

**České vysoké učení technické
Fakulta strojní**

**Czech Technical University in Prague
Faculty of Mechanical Engineering**

Ing. Čestmír Drašar, Dr.

Fyzikální vlastnosti monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$

Physical properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ single crystals

Summary

This paper summarizes some results of my research on thermoelectrics presented within habilitation talk. On the background of trends of research on thermoelectrics, it is dealing primarily with preparation and characterization of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ single crystals as a potential thermoelectric material.

The single crystals of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ prepared by a modified Bridgman technique were characterized by means of the X-ray diffraction analysis, composition profiles, and by measurements of the reflectance in plasma resonance region, transmittance, electrical conductivity $\sigma_{\perp c}$, Hall coefficient $R_H(\text{B}||c)$, Seebeck coefficient $\alpha(\Delta T \perp c)$, and by figure of merit Z . We observe changes of physical properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ due to incorporation of Sb into host structure of Bi_2Se_3 which are further discussed within a point defects model. The characterization was completed by the measurements of cyclotron resonance and Shubnikov – de Haas effect which reveal some features of its band structure. The results of the measurements can be concluded within following items:

- 1) Sb enters the Bi sublattice and forms uncharged point defects $\text{Sb}_{\text{Bi}}^{\times}$ - the entrance of Sb in the host structure obeys the Vegard's law.
- 2) From the transport measurements it is evident that the incorporation of Sb in the host structure of Bi_2Se_3 leads to a pronounced decrease of free electron concentration for the major part of Sb content except of very small content of Sb where a slight increase of free carrier concentration is observed. Both the optical and transport measurements on $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ give evidence that the scattering on acoustic phonons is predominant in the vicinity of $T = 300\text{K}$.
- 3) The change of electron concentration is qualitatively explained in terms of the interaction of Sb with native defects, bismuth antisites Bi'_{Se} and selenium vacancies $\text{V}_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}$.
- 4) The width of optical gap decreases with increasing content of Sb, due to Moss-Burstein effect and/or change of band structure of solid solutions.
- 5) The incorporation of Sb leads to a increase of figure of merit Z , however, it does not reach the values of state of the art materials.
- 6) There are two types of electrons of close effective mass in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ solid solutions, both in parabolic bands for the in plane transport. The cross-plane transport of electrons is characteristic by strong non-parabolicity.

Souhrn

Tento článek shrnuje výsledky mé výzkumné práce prezentované v rámci habilitační přednášky. Na pozadí celosvětového výzkumu termoelektrických materiálů věnuji pozornost především přípravě a charakterizaci monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ jako zajímavého termoelektrického materiálu.

Monokrystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ připravené modifikovanou Bridgmanovou metodou byly nejprve charakterizovány měřením mřížkových parametrů a vyšetřením homogenity krystalů. Dále jsem provedl měření optické odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu, optické propustnosti, elektrické vodivosti $\sigma_{\perp c}$, Hallova koeficientu $R_H(\text{B}||\text{c})$, Seebeckova koeficientu $\alpha(\Delta T \perp \text{c})$, a parametru termoelektrické účinnosti Z . Pozorované změny fyzikálních vlastností $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ způsobené vstupem Sb do hostitelské struktury Bi_2Se_3 diskutuji v rámci interakce vstupujícího Sb s přirozenými defekty, především antistrukturálními defekty Bi'_{Se} a vakancemi po selenu $V_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}$. Charakterizace byla doplněna o měření cyklotronové rezonance a Shubnikova – de Haasova efektu. Výsledky výzkumu lze shrnout do následujících bodů:

- 1) Sb vstupuje do podmřížky Bi a tvoří nenabitě bodové poruchy $\text{Sb}_{\text{Bi}}^{\times}$ - vstup Sb do hostitelské struktury splňuje Vegardovo pravidlo.
- 2) Z transportních měření je zřejmé, že vstup Sb do hostitelské mřížky má za následek výrazné snížení koncentrace volných elektronů pro vyšší obsahy Sb, zatímco při nízkém obsahu Sb se koncentrace elektronů zvyšuje. Jak z transportních, tak z optických měření je zřejmé, že blízko pokojové teploty je dominantním rozptylovým mechanismem volných elektronů rozptyl na akustických fononech.
- 3) Změna koncentrace elektronů může být vysvětlena pomocí interakce vstupujícího Sb s nativními poruchami (antistrukturální poruchy Bi'_{Se} a selenové vakance $V_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}$).
- 4) Optická šířka zakázaného pásu klesá s obsahem Sb a to především vlivem Mossova-Bursteinova efektu, popř. vlivem změny pásové struktury v důsledku substituce.
- 5) Substituce Sb za Bi v Bi_2Se_3 vede ke zvýšení hodnoty koeficientu termoelektrické účinnosti Z , ale nedosahuje hodnot materiálů aplikovaných v současné době.
- 6) Transport volných nositelů proudu v rovině kolmé na trigonální osu c je charakterizován dvěma parabolickými pásy s blízkými efektivními hmotami. Transport podél osy c v tuhých roztocích $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ je naopak charakteristický silnou neparabolicitou pasů.

Klíčová slova:

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, termoelektrické vlastnosti, transportní vlastnosti, optické vlastnosti, bodové poruchy, pásová struktura,

Key words:

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, thermoelectric properties, transport properties, optical properties, point defects, band structure,

Obsah	Strana
1. Úvod do termoelektriny	6
2. Fyzikální vlastnosti monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$	8
2.1 Úvod	8
2.2. Homogenita monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$	9
2.3. Mřížkové parametry monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$	10
2.4. Optické parametry monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$	11
2.4.1 Optické parametry monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ – odrazivost	11
2.4.2 Optické parametry monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ – propustnost	13
2.5. Transportní vlastnosti monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$	15
2.6. Parametr termoelektrické účinnosti Z krystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$	17
2.7. Struktura vodivostního pásu krystalů	18
3. Závěr	20
4. Literatura	20
5. Životopis	21

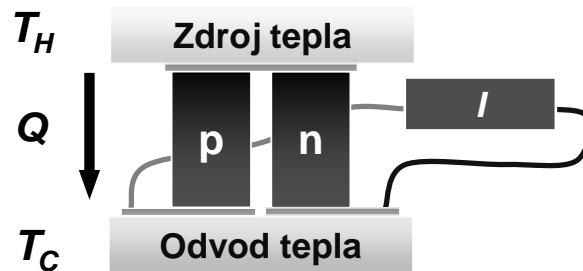
Fyzikální vlastnosti monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$

1. Úvod do termoelektriny

Termoelektrické (TE) jevy a jejich možné aplikace jsou známy již více než sto let. Pouze však asi padesát let jsou předmětem soustředěného výzkumu s cílem zvýšit účinnost tepelných strojů pracujících na tomto principu. V současné době nacházejí uplatnění dva, navzájem reciproké TE jevy:

- 1) Jev Seebeckův, při kterém dochází v TE generátoru k přeměně tepelného toku na elektrický proud. Použití: zdroje pro vesmírné mise, katodická ochrana potrubí, zdroje pro obecně nepřístupná místa...
- 2) Jev Peltierův, při kterém se využívá energie elektrického proudu na pumpování tepla (tepelný tok proti gradientu teploty). Použití: chlazení laserových diod, výkonových procesorů...

Oba jevy jsou dokumentovány na obrázku 1 na TE článku složeném z n- a p- typu polovodiče.

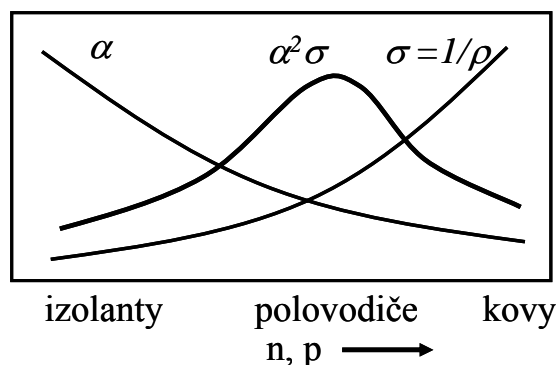


Obr.1. Schéma TE článku složeného z n- a p- typu polovodiče. Článek může pracovat jako TE generátor nebo TE tepelná pumpa (chladič). T_H je teplota horké strany, T_C je teplota chladné strany.

Maximální účinnost TE generátoru je dána výrazem (1). První zlomek na

$$\eta = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT}}{T_C/T_H + \sqrt{1 + ZT}} \quad T = T_C + T_H/2 \quad (1)$$

pravé straně vyjadřuje Carnotovu účinnost a druhý TE účinnost. Podobný výraz lze odvodit i pro Peltierovský chladič. Je tedy zřejmé, že účinnost obou jevů závisí na bezrozměrném parametru ZT který je dán výrazem $ZT = \sigma \alpha^2 T / \kappa$, kde σ je elektrická vodivost, α je Seebeckův koeficient, κ je tepelná vodivost a T je absolutní teplota. Na první pohled jsou požadavky na “dobrý“ termoelektrický materiál zřejmé. Na jedné straně potřebujeme materiál s co největší elektrickou vodivostí a Seebeckovým koeficientem, aby se minimalizovala produkce Jouleova tepla, respektive, aby článek produkoval dostatečně velké napětí a na druhé straně potřebujeme materiál s co nejnižší tepelnou vodivostí ke snížení tepelných ztrát vedením. Zásadní otázkou je, jak lze maximalizovat parametr ZT výběrem vhodného materiálu.



Obr. 2. Schema závislosti elektrické vodivosti σ , Seebeckova koeficientu α a výkonového faktoru $\alpha^2\sigma$ na koncentraci volných nositelů proudu v materiálu.

Pokusme se nejprve krátce analyzovat čítec parametr ZT , tzv. výkonový faktor $\alpha^2\sigma$. Na obr. 2 je schematicky znázorněna závislost výkonového faktoru na koncentraci volných nositelů. Je zřejmé, že optimum výkonového faktoru leží v oblasti vysoce dotovaných polovodičů. Obecné pochopení Seebeckova koeficientu poskytuje Mottova rovnice [1],

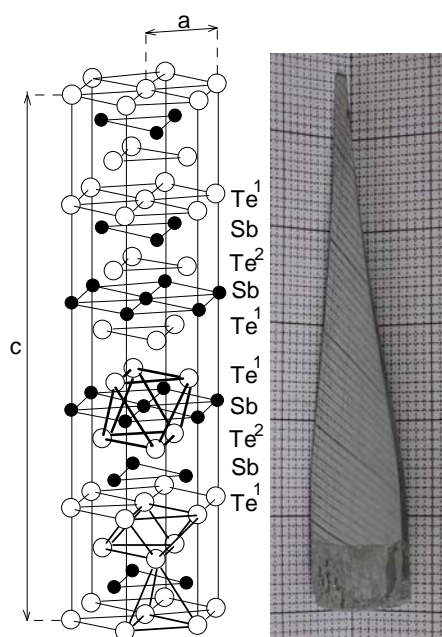
$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F}, \quad (2)$$

kde $\sigma(E)$ je elektrická vodivost jako funkce energie volných nositelů proudu (VNP) v okolí Fermiho energie. Za předpokladu, že rozptyl VNP nezávisí na energii, $\sigma(E)$ je úměrná pouze hustotě stavů v okolí Fermiho energie. Tento závěr sice nedává přímou odpověď na to, který materiál je nejlepší, ale každopádně poskytuje hrubou představu o tom, mezi kterými materiály hledat. Jednou třídou jsou materiály s komplexní strukturou, u kterých lze očekávat i komplexní elektronickou strukturu. Další skupinou jsou například materiály obsahující f-prvky, které mohou lokálně (energeticky vzato) zvyšovat hustotu stavů a tedy i $d \ln \sigma(E)/dE$. Pokud jde o tepelnou vodivost κ , je třeba podotknout, že se v zásadě skládá ze dvou složek, mřížkové složky κ_L a elektronické složky κ_e . Hodnotu elektronické složky tepelné vodivosti, která je dána transportem VNP nelze snižovat bez negativního vlivu na elektrickou vodivost. Oproti tomu mřížkovou složku tepelné vodivosti lze do značné míry ovlivnit, aniž bychom se významně dotkli ostatních parametrů. κ_L lze snížit buď zvýšeným rozptylem fononů, nebo omezením fononového spektra. Žádoucí jsou tedy opět komplexní struktury, ternární nebo kvaternární systémy složené z co nejtěžších atomů, popřípadě struktury, ve kterých se vyskytují atomy s velkou hodnotou “displacement” parametru. Vyjmenovaná kritéria poskytují hrubé vodítko při výběru materiálu, vytyčují oblasti, kde je větší pravděpodobnost nálezů TE zajímavého materiálu, ale nezaručují vysokou hodnotu ZT . Ve skutečnosti nezbývá, než systematicky studovat všechny slibné materiály. K takovým materiálům patří vedle řady dalších (např. $\text{AgSbPb}_{18}\text{Te}_{20}$, YbAl_3 , CoSb_3 , ...) i tuhý roztok $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ popsany níže.

2. Fyzikální vlastnosti monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$

2.1. Úvod

Jedním z materiálů, které jsem studoval z hlediska termoelektrických vlastností byl ternární systém $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$. Pro $x < 0.3$ náleží tyto tuhé roztoky do skupiny materiálů tetradymitové struktury (Prostorová grupa symetrie D_{3d}^5 , obr.3), které jsou základní komponentou TE aplikací pro pokojové teploty. Cílem bylo vyšetřit vliv tvorby tuhého roztoku na TE vlastnosti výchozího Bi_2Se_3 . Tuhé roztoky pro $x = 0 - 0.3$ byly připraveny ve formě monokrystalů pomocí Bridgmanovy metody. Jelikož se jedná o vrstevnatou strukturu, vypěstované monokrystaly jsou snadno štěpné. Na obr.3. vidíme štěpnou plochu monokrystalu $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{75}\text{Se}_3$. Optická dokonalost štěpných ploch poskytuje optimální podmínky pro měření odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu. Využil jsem proto této metody k prvotní charakterizaci připravených monokrystalů, pokud jde o koncentraci volných nositelů a jejich homogenitu podél osy pěstování. Jelikož Bridgmanova metoda je ve své podstatě směrovým



Obr. 3. Tetradymitová struktura (vlevo), rozštípnutý monokrystal $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{75}\text{Se}_3$ (vpravo).



Obr. 4. Objemové vzorky monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ pro měření transportních veličin.

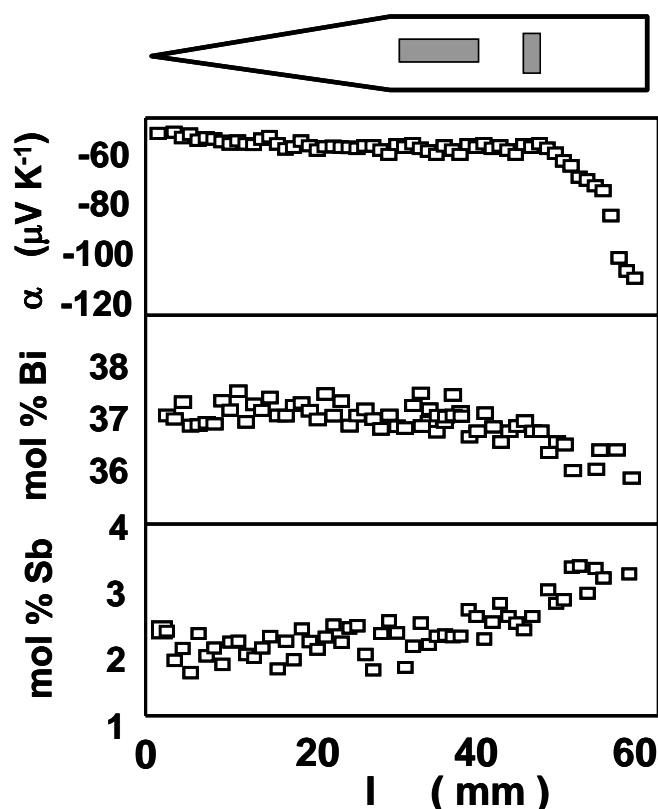
tuhnutím, věnoval jsme homogenitě připravených monokrystalů zvláštní pozornost.

Velmi snadná štěpnost těchto materiálů znamená také velmi delikátní přípravu objemových vzorků (obr.4), pro kterou nelze použít mechanické způsoby řezání. Objemové vzorky ($2 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$) jsem tedy vyřezával elektroerozivním způsobem. Všechny připravené vzorky jsem charakterizoval měřením mřížkových parametrů, elektrické vodivosti, Hallova koeficientu, Seebeckova koeficientu a vybrané vzorky také měřením tepelné vodivosti. Po

měření transportních veličin byly všechny vzorky podrobeny chemické analýze pomocí atomové absorpční spektroskopie, popř. rentgenové energiově-disperzní analýzy.

2.2. Homogenita monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$

Jelikož bylo z fázového diagramu zřejmé, že při pěstování monokrystalů není složení kapalné fáze identické se složením fáze pevné, zvláštní pozornost jsem věnoval homogenitě připravených monokrystalů. Tu jsem dále studoval jednak



Obr. 5. Změna Seebeckova koeficientu monokrystalu $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, koncentrace Bi a Sb podél osy tažení monokrystalu. Nahoře je schématicky znázorněn monokrystal a lokalizace vzorků pro transportní měření.

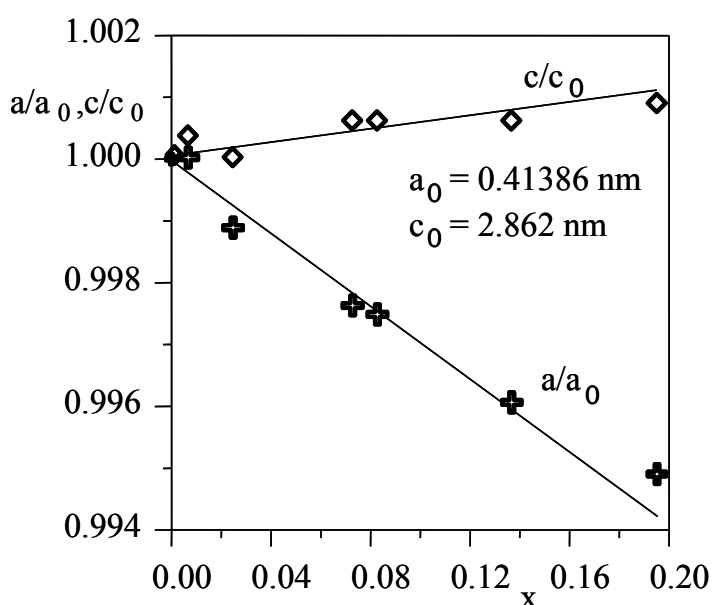
pomocí chemické analýzy, jednak pomocí mikrosondy, která umožňuje sledovat změny Seebeckova koeficientu na povrchu štípnutého monokrystalu. Výsledky jsou dokumentovány na obrázku 5 včetně schématického znázornění monokrystalu a lokalizace vzorků pro transportní měření. Vidíme, že díky tvaru ampule, je gradient složení v prostřední části monokrystalu prakticky roven nule. Proto jsem vzorky připravoval ze střední části. Směrem k čelu krystalu gradient stoupá. Této části lze výhodně využít ke studiu hraničních složení (maximální obsah Sb v tuhém roztoku). Přitom je nutné vzorky řezat kolmo ke směru tažení, aby byl vzorek homogenní podél delší hrany.

2.3. Mřížkové parametry monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$

Všechny studované vzorky byly rovněž podrobeny rentgenové strukturní analýze. Mým záměrem bylo na jedné straně vyšetření vývoje mřížkových parametrů při tvorbě tuhého roztoku a na druhé straně vyšetření případné přítomnosti cizích fází. Výsledky analýzy jsou shrnuty v tabulce 1 a graficky dokumentovány na obr. 6. Zatímco objem elementární buňky a mřížkový parametr a klesá se stoupajícím obsahem Sb v tuhém roztoku, mřížkový parametr c slabě roste. Z obr.6 je zřejmé, že závislost těchto parametrů na koncentraci Sb je téměř lineární a splňuje tedy Vegardovo pravidlo pro tuhé roztoky. Tento výsledek lze proto považovat za důkaz substitučního zabudování Sb do podmřížky Bi, tedy tvorbu bodových poruch $\text{Sb}_{\text{Bi}}^{\times}$. Všechny difraktogramy vykazovaly pouze difrakce příslušné tetradymitové struktuře a přítomnost cizí fáze je tedy vyloučena.

Tabulka 1 Mřížkové parametry a a c a objem elementární buňky V monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$.

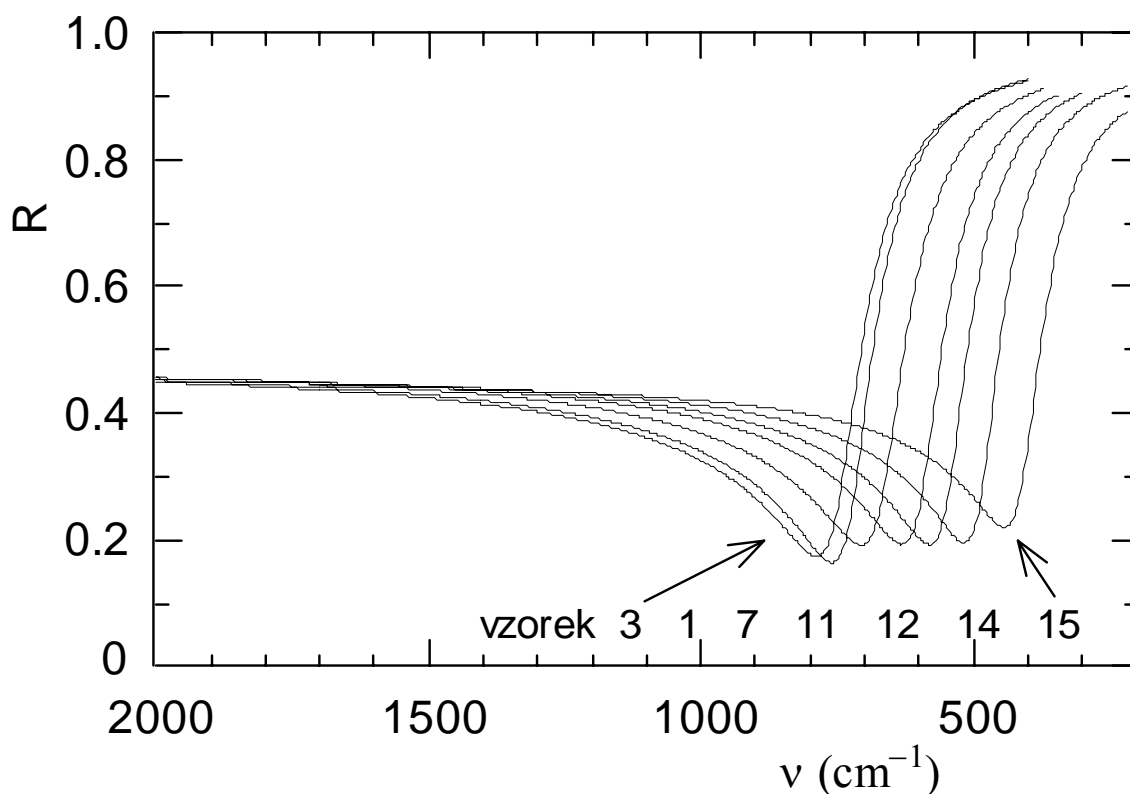
č. v.	x	a	c	V	c/a
[-]	[-]	[nm]	[nm]	[nm ³]	[-]
1	0	0.41386(4)	2.8620(2)	0.4245	6.915
2	0.005	0.41384(3)	2.8629(2)	0.4256	6.918
3	0.023	0.41337(6)	2.8619(4)	0.4236	6.922
4	0.071	0.41285(5)	2.8636(4)	0.4227	6.936
5	0.081	0.41279(3)	2.8636(2)	0.4226	6.937
6	0.135	0.41220(6)	2.8636(4)	0.4214	6.947
7	0.196	0.41172(9)	2.8644(6)	0.4205	6.957



Obr. 6. Relativní změna mřížkových parametrů monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$. a_0 a c_0 jsou mřížkové parametry výchozího Bi_2Se_3 .

2.4.1 Optické parametry monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ - odrazivost

Snadná štěpnost studovaných materiálů klade velké nároky na přípravu objemových vzorků. Na druhé straně však umožňuje snadnou přípravu opticky dokonalých zrcadlových ploch pro měření optických parametrů. S výhodou proto užíváme optická měření pro prvotní charakterizaci těchto materiálů. Tato měření poskytují cenné informace doplňující transportní měření, a na rozdíl od transportních měření, bez nároku na přípravu kvalitních kontaktů. Z obrázku 7, na kterém je prezentována odrazivost vzorků $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ v oblasti rezonanční frekvence plazmatu, je zřejmé, že odrazivost v této oblasti vykazuje výrazné minimum spojené právě s rezonancí plazmatu. Z polohy minim a tedy i rezonanční frekvence plazmatu ω_p jednotlivých vzorků, (tabulka 2, obr. 7) vyplývá, že vstup atomů Sb do krystalové struktury Bi_2Se_3 vyvolává v oblasti malých koncentrací Sb posun ω_p do oblasti vyšších frekvencí (vzorek č.3). Hodnoty ω_p pro vzorky s vyšším obsahem Sb jsou naopak situovány ve srovnání s polohou minima pro „čistý“ Bi_2Se_3 při nižších hodnotách frekvence.



Obrázek 7. Odrazivost krystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ v oblasti rezonanční frekvence plazmatu pro. Číslováno podle tabulky 2.

Vzhledem ke skutečnosti, že další případné rezonance (optické fonony, apod.) leží frekvenčně v dostatečné vzdálenosti, můžeme při analýze dat uvažovat pouze jedinou rezonanci, a to rezonanci volných nositelů. Experimentální závislosti $R(\nu)$ jsem fitoval pomocí vztahů pro reálnou (ϵ_1) a imaginární (ϵ_2) část komplexní dielektrické funkce [2] :

$$R = \frac{(n-1)^2 - k^2}{(n+1)^2 - k^2}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{1}{\frac{\omega^2}{\omega_p^2} + \frac{1}{\omega_p^2 \tau^2}} \right), \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{\varepsilon_\infty}{\omega\tau} \left(1 - \frac{1}{\frac{\omega^2}{\omega_p^2} + \frac{1}{\omega_p^2 \tau^2}} \right), \quad (5)$$

kde n je index lomu, k index absorpce, τ optický relaxační čas, ε_∞ permitivita pozadí a ω_p rezonanční frekvence plazmatu, která je pro jeden druh volných nositelů dána vztahem

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_\perp^*} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

kde m_\perp^* je efektivní hmotnost volných nositelů ve směru kolmém k trigonální ose c , N je koncentrace volných nositelů a ε_0 permitivita vakua. Z obdržených hodnot ε_∞ a ω_p byly ze vztahu (6) stanoveny poměry N/m_\perp^* poskytující údaj o koncentraci volných nositelů proudu, v našem případě o koncentraci volných elektronů. Výsledky provedeného rozboru jsou shrnuty v tabulce 2 spolu s výsledky analýzy měření propustností. Z tabulky je patrné, že malý obsah Sb zabudovaného do mřížky Bi_2Se_3 má za následek zvýšení hodnot rezonanční frekvence plazmatu ω_p i poměru N/m_\perp^* ; v oblasti vyšších koncentrací Sb tyto hodnoty klesají. Považujeme-li v prvním přiblížení hodnotu efektivní hmotnosti volných nositelů N/m_\perp^* za konstantní, je zřejmé, že substituce atomů Bi v krystalové mřížce Bi_2Se_3 atomy Sb vyvolává v oblasti nízkých koncentrací Sb zvýšení koncentrace volných nositelů proudu, v oblasti vyšších obsahů Sb je naopak koncentrace volných nositelů potlačována. Hodnoty dalších veličin, tj. optického relaxačního času τ a permitivity pozadí ε_∞ , získané analýzou odrazivosti, nevykazují s rostoucí hodnotou x ve vzorcích $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ výrazných změn. Za zmínku snad stojí pouze náznak snížení hodnoty ε_∞ , pozorované u vzorků s nejvyššími obsahy Sb (vzorky č. 14 a 15), které může naznačovat, že substituce Bi atomů atomy Sb v mřížce Bi_2Se_3 způsobuje změnu vazebných poměrů ve studovaných krystalech.

Tabulka 2. Optické vlastnosti krystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$. Čísla vzorků jsou shodná s tabulkou 3. Bližší popis uvedených parametrů je v textu.

č. vzorku	x [-]	ω_p [10^{14} s^{-1}]	τ [10^{-14} s]	N/m_{\perp}^* [10^{26} m^{-3}]	ϵ_{∞} [-]	K_{\min} [cm^{-1}]	η [-]
1	0	1.37	6.00	1.74	29.8	902	2.3
3	0.012	1.41	5.34	1.86	29.7	907	2.4
7	0.040	1.26	5.30	1.48	29.8	846	2.3
11	0.082	1.13	5.71	1.15	29.0	837	2.5
12	0.098	1.03	6.05	0.95	28.3	788	2.5
14	0.136	0.92	6.43	0.73	27.5	679	2.4
15	0.163	0.78	6.00	0.50	26.3	567	2.2

2.4.2 Optické parametry monokrystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ - propustnost

Vrstevnatá struktura a snadná štěpnost krystalů umožňuje také přípravu velmi tenkých vzorků ($\approx 10 \mu\text{m}$) pro měření optických propustností. Z prezentovaných propustností (obr.8) je zřejmé, že vzorky krystalů vykazovaly značnou propustnost; výrazné dokonale vyvinuté interference v těchto spektrech svědčí o vysoké optické kvalitě připravených tenkých vzorků. Pro polohy interferenčních maxim byly za použití odpovídajících hodnot propustnosti T a odrazivosti R vypočítány hodnoty absorpčního koeficientu K pomocí vztahu

$$K = \frac{1}{d} \cdot \ln \left(\frac{RT_{\max} + \frac{1}{2}(1-R)^2 + \frac{1}{2}\sqrt{4RT_{\max}(1-R)^2 + (1-R)^4}}{T_{\max}} \right). \quad (7)$$

Změny koncentrace volných nositelů proudu, vyplývající z analýzy rezonance plazmatu, by se měly projevit změnami absolutní hodnoty absorpčního koeficientu K . U vzorku s nejnižší hodnotou x (vzorek č.3) lze očekávat zvýšení (případně pouze nepatrnou změnu) hodnoty K , v oblasti vyšších koncentrací antimonu naopak pokles absolutní hodnoty K . Dobrá shoda experimentu s tímto předpokladem je zřejmá z obr. 9 a z hodnot absorpčního koeficientu K_{\min} v minimu křivek $K = f(h\nu)$, prezentovaných v tabulce 2. Na základě tohoto zjištění lze konstatovat, že výsledky získané z nezávisle provedených měření odrazivosti a propustnosti jsou v dobré shodě. Z

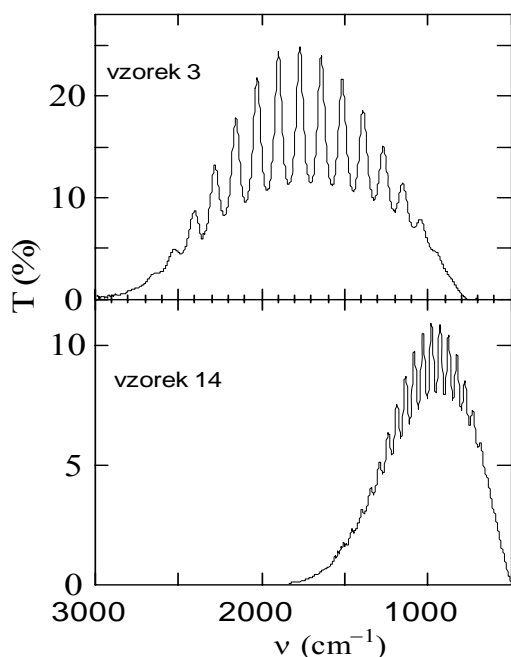
průběhů $\ln K = \ln \lambda$ (viz. obr. 9) je dále patrná výrazná změna polohy krátkovlnné absorpční hrany. Absorpční hrana nedopovaného Bi_2Se_3 se nachází v oblasti asi 0.20 eV, což je v dobré shodě s publikovanými hodnotami optické šířky zakázaného pásu 0.18 - 0.23 eV. Krátkovlnná absorpční hrana vzorku s nejnižším obsahem Sb (vzorek č. 3) je posunuta ve srovnání s polohou hrany Bi_2Se_3 k vyšší hodnotě energie. Poloha hrany vzorku č. 7 je prakticky stejná jako u nedopovaného Bi_2Se_3 . U dalších vzorků je s rostoucím obsahem Sb pozorován posun krátkovlnné absorpční hrany do oblasti nižších energií. Znamená to tedy, že substituce atomů Bi atomy Sb v krystalové mřížce Bi_2Se_3 má za následek v oblasti malých obsahů Sb pozorovatelný nárůst optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} , v oblasti vyšších koncentrací Sb hodnoty E_g^{opt} s rostoucím x ve vzorcích $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ klesají. Tuto skutečnost lze kvalitativně vysvětlit následujícím způsobem:

Poloha krátkovlnné absorpční hrany, resp. její změna, je dána společným účinkem dvou faktorů:

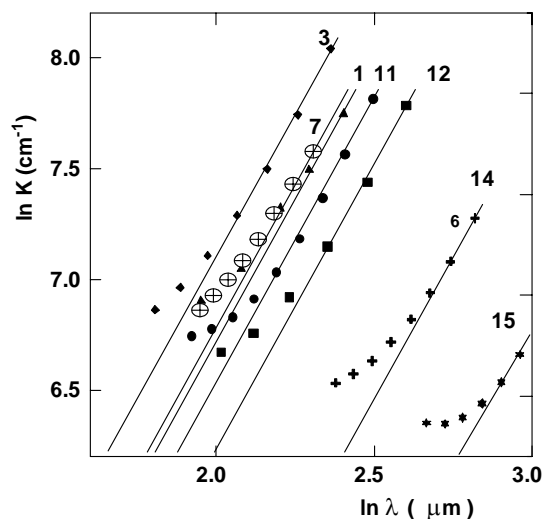
a) změnou šířky zakázaného pásu ve směsných krystalech polovodičů z důvodu tvorby tuhého roztoku; substituce atomů Bi v krystalu Bi_2Se_3 atomy Sb vede zřejmě ke zvětšení šířky zakázaného pásu,

b) Moss-Bursteinovým efektem, tj. posunem absorpční hrany v důsledku změny koncentrace volných nositelů proudu N ; zvýšení hodnot N vyvolává posun hrany k vyšším energiím a naopak pokles hodnot N posouvá hranu k energiím nižším.

Současné působení obou zmíněných faktorů může mít za následek



Obrázek 8. Optické propustnosti pro krystaly $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, $x = 0.012$ a $x = 0.136$ (číslováno podle tabulky 2).



Obrázek 9. Závislosti logaritmu absorpčního koeficientu $\ln K$ na logaritmu vlnové délky $\ln \lambda$ pro krystaly $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ (číslováno podle tabulky 2).

experimentálně pozorované změny optické šířky zakázaného pásu. U vzorku s nejnižším obsahem Sb se koncentrace volných nositelů zvyšuje, zvýšení E_g^{opt} je dáno součtem účinků obou faktorů, kdežto u vzorků s vyšší koncentrací Sb (vzorky č. 7 až 15) uvedené faktory působí protichůdně – tvorba tuhého roztoku posunuje absorpční hranu k vyšším energiím, Moss-Bursteinův efekt naopak hranu posunuje k energiím nižším. Experiment ukazuje, že účinek Moss-Bursteinova efektu je v případě krystalů $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$ dominantní a to patrně z toho důvodu, že substituce atomů Bi atomy Sb v krystalové mřížce Bi_2Se_3 má za následek relativně výrazné snížení koncentrace volných nositelů proudu.

Jak známo, průběh dlouhovlnné absorpční hrany poskytuje informace o mechanismu rozptylu volných nositelů proudu. S cílem určit hodnoty exponentu η v relaci $K \sim \lambda^\eta$ jsem proložil dlouhovlnné hrany závislostí $\ln K$ vs. $\ln \lambda$ (obrázek 10). Hodnoty η se nacházejí v intervalu 2.0 až 2.5. Znamená to tedy, že v krystalech $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$ ($x=0.0$ až 0.2) je při teplotách blízkých 300 K dominantním mechanismem rozptylu volných nositelů proudu rozptyl na akustické větvi kmitů mřížky [5].

2.5. Transportní vlastnosti monokrystalů $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$

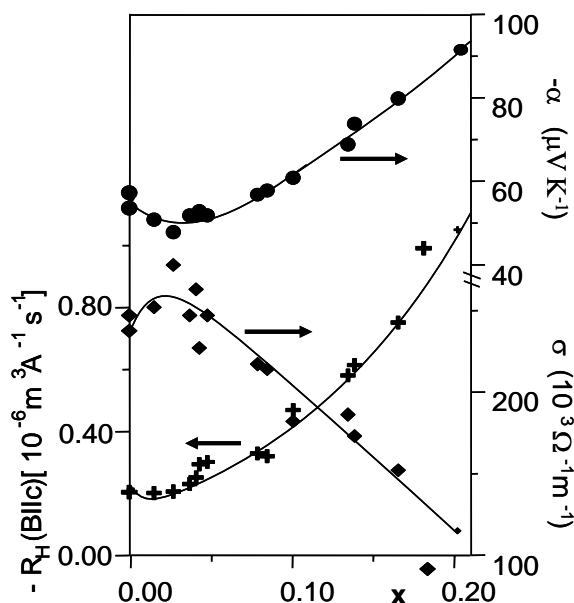
Transportní vlastnosti těchto materiálů jsem vyšetřoval jednak v závislosti na obsahu Sb v tuhém roztoku $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$ a jednak v závislosti na teplotě. Výsledky měření Hallova koeficientu $R_H(B \parallel c)$, elektrické vodivosti $\sigma_{\perp c}$ a Seebeckova koeficientu $\alpha (\Delta T \perp c)$ vzorků krystalů $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$ v závislosti na x jsou uvedeny v tabulce 3 a pro přehlednost znázorněny na obrázku 10. Z výsledků je patrné, že v oblasti malých hodnot x vykazují závislosti $R_H(B \parallel c) = f(x)$ a $\alpha (\Delta T \perp c) = f(x)$ pokles, v oblasti vyšších koncentrací antimonu je zřejmý vzrůst hodnot R_H i α . Křivka závislosti $\sigma_{\perp c} = f(x)$ prochází zpočátku maximem teprve při vyšších koncentracích antimonu elektrická vodivost klesá. Změny uvedených veličin svědčí o tom, že substituce atomů Bi v krystalové mřížce Bi_2Se_3 atomy Sb vyvolává v oblasti nízkých obsahů antimonu vzrůst koncentrace VNP, v oblasti vyšších koncentrací Sb je koncentrace VNP potlačována, což je v souladu s výše prezentovanými optickými měřeními. Tento efekt lze vysvětlit interakcí Sb s nativními defekty. Podle názorů, prezentovaných např. v práci [3,4], jsou v mřížce krystalů připravených z taveniny stechiometrického složení přítomny antistrukturní poruchy atomů bismutu na místech po atomech selenu nesoucí záporný náboj - Bi'_{Se} (dále AS poruchy) a kladně nabitě vakance v podmřížce selenu V_{Se}'' . Příspěvek vakancí $[V_{Se}'']$ převyšuje příspěvek AS poruch $[Bi'_{Se}]$ a krystal $Bi_{2+\delta}Se_3$ vykazuje n-typ elektrické vodivosti, koncentrace volných elektronů $[e']$ je tedy dána rozdílem koncentrací obou přirozených poruch podle rovnice

Tabulka 3 Hodnoty transportních koeficientů vzorků $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ při teplotě $T = 300 \text{ K}$ v závislosti na obsahu Sb x . Bližší popis uvedených parametrů je v textu.

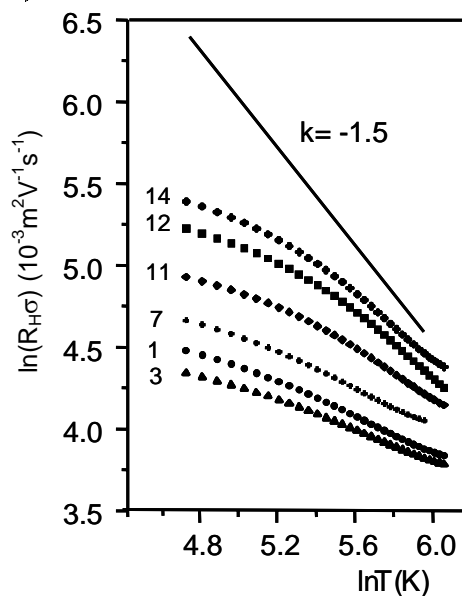
č. vzorku [-]	x [-]	$R_H(B \parallel c)$ [$10^{-6} \text{ m}^3 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$\sigma_{\perp c}$ [$10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$]	$R_H \cdot \sigma$ [$10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$\alpha(\Delta T \perp c)$ [$\mu\text{V K}^{-1}$]
1	0	-0.215	247	53	-53
2	0	-0.208	237	49	-56
3	0.012	-0.190	250	48	-50
4	0.024	-0.195	276	54	-47
5	0.034	-0.220	245	54	-51
6	0.038	-0.241	261	63	-51
7	0.040	-0.283	225	64	-52
8	0.045	-0.291	215	63	-51
9	0.055	-0.238	253	60	-54
10	0.076	-0.318	215	68	-56
11	0.082	-0.309	212	66	-57
12	0.098	-0.459	180	83	-60
13	0.132	-0.570	184	105	-68
14	0.136	-0.604	171	103	-73
15	0.163	-0.741	150	111	-79
16	0.203	-1.051	115	120	-91

$$[e'] = 2 \cdot [V_{\text{Se}}^-] - [Bi'_{\text{Se}}]. \quad (3)$$

Akceptujeme-li tento model, můžeme pozorovaný nárůst koncentrace volných elektronů v oblasti malých koncentrací antimonu vysvětlit představou, že zabudované atomy antimonu, t.j. poruchy typu Sb_{Bi}^x , způsobují potlačení koncentrace AS poruch. Z rovnice (3) je pak zřejmé, že koncentrace elektronů $[e']$ vzrůstá. V oblasti vyšších obsahů Sb je pokles koncentrace elektronů spjat pravděpodobně se snížením koncentrace vakancí $V_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}$. Pozorovanou změnu volných nositelů proudu s rostoucí hodnotou x ve vzorcích $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ lze tedy vysvětlit tím, že substituce atomů Bi atomy Sb má za následek jednak eliminaci AS poruch, jednak potlačení koncentrace vakancí $V_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}$. Z teplotních závislostí uvádím pro zajímavost jen závislost Hallovy pohyblivosti (obr. 11). Teplotní závislost pohyblivosti volných nositelů proudu poskytuje informaci o charakteru mechanismu rozptylu VNP. S cílem určit hodnotu exponentu k v relaci $\mu \approx R_H \cdot \sigma \approx T^k$ jsem na obrázku 11. znázornil závislost $\ln(R_H \cdot \sigma)$ vs. $\ln T$. Na obrázku je také plnou čarou znázorněna přímka reprezentující teoretickou teplotní závislost pohyblivosti volných nositelů pro případ rozptylu na akustických fononech. Z prezentovaných závislostí je zřejmé, že křivky



Obr. 10. Hodnoty transportních koeficientů vzorků $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ při teplotě $T = 300 \text{ K}$ v závislosti na obsahu Sb x .

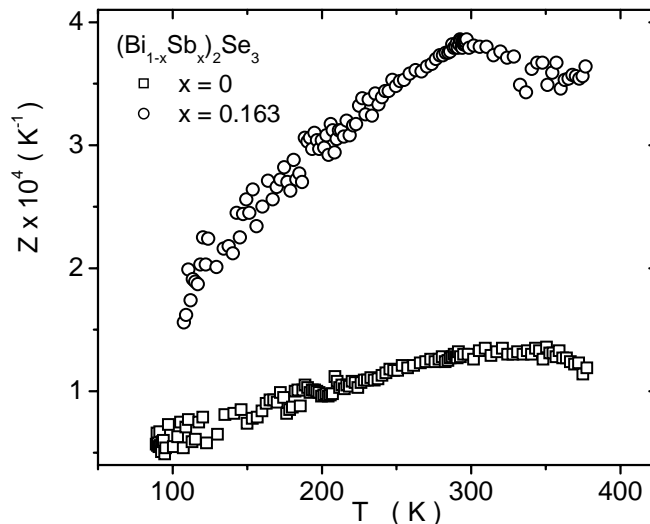


Obrázek 11. Závislosti logaritmu Hallovy pohyblivosti na logaritmu teploty pro krystaly $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$; označení vzorků je podle tabulky 3.

$\ln(R_H \cdot \sigma) = f[\ln(T)]$ mají v oblasti vyšších teplot ($T > 300 \text{ K}$) směrnici blízkou hodnotě $k = -3/2$ (pro akustické fonony), což je v souladu s analýzou měření optických propustností. V oblasti nižších teplot lze transportní vlastnosti krystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ charakterizovat směsným mechanismem rozptylu, a to na akustické větvi kmitů mřížky a ionizovaných příměsích.

2.6. Parametr termoelektrické účinnosti Z krystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$

Zásadní charakteristikou termoelektrického materiálu je parametr termoelektrické účinnosti Z . Výsledky měření parametru Z měřené Harmanovou metodou jsou uvedeny na obrázku 12. Pro přehlednost jsou prezentovány výsledky pouze pro Bi_2Se_3 a pro směsný krystal s nejvyšším obsahem Sb, pro nějž byl parametr Z změřen. Hodnoty ostatních vzorků leží v intervalu mezi uvedenými křivkami. Vidíme, že substituce bismutu antimonem má za následek zvýšení tohoto parametru, který nicméně zůstává za hodnotami materiálů aplikovaných v současnosti ($Z_{\text{MAX}} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pro $T = 300 \text{ K}$). Vstup antimonu do hostitelské mřížky Bi_2Se_3 ovlivňuje jak koncentraci a pohyblivost VNP, tak i mřížkovou složku tepelné vodivosti. Vzhledem k tomu, že hodnota parametru Z je závislá na všech těchto parametrech, použil jsem jednoduchého modelu transportních vlastností k přibližnému stanovení optimální koncentrace VNP z hlediska termoelektrických vlastností [7]. Potvrdilo se, elektrická vodivost a Seebeckův koeficient dosahují své optimální hodnoty u vzorku s nejvyšším dosaženým obsahem Sb, který s velkou pravděpodobností má zároveň i nejnižší mřížkovou složku tepelné vodivosti (vzhledem k hodnotě

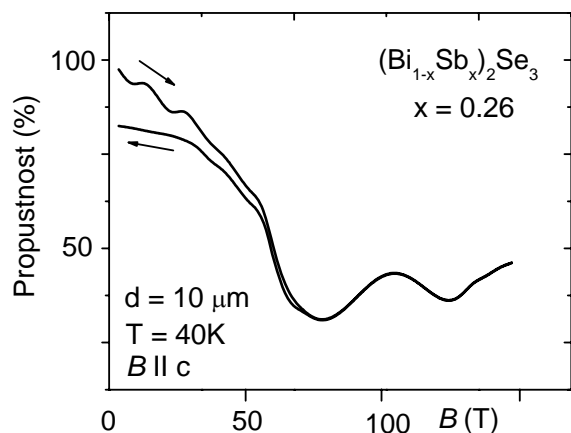


Obrázek 12. Závislosti parametru termoelektrické účinnosti Z na teplotě pro dva krystaly $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$.

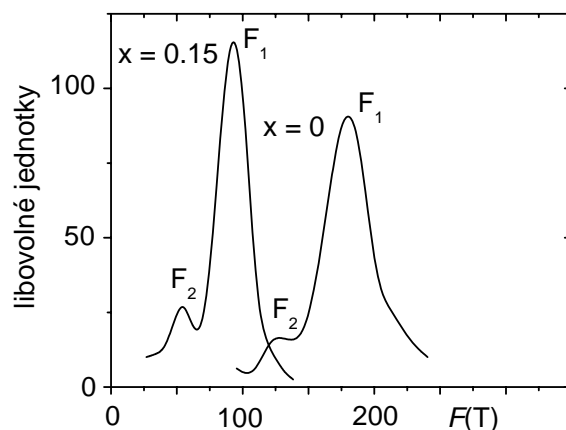
parametru Z). To znamená, že další, významné zvýšení parametru Z bohužel nelze očekávat ani v případě, že budou příslušné parametry optimalizovány samostatně.

2.7. Struktura vodivostního pásu krystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$

Při analýze jak optických, tak transportních vlastností jsem předpokládal jednoduchý parabolický model s jedním typem VNP. Pásová struktura takového materiálu však může být složitější. Struktura vodivostního pásu krystalů $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ byla vyšetřována měřením Shubnikov-de Haasova (SdH) efektu (do $B = 40\text{T}$) a cyklotronové rezonance (do $B = 150\text{T}$). Výsledky byly shrnuty v práci [6]. Z cyklotronové rezonance je zřejmé, že zde existují dva typy elektronů. Jeden ve spodním vodivostním pásu s hmotností $m_1^{\text{cy}} = 0.105 m_0$ a druhý v horním vodivostním pásu s hmotností $m_2^{\text{cy}} = 0.075 m_0$. Měření cyklotronové rezonance je dokumentováno na obrázku 13 pro $B \parallel c$, kde šipky podél křivek vyznačují vzrůst a pokles pole. Rozdíl v oblasti nízkých polí je dán především ohřevem vzorku vířivými proudy. Měření bylo prováděno s použitím laseru o vlnové délce $\lambda = 10.6\mu\text{m}$. Propustnost byla normalizována na propustnost při nulovém poli (100%). Podobná měření byla provedena pro řadu dalších vzorků a ukázalo se, že poloha maxim je nezávislá na koncentraci elektronů (a na teplotě) a tyto pásy se jeví jako parabolické pro studované koncentrace elektronů a uvažovaný směr pole B . Tento výsledek je ve shodě s analýzou SdH efektu. Na základě těchto měření se však ukázalo, že pro druhou geometrii, tedy $B \perp c$, je charakteristická velká neparabolicita a efektivní hmotnost volných elektronů je tedy silně závislá na jejich koncentraci. Vyhodnocení SdH efektu je dokumentováno na dvou vzorcích na obrázku 14. Porovnáním dat



Obrázek 13. Propustnost vzorku $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ v závislosti na magnetické indukci Bllc. Šipky ukazují spínání a vypínání pole.



Obrázek 14. Výsledky Furierovy transformace SdH oscilací pro Bllc pro dva vzorky $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$.

získaných z SdH a Hallova efektů můžeme říci, že k zaplňování druhého pásu dochází při Hallově koncentraci asi $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Z frekvencí SdH oscilací F_1 lze také získat extrémní průřezy Fermiho ploch S pomocí vztahu

$$S_1 = ehF_1 = eh/\Delta(1/B) \quad (13)$$

a ty pak případně použít k výpočtu Fermiho energie pomocí vztahu

$$S_1 = 2\pi m_1 E_F. \quad (14)$$

Výsledky takových výpočtů jsou shrnuty v tabulce 4, přičemž byla použita cyklotronová hmotnost. Vzhledem k tomu, že koncentrace elektronů je ve spodním pásu u studovaných vzorků mnohem vyšší, a navíc hmotnost a tedy i pohyblivost obou typů elektronů je relativně blízká, lze konstatovat, že použitý jednoduchý parabolický model dobře popisuje studovaný systém pro danou geometrii měření.

Tabulka 4. Hlavní frekvence $F_1 = [\Delta(1/B)]^{-1}$ SdH oscilací a Fermiho energie pro spodní pás, pro Bllc pro vzorky $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$.

č. vzorku	x	$[\Delta(1/B)]^{-1}$ (T)	E_F (meV)
1	0	168	162
2	0.03	138	132
3	0.15	94	90
4	0.26	70	67

3. Závěr

Na základě měření transportních a optických vlastností lze konstatovat, že substituce atomů bismutu v krystalové mřížce Bi_2Se_3 atomy antimonu má v oblasti malých obsahů antimonu za následek zvýšení koncentrace volných nositelů proudu - volných elektronů, v oblasti vyšších obsahů antimonu je koncentrace volných elektronů naopak potlačována.

Zjištěnou změnu koncentrace volných elektronů v závislosti na obsahu antimonu ve vzorcích lze vysvětlit modelem bodových poruch v krystalové mřížce studovaných krystalů. Model je založen na představě o interakci zabudovaných atomů antimonu, resp. substitučních poruch atomů antimonu na místech po atomech bismutu $\text{Sb}_{\text{Bi}}^{\times}$, s přirozenými bodovými poruchami krystalové mřížky Bi_2Se_3 , tj. antistrukturálními poruchami Bi'_{Se} a vakancemi v selenové podmřížce $V_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}$. Je předpokládáno, že vstup atomů antimonu do krystalové mřížky Bi_2Se_3 má za následek potlačení koncentrace uvedených přirozených poruch. Hodnota parametru účinnosti Z se s obsahem antimonu sice zvyšuje, avšak nedosahuje hodnot potřebných pro aplikace. Z cyklotronové rezonance a měření SdH efektu vyplývá, že v těchto krystalech existují dva druhy elektronů s poněkud odlišnými efektivními hmotnostmi. Navíc, zatímco oba pásy se jeví jako parabolické pro pohyb elektronů kolmo k ose c (efektivní hmotnost volných elektronů je nezávislá na jejich koncentraci), projevují značnou neparabolicitu ve směru rovnoběžném s osou c . Na základě dat získaných z SdH a Hallova efektů můžeme říci, že k zaplňování druhého pásu dochází při Hallově koncentraci elektronů asi $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

4. Literatura

- [1] N. F. Mott a H. Jones, The Theory of Properties of Metals and Alloys, Dover Publications, New York (1958).
- [2] O. Madelung, Handbuch der Physik, Vol. XX, Ed. S. Fluegge, Springer Verlag, Berlin 1957, p.210
- [3] P. Lošťák, Č. Drašar, H. Süßmann, P. Reinshaus, R. Novotný, L. Beneš : J. Cryst. Growth 179, 144 (1997).
- [4] Č. Drašar, I. Klichová, L. Koudelka, P. Lošťák : Cryst. Res. Technol. 31, 805 (1996).
- [5] J. Navrátil, P. Lošťák, Č. Drašar, T. Blachut : Phys. Stat. Sol.(b) 194, 783 (1996).
- [6] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, H. Arimoto, T. Ikaida, P. Lošťák, Č. Drašar: Phys. Rev. B 59, 15, 733 (1999).
- [7] Č. Drašar, P. Lošťák: Scientific Papers of the University of Pardubice A, 87 4 (1998).

5. Životopis

Pardubice 18.1.2007

Ing. Čestmír Drašar, Dr.

Narozen : 29.4. 1970 v Jičíně

Zaměstnání: odborný asistent na Univerzitě Pardubice, fakulta chemicko-
technologická, katedry fyziky

Stav: ženatý, 3 děti

Vzdělání: 1988-1993 inženýrské studium na VŠCHT Pardubice
1993-1997 postgraduální studium na Univerzitě Pardubice

Zaměstnání: 1996 -1997 asistent na katedře fyziky FCHT UPa
Od 1997 dosud odborný asistent na katedře fyziky FCHT UPa
2000-2002 Marie Curie Fellow, German Aerospace Center

Oblasti výzkumu: termoelektrické materiály, aplikace (od 1997)
zředěné magnetické polovodiče (od 2002)

Pedagogická praxe: přednášky, laboratoře a cvičení z fyziky
vedení diplomových prací (2)
vedení Ph.D. prací (2)

Projekty a granty: GAČR, spoluřešitel (2x)
Kontakt, spoluřešitel (3x)
Marie Curie Fellowship (1x)
ČR-SRN Kontakt, řešitel (1x)

Publikační činnost: přes 30 publikací v mezinárodních a domácích
odborných časopisech
přes 30 příspěvků na mezinárodních
konferencích

Jazyky: angličtina, němčina,
ruština (pasivně)

Pobyty a stáže v zahraničí:

- Michigan University, Ann Arbor: 1998, 1999 (NATO Kontakt 2x 10 dní)
- German Aerospace Center, Kolín nad Rýnem: 2000-2002 (Marie Curie Fellowship, 23 měsíců)
- German Aerospace Center, Kolín nad Rýnem: 2003,2004,2005 (ČR-SRN Kontakt 8 x 1měsíc)