

PACS numbers: 61.05.cp, 66.30.Pa, 68.35.bg, 68.35.Dv, 68.35.Ja, 68.37.Ps, 71.20.Tx

Неравновесные процессы при самоинтеркаляции в слоистых кристаллах типа $A_2^V B_3^{VI}$

С. Ш. Кахраманов¹, Н. М. Абдуллаев²

¹Азербайджанский технический университет,
просп. Гусейна Джавида, 25,
AZ 1148 Баку, Азербайджан

²Институт физики им. Г. Б. Абдуллаева НАН Азербайджана,
просп. Гусейна Джавида, 131,
AZ 1143 Баку, Азербайджан

Обнаружена корреляция процессов образования объёмных наноостровков со значительным отклонением концентрации вакансий от равновесной и с наличием миграции атомов примеси из неустойчивых областей в межслоевое пространство $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI} <Cu>$ в процессе самоинтеркаляции. Изменения термоэдс и электропроводности со временем при комнатной температуре в системе $Bi_2Te_3 <Cu>$ и образование межслоевых наноостровков подтвердили процессы неустойчивости примесных центров в слоистых системах типа $A_2^V B_3^{VI} <легко диффундирующая примесь>$. Предложена структурная модель, учитывающая миграцию атомов примеси меди из неустойчивых вакансионных областей (зон-репеллеров) на поверхность $(0001)A_2^V B_3^{VI} <Cu>$ (зону аттрактора).

Виявлено кореляцію процесів утворення об'ємних наноострівців зі значним відхилом концентрації вакансій від рівноважної та з наявністю міграції атомів домішки з нестійких областей у міжшаровий простір $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI} <Cu>$ у процесі самоінтеркаляції. Зміни термоерс і електропроводності згодом за кімнатної температури в системі $Bi_2Te_3 <Cu>$ та утворення міжшарових наноострівців підтвердили процеси нестійкості домішкових центрів у шаруватих системах типу $A_2^V B_3^{VI} <легко дифундувальна домішка>$. Запропоновано структурний модель, що враховує міграцію атомів домішки Купруму з нестійких вакансійних областей (зон-відбивачів) на поверхню $(0001)A_2^V B_3^{VI} <Cu>$ (зону аттрактора).

A correlation is revealed between the processes of formation of bulk nanoislands with a significant deviation of the concentration of vacancies from the equilibrium one and with a presence of migration of impurity atoms from unstable regions into the interlayer space $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI} <Cu>$ during the self-intercalation process. Changes in both the

thermal e.m.f. and the electrical conduction in the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ system at room temperature with time as well as the formation of interlayer nanoislands confirm the instability of impurity centres within the layered $A_2^V B_3^{VI}$ -type <easily-diffusing impurity> systems. A structural model is proposed that takes into account the migration of copper-impurity atoms from unstable vacancy regions (repeller zones) to the $(0001)A_2^V B_3^{VI}\langle\text{Cu}\rangle$ surface (attractor zone).

Ключевые слова: дефекты, кристаллы, массообмен, динамические системы, аттрактор, репеллер.

Ключові слова: дефекти, кристали, масообмін, динамічні системи, аттрактор, відбивач.

Keywords: defects, crystals, mass transfer, dynamic systems, attractor, repeller.

(Получено 12 ноября 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос динамики легко диффундирующих примесей в кристаллической решётке халькогенидов висмута имел высокую значимость в связи с получением высокоэффективных термоэлектрических материалов, стабильностью их характеристик и контактов к ним, и приобрёл снова актуальность в связи с возможностью управления поверхностными состояниями топологического изолятора. В работе [1] появление поверхностных топологических состояний (TSS) связывали с перетеканием примесных атомов Cu из квинтетных слоёв в межслоевое пространство, что приводило к ухудшению кристаллического порядка в квинтетах и к выраженному подавлению подвижности объёмных электронов, а это, в конечном итоге, позволяло наблюдать перенос электронов в TSS.

Как известно, атомы Cu могут находиться в трёх разных положениях в кристаллах типа $A_2^V B_3^{VI}$: внутри квинтетных слоёв, между слоями и на границах двух позиций. Этому способствует слоистый характер их кристаллической структуры и делает возможным перемещение атомов меди из положений центров внедрения внутри пятислойных пакетов — квинтетных слоёв, где они находятся в активном донорном состоянии, в ван-дер-ваальсовы щели между квинтетами. При этом атомы Cu упорядочиваются и становятся электрически нейтральными [2], образуя наноструктурные элементы различной размерности, что часто приводит к уширению межслоевого зазора. Самоорганизация мигрирующих атомов в межслоевых промежутках приводит к образованию кластеров в виде nanoостровков и нанонитей, которые играют определённую квантово-механическую роль при локализации и пере-

даче заряда и тепла в них. Повышение термоэлектрической эффективности (Z) до $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в них возможно благодаря уменьшению теплопроводности при рассеянии фононов на нанобъектах (НО) и фононному конфайнменту при уширении межслоевого зазора. Избыточные вакансии возникают уже на самых ранних стадиях образования нанобъектов, соответственно дефектная атомная структура также влияет на особенности электронных свойств $A_2^V B_3^{VI}$, легированных легко диффундирующими примесями [3–8]. Для проявления этих эффектов геометрические размеры нанобъектов должны составлять не более 50 нм [9]. Особенности межатомного взаимодействия и квантово-размерные эффекты в наноструктурах отличают свойства нанокластеров от свойств монокристаллов, и свойства кластеров зависят от их размера, структуры и способа организации. Существуют три различных механизма, участвующих в процессах формирования наночастиц: коагуляция, коалесценция и агрегация атомов на малом кластере-зародыше. Знание преобладающего механизма и особенностей каждого из них позволяет управлять структурой и размером частиц. Одним из процессов, с помощью которых можно управлять структурой и размером частиц является коалесценция.

Массоперенос в кристаллах, приводящий к формированию наноструктур на поверхности кристаллов рассмотрен в [10–12]. Основные признаки, характеризующие процесс перестройки поверхности кристалла, — следующие [13–15]:

- этот процесс происходит только при наличии в кристалле градиентов электрического или теплового поля одной направленности;

- скорость коалесценции nanoостровков (НО) нелинейно изменяется во времени;

- явление обнаруживает пороговый характер;

- концентрация вакансий в объеме кристалла не является термодинамически равновесной;

- перестройка сопровождается массопереносом и образованием НО.

При рассмотрении характера перестройки поверхности кристаллов $A_2^V B_3^{VI}$ <примесь> полученные результаты и методика исследования могут быть использованы для изучения поверхности, как металлов, так и слоистых полупроводников [16, 17].

В процессе естественного роста и последующей миграции атомов в промежуточные слои $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ на базовой поверхности (0001) Bi_2Te_3 образуются примесные слои. АСМ-изображения поверхности (0001) $A_2^V B_3^{VI}$ <Cu> непосредственно после самоинтеркаляции меди используются при анализе механизма перехода легко диффундирующих примесей из зоны неустойчивых областей (называемых зонами репеллеров) в зону притяжения называемых аттракторами.

Эволюция таких систем описывается векторным полем в фазовом пространстве — абстрактном пространстве динамических переменных систем. Точка фазового пространства задаёт состояние системы, вектор в этой точке указывает направление изменения системы [17–19].

В процессе эволюции траектории перехода (отталкивающее множество) атомов начинаются в зоне репеллера и постепенно заполняют некоторую область фазового пространства. Далее в пределе траектории переходят в точки предельного множества — притягивающее предельное множество — аттрактор, «бассейн» (притяжения аттрактора). Устойчивый узел и устойчивый фокус являются аттракторами, неустойчивый узел неустойчивый фокус — репеллерами.

В связи с этим необходимо было определиться с областью неустойчивости в фазовом пространстве в кристаллической решётке. Очевидно, что неустойчивая область — это примеси меди в вакансиях и междоузлиях. За устойчивую область примем среду $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)} A_2^V B_3^{VI}$, которая имеет наибольший размер в кристаллической решётке. В эту зону в конечном итоге должны притягиваться траектории диффундирующих атомов, изображающих ход процесса.

По истечении «достаточно большого» времени каждая реалистическая динамическая система достигнет аттрактора. Результат отбора будет всегда совпадать с аттрактором в неоднородном пространстве с градиентом концентраций носителей заряда. Для характеристики всех этих устойчивых или квазиустойчивых конечных ситуаций в дифференциальной топологии используют общий термин «аттрактор» динамической системы, куда можно включать устойчивые точки, замкнутые орбиты и аperiodические кривые [17, 18]. Эти понятия и процессы необходимо учесть при принятии модели кристаллической решётки с зонами репеллеров и аттракторов согласно [19, 20].

С другой стороны, была предпринята попытка выявления нанообъектов, связанных с эффектами самоорганизации на поверхности $(0001)A_2^V B_3^{VI}$ <примесь>, приводящими к образованию межслоевых НО.

Целью работы было выявление роли дефектных центров в механизме самоинтеркаляции легко диффундирующих примесей из вакансионных областей V_i и Te кристаллической решётки и рассмотрение её как процесса выпадения примесей в межслоевую область — зону аттрактора.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Пластины с ориентацией поверхности (0001) вырезались из об-

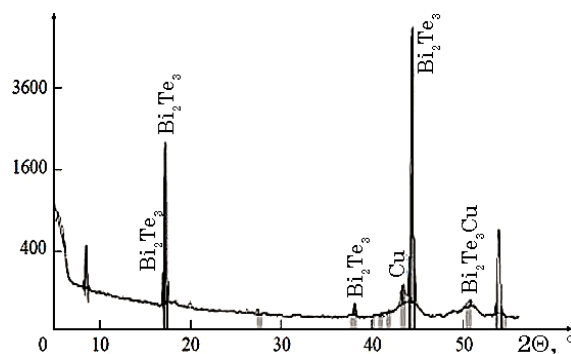


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма Bi_2Te_3 самоинтеркалированного медью.¹

разцов полученных вертикальной направленной кристаллизацией. Механическая обработка не производилась.

Электронно-микроскопические изображения получали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки SOLVER NEXT. Рентгенодифракционные исследования поверхности (0001) проводились на дифрактометре фирмы Philips Panalytical (XRD) (рис. 1).

В АСМ-изображениях на поверхности (0001) приведённые на рис. 2 наблюдаются характерные нанобразования для среды $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видим, при углах $2\theta = 44^\circ$ видны рефлексы меди, а при $2\theta = 51^\circ$ сформировано соединение Bi_2Te_3Cu .

Диффундирующие в межслоевое пространство частицы $\langle Cu \rangle$ не разрушают слои и в тоже время формируют между $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ нанобъекты (см. рис. 2, а).

Миграция атомов в среде $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI}$ приводит к созданию взаимодействующих объёмных и поверхностных дефектов с различной плотностью и размерами. Формирования межслоевых объектов связаны с коалесценцией и коагуляцией самоинтеркалированных атомов. Кроме того, НО приводят к повышению потенциального барьера между квинтетами при самоинтеркаливании меди в зоны $Te^{(1)}-Te^{(1)} Bi_2Te_3$, что приводит к сдвигу зон, чувствительных к увеличению межслоевого расстояния, обнаруженного в [7, 21].

При этом в процессе самоинтеркаляции формируются НО (см. рис. 2, а, б). Самоорганизация и образование НО в $Bi_2Te_3\langle Cu \rangle$ сопровождается затуханием движения атомов Cu.

В системе $Bi_2Te_3\langle Cu \rangle$ ход процесса самоинтеркаляции в фазовом пространстве теллурида висмута проведён в наблюдаемых

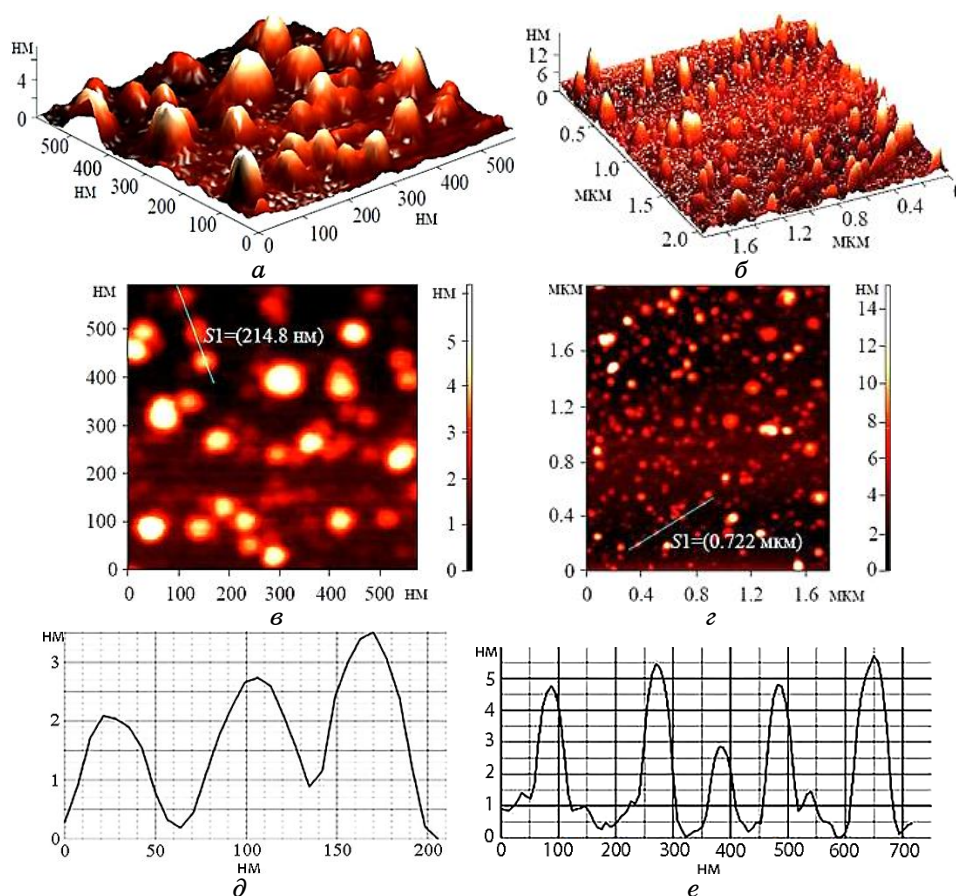


Рис. 2. АСМ-изображения межслоевых НО куполообразной формы и высотой от 3 до 5 нм в $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, присущие поверхностям, которые формируются в процессе самоинтеркаляции атомов Cu в зону аттрактора. *a* — 3D-АСМ-изображение самоинтеркалированного $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$; *б* — 3D-АСМ-изображение интеркалированного медью Bi_2Te_3 ; *в* — 2D-АСМ-изображение самоинтеркалированного медью Bi_2Te_3 ; *г* — 2D-АСМ-изображение $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$; *д* — профилограмма самоинтеркалированного медью Bi_2Te_3 ; *е* — профилограмма интеркалированного медью Bi_2Te_3 .²

двух крайностях. В основе этих процессов лежит первичное накопление атомов Cu во всех дефектных центрах решётки Bi_2Te_3 : вакансиях Bi или Te, между слоями $\text{Te}^{(2)}\text{-Bi}$, $\text{Bi}\text{-Te}^{(1)}$, а также в некоторой степени и между $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ в первый момент времени после завершения кристаллизации. Со временем при комнатной температуре начинается миграция атомов Cu в пространство $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$.

В [1] рассчитан диффузионный барьер для миграции атомов Cu

из квинтетного слоя в зазор, достигающий 0,57 эВ, причём концентрация легирующей примеси может оказывать определённое влияние на диффузионный барьер. Атомы Cu могут свободно мигрировать как внутри, так и между квинтетами, в то время как при пересечении границы им приходится преодолевать барьер в 0,57 эВ. Поскольку образование кластеров Cu между слоями определяет конечное направление атомной динамики, атомы Cu в слоях будут постепенно преодолевать барьер и формировать кластеры в межслоевом пространстве, оставляя беспорядок в квинтетном слое. Это приводит к выраженному подавлению подвижности объёмных электронов, что позволило наблюдать перенос электронов в TSS.

Для рассмотрения путей хаотической диффузии атомов Cu в $A_2^V B_3^{VI}$, их перемещения в зону $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ и путей агрегации их на плоскости (0001) с образованием НО дана модель схемы, представленная на рис. 3. Стрелками показаны первичные пути диффузии атомов Cu. Вертикальной кривой обозначены пути хаотического перемещения атомов из слоя $Bi-Te^{(1)}$ в зону $Te^{(1)}-Te^{(1)}$.

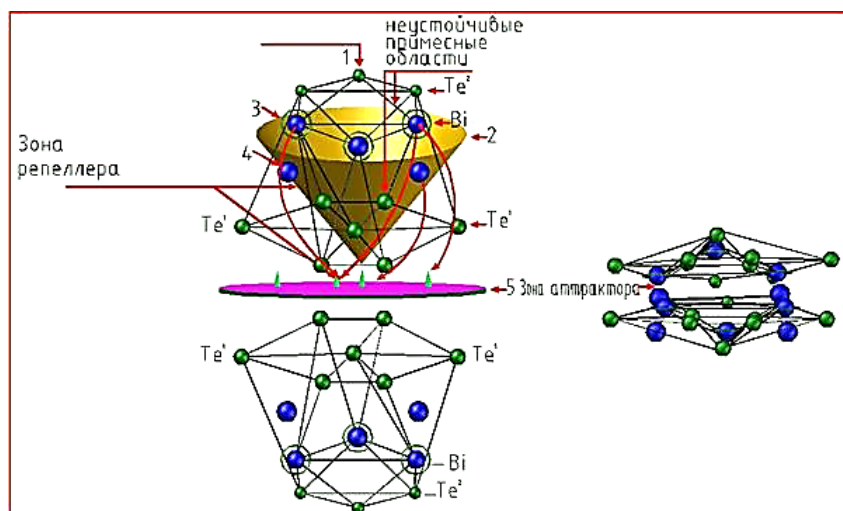


Рис. 3. Модель, демонстрирующая миграцию атомов меди в кристаллической решётке в первичный период кристаллизации. 1 — направление диффузии Cu при самоинтеркаляции; 2 — области «бассейна», из которых атомы Cu диффундируют в межслоевое пространство (зона репеллера); 3 — вакансионные области Bi с накопившимися атомами меди; 4 — вакансионные области с медью; 5 — межслоевая среда $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ (область предельных циклов). Двумя стрелками (сверху) указаны места («бассейны»), из которых выпадают атомы Cu в зону аттрактора (5) (область предельных циклов). Справа отдельно выделена зона аттрактора (между слоями $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ $Bi_2Te_3<Cu>$).³

Диффузия атомов Cu из слоя $\text{Te}^{(1)}\text{-Vi}$ в слой $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ атомов находящихся в местах вакансий Vi, в зону $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ показаны стрелками (рис. 3) При этом достигается порог устойчивости, как в морфологии, так и в стабильности электрических параметров: термоэдс и электропроводности.

В состоянии, далёком от равновесия, модель схемы на рис. 3 иллюстрирует такой неравновесный переход, слабые флуктуации могут переводить прежнюю структуру Vi_2Te_3 в структуру с межслоевыми элементами. Далее находящиеся в критическом состоянии малые НО путём коалесценции сливаются, образуя более крупные НО (рис. 3). Ориентация кристаллической решётки и начальное расстояние между наночастицами влияют на процесс последующей коалесценции и прочность образуемого перешейка между двумя частицами [22]. Геометрические размеры перешейка зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации и от ориентации кристаллической решётки. Кроме того, от этого зависит температура, при которой формируется перешеек, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц. Для того чтобы понять процесс формирования перешейка при коалесценции, авторы [23] предположили, что на ранней стадии, рост перешейка происходит за счёт уменьшения химического потенциала в точке контакта частиц. С ростом относительного размера перешейка отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, при этом ориентация кристаллической решётки не оказывает существенного влияния на эту зависимость. На скорость протекания процесса коалесценции будет также влиять величина межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект [24]. Наличие межфазной границы является ещё одним фактором, способствующим устойчивости такого рода наносистем.

Рассмотренные эффекты могут считаться особенностями процессов самоинтеркаляции в данных системах, с образованием межслоевых НО.

В данной схеме модели миграцию со временем атомов меди в межслоевое пространство в процессе самоинтеркаляции можно определить как признак динамических систем, а динамическим соответствием таких НО может являться зона аттрактора.

Фазовое пространство позволяет представить поведение нелинейной «хаотической» системы в наглядной геометрической форме. Слои $\text{Te}^1\text{-Vi-Te}^2\text{-Vi-Te}^1$ можно рассмотреть как лабиринты (фазовое пространство) по которому мигрируют легко диффундирующие атомы (например, Cu, Ni, Cr и др.). Происходящие изменения приводят к неустойчивым состояниям — к точкам бифуркации. Возникшие флуктуации хаотичны, некоторые из них затухают, остаются только те, которые образуют НО, притягиваю-

щие к себе множество траекторий развития системы — конусообразные области (см. рис. 3).

Стрелки 1 на рис. 3 указывают область «бассейн», из которой процесс по притягивающей траектории неизбежно выходит на определённый цикл и сохраняет в нем свою устойчивость в виде различных нанобразований. Эти циклы можно отнести к так называемым предельным циклам [18–20]. Согласно [19] любая динамическая система находит свой необычный поток, свой предельный цикл и остаётся в нем навсегда. В $Bi_2Te_3<Cu>$ наблюдается свой предельный цикл в виде закономерно распределённых нанобразований в среде $Te^{(1)}-Te^{(1)}$. Эти траектории можно назвать аттракторами, потому что они, подобно предельным циклам, притягивают к себе из неустойчивых областей траектории и образуют геометрические фракталы в диссипативной среде $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI}<примесь>$.

Обсуждаемые нами модели можно отнести к схеме, известной как «зоны», в которой изучаются и наблюдаются переходы «порядок–беспорядок» и «беспорядок–порядок» (самоорганизующиеся структуры).

Полученные картины распределения НО в зоне аттрактора влияют на наблюдаемые аномалии кинетических эффектов [6, 7], связанные с межслоевыми кластерами. Максимумы на кривых подвижности носителей заряда в зависимости от температуры в $Bi_2Te_3<легко диффундирующая примесь>$ при измерениях вдоль плоскости (0001) наблюдаются при $T = 80-120$ К. Агрегированные структуры, состоящие из межслоевых наноструктурных элементов, соединённых друг с другом непрерывной цепочкой кластеров, обеспечивают туннелирование по проводящим каналам, изменяя свойства всего кристалла только вдоль плоскости (0001). В полученных структурах $Bi_2Te_3<Cu>$ аномалии подвижности могут наблюдаться и в направлении перпендикулярном плоскости (0001). При этом нужно учитывать туннелирование электронов через упорядоченно близко расположенные НО и взаимодействие туннелирующих электронов с фононами.

Сформированные после самоинтеркаляции НО могут быть причиной осцилляционного характера кинетических параметров в $Bi_2Te_3<Cu>$ в перпендикулярных и параллельных направлениях магнитного поля.

4. ВЫВОДЫ

Нанообъекты, возникшие в зоне $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ и выявленные АСМ-изображениями в 2D- и 3D-масштабах, меняющиеся во времени в процессе самоинтеркаляции, можно определить как признаки динамических систем, соответствием которых может явиться зо-

на аттрактора. Если эти атомы из неустойчивой области попадут в зону аттрактора, они будут эволюционировать к устойчивому состоянию с возникновением множеств вариантов развития, одним из которых явились нанобъекты.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. Chen, Q. Chen, K. Schouteden, W. Huang, X. Wang, Zh. Li, F. Miao, X. Wang, Zh. Li, B. Zhao, Sh. Li, F. Song, J. Wang, B. Wang, C. Van Haesendonck, and G. Wang, *Nat. Commun.*, **5**: 5022 (2014); doi: 10.1038/ncomms6022.
2. J. Bludska, I. Jakubec, C. Drasar, P. Lostak, and J. Horak, *Philosophical Magazine*, **87**, No. 2: 325 (2007).
3. J. Bludska, S. Karamazov, J. Navratil, I. Jakubec, and J. Horak, *Solid State Ionics*, **171**: 251 (2004).
4. Б. М. Гольцман, В. А. Кутасов, Л. Н. Лукьянова, *ФТТ*, **51**, № 4: 706 (2009).
5. М. А. Коржуев, Л. Д. Иванова, *Неорган. матер.*, **42**, № 7: 789 (2006).
6. Ф. К. Алескерев, С. Ш. Кахраманов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 11: 1465 (2008).
7. С. Ш. Кахраманов, *Неорган. материалы*, **1**: 17 (2008).
8. С. Ш. Кахраманов, Ф. К. Алескерев, К. Ш. Кахраманов, С. А. Насибова, С. Б. Багиров, *Термоэлектрики и их применения: Сборник трудов* (2014), с. 1.
9. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, *Advanced Materials*, **19**, No. 8: 1043 (2007).
10. Ф. К. Алескерев, К. Ш. Кахраманов, С. Ш. Кахраманов, *Неорган. материалы*, **48**, № 5: 536 (2012).
11. А. А. Шкляев, М. Ичикава, *УФН*, **178**, № 2: 139 (2008).
12. Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, *Диффузионные процессы на поверхности кристалла* (Москва: Энергоатомиздат: 1984).
13. И. А. Зельцер, А. С. Карабанов, Е. Н. Моос, *ФТТ*, **47**, вып. 11: 1921 (2005).
14. G. M. Neumann, W. Hirschwald, and I. N. Stranski, *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl.: 619 (1967).
15. Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий, *Термодинамика и кинетика диффузии в твёрдых телах* (Москва: Металлургия: 1974).
16. В. Эбелинг, *Образование структур при необратимых процессах* (Москва: Мир: 1979).
17. Г. Николис, И. Пригожин, *Самоорганизация в неравновесных системах* (Москва: Мир: 1979).
18. Р. М. Кроновер, *Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории* (Москва: Постмаркет: 2000).
19. М. Р. Шредер, *Фракталы, хаос, степенные законы* (Ижевск: РХД: 2001).
20. М. Эйген, П. Шустер. *Гиперцикл. Принципы организации макромолекул* (Москва: Мир: 1982).
21. Е. В. Олешко, Э. И. Велиюлин, В. Н. Козыренко, С. Ш. Кахраманов,

- ФТП*, **25**, № 6: 1073 (1991).
22. A. Yu. Kolosov, D. N. Sokolov, N. Yu. Sdobnyakov, P. V. Komarov, S. S. Bogdanov, A. A. Bogatov, and V. S. Myasnichenko, *Journal of Nano and Electronic Physics*, **9**, No. 5: 05042 (2017).
 23. M. A. Asoro, *Nanotechnology*, **21**: 025701-1 (2010).
 24. A. N. Bazulev, V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **76**, No. 11: 1872 (2002).

REFERENCES

1. T. Chen, Q. Chen, K. Schouteden, W. Huang, X. Wang, Zh. Li, F. Miao, X. Wang, Zh. Li, B. Zhao, Sh. Li, F. Song, J. Wang, B. Wang, C. Van Haesendonck, and G. Wang, *Nat. Commun.*, **5**: 5022 (2014); doi: 10.1038/ncomms6022.
2. J. Bludska, I. Jakubec, C. Drasar, P. Lostak, and J. Horak, *Philosophical Magazine*, **87**, No. 2: 325 (2007).
3. J. Bludska, S. Karamazov, J. Navratil, I. Jakubec, and J. Horak, *Solid State Ionics*, **171**: 251 (2004).
4. B. M. Gol'tsman, V. A. Kutasov, and L. N. Luk'yanova, *Fiz. Tverd. Tela*, **51**, No. 4: 706 (2009) (in Russian).
5. M. A. Korzhuev and L. D. Ivanova, *Neorgan. Materialy*, **42**, No. 7: 789 (2006) (in Russian).
6. F. K. Aleskerov and S. Sh. Kahramanov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 11: 1465 (2008) (in Russian).
7. S. Sh. Kahramanov, *Neorgan. Materialy*, **1**: 17 (2008) (in Russian).
8. S. Sh. Kahramanov, F. K. Aleskerov, K. Sh. Kahramanov, S. A. Nasibova, S. B. Bagirov, *Termoelektriki i Ikh Primeneniya: Sbornik Trudov* (2014), p. 1 (in Russian).
9. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, *Advanced Materials*, **19**, No. 8: 1043 (2007).
10. F. K. Aleskerov, K. Sh. Kahramanov, and S. Sh. Kahramanov, *Neorgan. Materialy*, **48**, No. 5: 536 (2012) (in Russian).
11. A. A. Shklyayev and M. Ichikava, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **178**, No. 2: 139 (2008) (in Russian).
12. Ya. E. Geguzin and Yu. S. Kaganovskiy, *Diffuzionnyye Protsessy na Poverkhnosti Kristalla* (Moscow: Energoatomizdat: 1984) (in Russian).
13. I. A. Zel'tser, A. S. Karabanov, and E. N. Moos, *Fiz. Tverd. Tela*, **47**, No. 11: 1921 (2005) (in Russian).
14. G. M. Neumann, W. Hirschwald, and I. N. Stranski, *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl.: 619 (1967).
15. B. S. Bokshtein, S. Z. Bokshtein, and A. A. Zhuhovickii, *Termodinamika i Kinetika Diffuzii v Tverdyh Telakh* [Thermodynamics and Kinetics of Diffusion in Solids] (Moscow: Metallurgiya: 1974) (in Russian).
16. W. Ebeling, *Obrazovanie Struktur pri Neobratimyykh Protsessakh* [Formation of Structures at the Irreversible Processes] (Moscow: Mir: 1979) (Russian translation).
17. G. Nicolis and I. Prigogine, *Samoorganizatsiya v Neravnovesnykh Sistemakh* [Self-Organisation in Nonequilibrium Systems] (Moscow: Mir:

- 1979) (Russian translation).
18. R. M. Kronover, *Fraktaly i Khaos v Dinamicheskikh Sistemakh. Osnovy Teorii* [Fractals and Chaos in Dynamic Systems. Fundamentals of the Theory] (Moscow: Postmarket: 2000) (Russian translation).
 19. M. R. Schroeder, *Fraktaly, Khaos, Stepennyye Zakony* [Fractals, Chaos, Power Laws] (Izhevsk: RHD: 2001) (Russian translation).
 20. M. Eigen and P. Schuster, *Gipertsikl. Printsipy Organizatsii Makromolekul* [The Hypercycle: A Principle of Organization of Macromolecules] (Moscow: Mir: 1982) (Russian translation).
 21. E. V. Oleshko, Eh. I. Veliyulin, V. N. Kozyrenko, and S. Sh. Kahramanov, *Fiz. Tekhn. Polupr.*, **25**, No. 6: 1073 (1991) (in Russian).
 22. A. Yu. Kolosov, D. N. Sokolov, N. Yu. Sdobnyakov, P. V. Komarov, S. S. Bogdanov, A. A. Bogatov, and V. S. Myasnichenko, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **9**, No. 5: 05042 (2017).
 23. M. A. Asoro, *Nanotechnology*, **21**: 025701-1 (2010).
 24. A. N. Bazulev, V. M. Samsonov, and N. Yu. Sdobnyakov, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **76**, No. 11: 1872 (2002).

¹Azerbaijan Technical University,
25 Hussein Javid Ave.,
AZ 1148 Baku, Azerbaijan

²G. B. Abdullayev Institute of Physics, Azerbaijan N.A.S.,
131 Hussein Javid Ave.,
AZ 1143 Baku, Azerbaijan

¹ Fig. 1. X-ray diffractogram of the copper self-intercalated Bi_2Te_3 .

² Fig. 2. AFM-images of interlayer nanoscale objects of dome-shaped form and height from 3 to 5 nm in $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, which are formed during a self-intercalation of Cu atoms in the attractor zone. *a*—3D-AFM-image of the self-intercalated $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$; *b*—3D-AFM-image of the copper-intercalated Bi_2Te_3 ; *c*—2D-AFM image of the copper self-intercalated Bi_2Te_3 ; *d*—2D-AFM image of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$; *e*—profilogram of the copper self-intercalated Bi_2Te_3 ; *f*—profilogram of the copper-intercalated Bi_2Te_3 .

³ Fig. 3. Model showing the migration of copper atoms in the crystal lattice during the primary crystallization period. *1*—the direction of Cu diffusion during self-intercalation; *2*—the region of the ‘basin’, from which the Cu atoms diffuse into the interlayer space (repeller zone); *3*—vacancy regions of Bi with accumulated copper atoms; *4*—vacancy areas with copper; *5*—the interlayer medium $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ (region of limit cycles). The two arrows (at the top) indicate places (‘basins’), from which the Cu atoms fall into the attractor zone (*5*) (region of limit cycles). On the right side, there is separately allocated attractor area (between the layers $\text{Te}^{(1)}\text{—Te}^{(1)}$ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$).