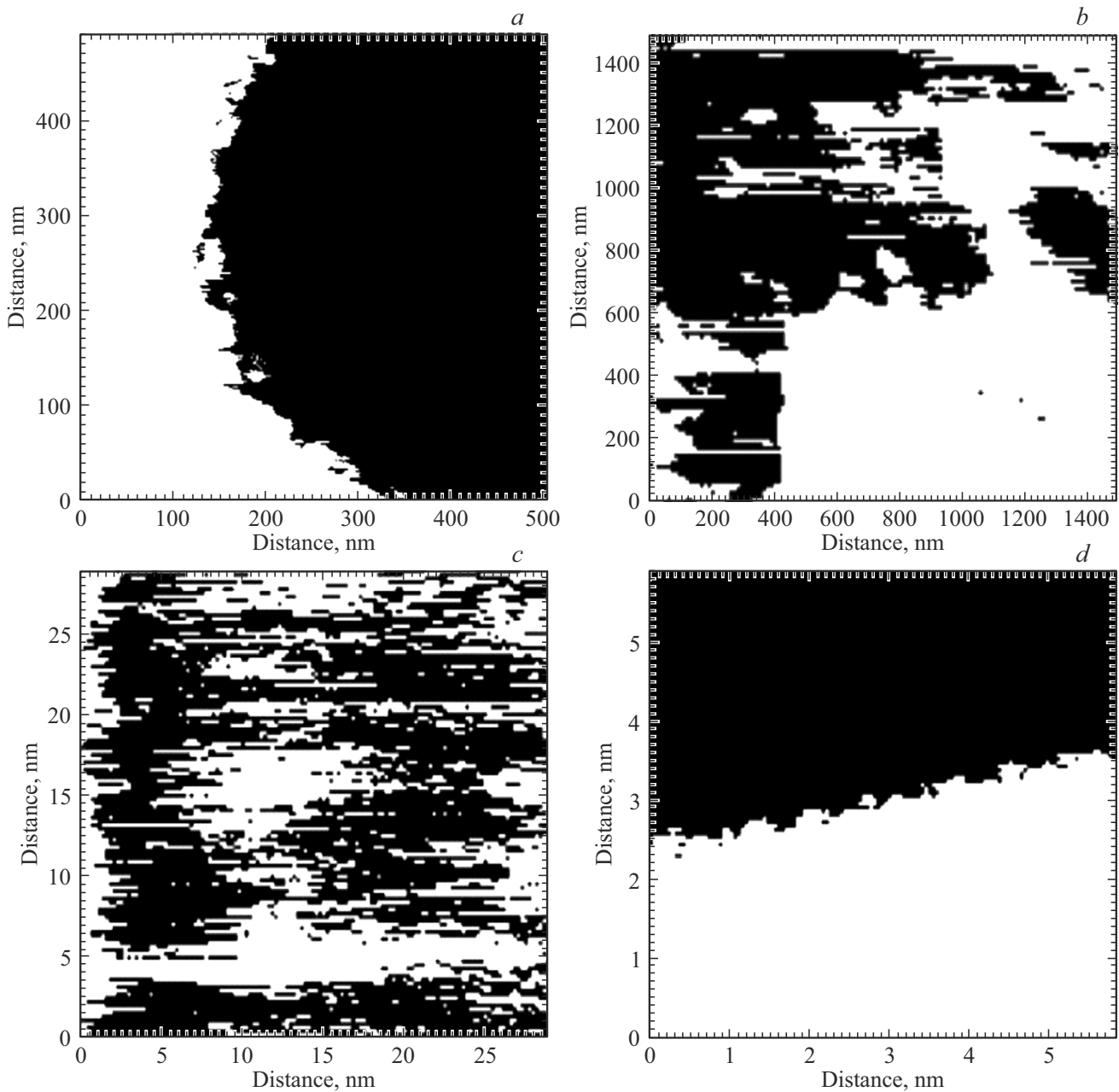


Рис. 5. Вид зерен на поверхности лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ без обработки поверхности при $v1$ (*a*) и $v2$ (*b*), с обработкой поверхности ионами Ag^+ при $v2$ (*c*), а также вид зерен на поверхности (0001) монокристаллического образца $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (*d*). Количество зерен: *a* — 19, *b* — 66, *c* — 332, *d* — 2; средняя высота зерен Z , nm: *a* — 62, *b* — 119, *c* — 1.8, *d* — 1.

Особенности интенсивности спектральных компонентов, наблюдаемые в окрестности точки Γ , связаны с интерференцией квазичастичных возбуждений поверхностных электронов на дефектах (рис. 6, *a* и *b*), известных как осцилляции Фриделя в металлах [36] и топологических изоляторах на основе халькогенидов висмута и сурьмы [37].

На Фурье-образах изображения поверхности ленты $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ (полученной при скорости $v1$) обработанной ионами Ag^+ , наблюдались пятна, подтверждающие гексагональную кристаллическую структуру лент

ты (рис. 6, *b*). Однако кристаллическая структура лент сильно деформирована вследствие процесса спиннингования, что приводит к появлению двойных, вытянутых, слабых пятен и значительным количеством дефектов (рис. 6, *b*) [31]. Двойные пятна образуют две сдвинутые друг относительно друга гексагональные решетки, которые характеризуются двумя наборами векторов ГК_1 и ГК_2 . Кроме того, в лентах возможен отрыв части атомов $\text{Te}(1)$ вследствие слабых связей между пятислойными пакетами. При этом усиливается вклад ковалентных связей в пакетах и происходит снижение

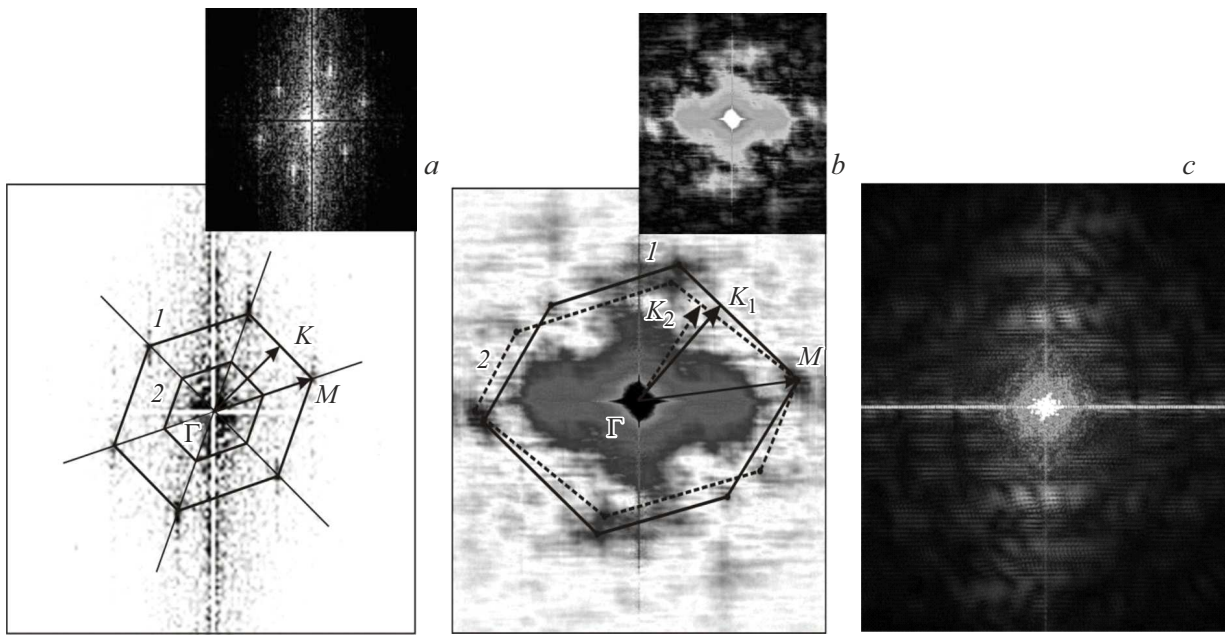


Рис. 6. Фурье-образы изображений поверхности (0001) монокристаллического образца $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (a) и лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ при скорости спиннингования v_1 с обработкой поверхности ионами Ag^+ (b), а также при v_2 без дополнительной обработки поверхности (c). Γ — центр обратной решетки и зоны Бриллюэна. На панели a: 1 — обратная решетка, 2 — зона Бриллюэна, ΓM и ΓK — векторы обратной решетки. На панели b: 1, 2 — обратная решетка, ΓM , ΓK_1 и ΓK_2 — векторы обратной решетки. На вставках приведены паттерны Фурье-образов.

влияния связей Ван-дер-Ваальса между пакетами. Такие атомы Te(1) могут образовывать наноструктуры в виде выступов, обнаруженных по краям лент твердого раствора $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$. Для лент, поверхность которых не обрабатывалась ионами Ag^+ , пятна на Фурье-образов становились еще более вытянутыми и слабыми и их количество многократно возросло (рис. 6, c).

7. Заключение

Исследования поверхности поликристаллических лент методом СТМ, полученных спиннингованием твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$, показали, что поверхность покрыта тонким слоем окислов теллура, толщиной около 100 Å. Наличие оксидного слоя на поверхности указывает на то, что исследуемые ленты являются наноккомпозитами, в которых в матрицу твердого раствора добавлены нановключения в виде окислов теллура, оказывающих влияние на термоэлектрические свойства.

Из анализа статистических характеристик морфологии лент, полученных из профилей и гистограмм поверхности, следует, что максимальные величины средних S_a , среднеквадратичных S_q и максимальных S_y высот отдельных фрагментов на поверхности возрастают с увеличением скорости спиннингования от $v_1 = 26$ м/с до $v_2 = 52$ м/с. Величины S_a , S_q и S_y в лентах значительно выше, чем в монокристаллическом образце $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$.

На гистограммах распределения высот в зависимости от числа нанофрагментов на поверхности лент обнаружены особенности в виде пиков, разделенных седлами, которые связаны с неоднородным распределением рельефа на поверхности лент. Высоты и количество нанофрагментов на поверхности лент возрастают с увеличением скорости спиннингования независимо от обработки поверхности, при этом также возрастают статистические характеристики поверхности S_a , S_q и S_y .

Для гистограмм монокристаллического образца $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ характерны узкие, дискретные пики и низкие величины S_a , S_q и S_y . Основной пик, выявленный на гистограмме, равен высоте пятислойного пакета и составляет около 1 нм, а дополнительные пики связаны с дефектами. Из анализа профилей поверхности (0001) в монокристаллическом образце $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ были обнаружены собственные точечные донорные антиструктурные дефекты теллура Te_{Bi} , вакансии V_{Te} , адатом Te и нейтральные примесные дефекты, возникающие при замещениях атомов $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$.

На поверхности лент было обнаружено малое количество крупных зерен и множество мелких зерен независимо от технологических параметров получения лент. Рост количества и площадей зерен, которые образуются при срастании отдельных фрагментов на поверхности, и увеличение количества фрагментов, имеющих наибольшие высоты, наблюдаются при высокой скорости спиннингования при обработке поверхности ионами Ag^+ .

Высокие величины статистических характеристик поверхности S_a , S_q и S_y , и большое число и размеры зерен приводят к значительному снижению параметра мощности в образце, спрессованном из лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$, по сравнению с образцом $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, полученным методом направленной кристаллизации, из которого был вырезан монокристалл.

Исследования морфологии поверхности лент $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ методом БПФ, подтверждает сохранение гексагональной кристаллической структуры при обработке поверхности ионами Ag^+ , однако по сравнению с монокристаллами $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ кристаллическая структура искажается. В результате деформации кристаллической структуры возникают двойные, вытянутые и слабые пятна, образующие две гексагональные решетки. Деформация кристаллической структуры при спиннинговании может быть связана с отрывом части атомов $\text{Te}(1)$ из пятислойных пакетов, что снижает влияние связей Ван-дер-Ваальса между пакетами и усиливает вклад ковалентных связей в пакетах. В отличие от лент, в монокристаллическом образце $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ четкие яркие пятна на Фурье-образцах изображений поверхности (0001), расположенные симметрично относительно центра зоны Бриллюэна в точке Γ , образуют гексагональную обратную решетку кристалла, которой соответствует гексагональная зона Бриллюэна.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.M. Rowe. Thermoelectric harvesting of low-temperature heat. 23-1. In *Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics* / Ed. D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton (2012).
- [2] H.J. Goldsmid, H. Julian. *Materials* **7**, 4, 2577 (2014).
- [3] *Thermoelectrics for Power Generation—A Look at Trends in the Technology* / Eds. S. Skipidarov, M. Nikitin. InTech (2016). P. 572.
- [4] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.H. Chu, Z.K. Liu, S.K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.X. Shen. *Science* **325**, 5937, 178 (2009).
- [5] M.Z. Hasan, C.L. Kane. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 4, 3045 (2010).
- [6] J.P. Heremans, R.J. Cava, N. Samarth. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 10, 17049 (2017).
- [7] T.-H. Liu, J. Zhou, M. Li, Z. Ding, Q. Song, B. Liao, L. Fu, G. Chen. *Proc. Natl Acad. Sci.* **115**, 5, 879 (2018).
- [8] M.J. Gilbert. *Commun. Phys.* **4**, 1, 70 (2021).
- [9] L. Zhang, J. Liu, J. Li, Z. Wang, Y. Wang, Y. Ge, W. Dong, N. Xu, T. He, H. Zhang, W. Zhang. *Laser. Photon. Rev.* **14**, 4, 1900409 (2020).
- [10] J. Zhu, T. Zhang, Y. Yang, R. Huang. *Appl. Phys. Rev.* **7**, 1, 011312 (2020).
- [11] J. Lee, J. Koo, Y.M. Jhon, J.H. Lee. *Opt. Express* **22**, 5, 6165 (2014).
- [12] H. Qiao, J. Yuan, Z. Xu, C. Chen, S. Lin, Y. Wang, J. Song, Y. Liu, Q. Khan, H.Y. Hoh, C.-X. Pan, S. Li, Q. Bao. *ACS Nano* **9**, 2, 1886 (2015).
- [13] Z. Alpichshev, J.G. Analytis, J.-H. Chu, I.R. Fisher, Y.L. Chen, Z.X. Shen, A. Fang, A. Kapitulnik. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 1, 016401 (2010).
- [14] H. Nam, Y. Xu, I. Miotkowski, J. Tian, Y.P. Chen, C. Liu, C.K. Shih. *J. Phys. Chem. Solids* **128**, 251 (2019).
- [15] T. Knispel, W. Jolie, N. Borgwardt, J. Lux, Z. Wang, Y. Ando, A. Rosch, T. Michely, M. Gruninger. *Phys. Rev. B* **96**, 19, 195135 (2017).
- [16] M.H. Francombe. *Brit. J. Appl. Phys.* **9**, 10, 415 (1958).
- [17] B. Wiendlocha. *J. Electron. Mater.* **45**, 7, 3515 (2016).
- [18] T. Zhu, L. Hu, X. Zhao, J. He. *Adv. Sci.* **3**, 7, 1600004 (2016).
- [19] A.M. Netsou, D.A. Muzychenko, H. Dausy, T. Chen, F. Song, K. Schouteden, M.J. Van Bael, C. Van Haesendonck. *ACS Nano* **14**, 10, 13172 (2020).
- [20] H. Beidenkopf, P. Roushan, J. Seo, L. Gorman, I. Drozdov, Y.S. Hor, R.J. Cava, A. Yazdani. *Nat. Phys.* **7**, 12, 939 (2011).
- [21] D. Zavaneli, R.B. Villoro, R.H. Naderloo, N.P. Rodriguez, S. Zhang, R. He, C. Scheu, G.J. Snyder. *Phys. Rev. Mater.* **9**, 6, 045402 (2025).
- [22] T.H. Nguyen, J. Enju, T. Ono. *J. Electrochem. Soc.* **166**, 12, D508 (2019).
- [23] J. Zheng, Y. Kodera, X. Xu, S. Shin, K.M. Chung, T. Imai, R.V. Ilnfeldt, J.E. Garay, R.J. Chen. *J. Appl. Phys.* **130**, 23, 235106 (2021).
- [24] B. Xu, M.T. Agne, T. Feng, T.C. Chasapis, X. Ruan, Y. Zhou, H. Zheng, J.-H. Bahk, M.G. Kanatzidis, G.J. Snyder, Y. Wu. *Adv. Mater.* **29**, 10, 1605140 (2017).
- [25] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, А.Г. Мальчев, И.Ю. Нихезина, М.В. Емельянов. *ФТП* **53**, 5, 659 (2019).
- [26] А.А. Мельников, В.Г. Костишин, С.А. Кичик, В.В. Аленков. *Известия вузов. Материалы электронной техники* **2**, 66 (2014).
- [27] S. Fan, J. Zhao, Q. Yan, J. Ma, H.N. Hng. *J. Electron. Mater.* **40**, 7, 1018 (2011).
- [28] С.В. Новиков, А.В. Ли, А.А. Шабалдин, В.Н. Вербицкий, И.А. Няпшасв. *ФТТ* **67**, 5, 800 (2025).
- [29] M.W. Oh, J.H. Son, B.S. Kim, S.D. Park, B.K. Min, H.W. Lee. *J. Appl. Phys.* **115**, 13, 133706 (2014).
- [30] J.C. Slater. *J. Chem. Phys.* **41**, 10, 3199 (1964).
- [31] Л.Н. Лукьянова, И.В. Макаренко, О.А. Усов, С.В. Новиков, С.О. Усов. *ФТТ* **67**, 12, 2257 (2025).
- [32] S. Jia, H. Beidenkopf, I. Drozdov, M.K. Fuccillo, J. Seo, J. Xiong, N.P. Ong, A. Yazdani, R.J. Cava. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 23, 165119 (2012).
- [33] D.L. Medlin, Q.M. Ramasse, C.D. Spataru, N.Y.C. Yang. *J. Appl. Phys.* **108**, 4, 043517 (2010).
- [34] N. Virk, O.V. Yazyev. *Sci. Rep.* **6**, 20220 (2016).
- [35] T.T. Pham, P. Vancsó, M. Szendrő, K. Palotás, R. Castelino, M. Bouatou, C. Chacon, L. Henrard, J. Lagoute, R. Sporcken. *npj 2D Mater. Appl.* **6**, 1, 48 (2022).
- [36] L. Petersen, P.T. Sprunger, P. Hofmann, E. Lagsgaard, B.G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, A.M. Bradshaw, F. Besenbacher, E.W. Plummer. *Phys. Rev. B* **57**, 12, R6858 (1998).
- [37] W. Ko, I. Jeon, H.W. Kim, H. Kwon, S.-J. Kahng, J. Park, J.S. Kim, S.W. Hwang, H. Suh. *Sci. Rep.* **3**, 2656 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов