

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

TERMOELEKTRICKÉ VLASTNOSTI
MONOKRYSTALŮ $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ A
 $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Vladimír Kucek
VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Čestmír Drašar, Dr.

2009

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF
 $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ AND
 $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ SINGLE
CRYSTALS

THESIS

AUTHOR: Bc. Vladimír Kucek
SUPERVISOR: doc. Ing. Čestmír Drašar, Dr.

2009

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

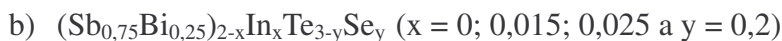
V Pardubicích dne 5. 5. 2009

Vladimír Kucek

Chtěl bych poděkovat docentu Čestmíru Drašarovi za praktickou i odbornou pomoc po celou dobu plnění tohoto úkolu. Dále děkuji Prof. Ing. Petru Lošťákovi, DrSc. za jeho cenné rady. A v neposlední řadě patří moje poděkování rodině za morální i finanční podporu během studia.

SOUHRN

Z prvků polovodičové čistoty (5N) byly modifikovanou Bridgmanovou metodou připraveny dvě řady monokrystalů o složení :



Vzorky těchto krystalů byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, měřením reflexních spekter v oblasti rezonanční frekvence plazmatu (jen u řady b)) a měřením teplotních závislostí Hallovy konstanty (jen u řady a)), elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti v intervalu teplot od 5 do 300K.

Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem In v řadě a) dochází ke zvýšení hodnoty Hallovy konstanty. U obou řad dochází s rostoucím obsahem In ke zvýšení Seebeckova koeficientu, i když u řady b) je toto zvýšení nepatrné. Jedinou výjimkou je v řadě a) vzorek s nominálním $x = 0,15$, u něj došlo ke snížení Seebeckova koeficientu vzhledem k nedopovanému vzorku ($x = 0$). Toto rozdílné chování vysvětlujeme změnou v mechanismu rozptylu volných nositelů proudu, která je spojena se změnou koncentrace bodových defektů. Ke snížení měrné elektrické vodivosti s rostoucím obsahem In došlo v obou měřených řadách. Tepelná vodivost u obou řad krystalů s obsahem In také klesá. Interpretací reflexních spekter pomocí vztahů pro reálnou a imaginární část dielektrické funkce bylo stanoveno, že příměsi mají za následek snížení koncentrace volných nositelů proudu, tento výsledek je podpořen zvýšením výše uvedených transportních koeficientů s výjimkou elektrické vodivosti. Pozorovaný pokles elektrické vodivosti se stoupající koncentrací In souvisí se snížením koncentrace volných nositelů proudu a také se změnou mechanismu jejich rozptylu (od rozptylu na akustických fononech na rozptyl na neutrálních a ionizovaných příměsích).

Pozorované snížení koncentrace děr související se současným vstupem atomů In do krystalické mřížky hostitelského materiálu je vysvětleno modelem bodových poruch v těchto krystalech. Z experimentálních hodnot elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti byl stanoven koeficient termoelektrické účinnosti

$$Z = \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa}$$

Skutečnost, že s rostoucím obsahem In tepelná vodivost klesá, Seebeckův

koeficient roste a pouze měrná elektrická vodivost klesá svědčí o tom, že zabudování atomů In lze použít k optimalizaci vlastností $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ určených pro termoelektrické aplikace.

SUMMARY

Two sets of single crystals of a) $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,15$) and b) $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x = 0; 0,015; 0,025$ a $y = 0,2$) were prepared from elements of 5N purity using modified Bridgman method. The samples of these single crystals were characterized by X-ray diffraction, measurements of spectral dependences of the reflectance in the plasma resonance frequency region (only for set b)), electric conductivity, Hall coefficient (only for set a)), Seebeck coefficient and thermal conductivity in temperature interval from 5 to 300 K.

It was found, that with increasing volume of In (in the set a)) values of Hall coefficient increase. In both sets of crystals with increasing concentration of In the Seebeck coefficient decreases, although for the set b) is this decrease small. The exception is one sample in the set a) with nominal $x = 0,15$. The values of the Seebeck coefficient for this sample are lower than that values for the undoped sample ($x = 0$). We explain this different behaviour by the change in the scattering mechanism of free current carriers due to change in the concentration of the charged point defects. In both sets of crystals with increasing volume of In the electrical conductivity decreases. The thermal conductivity of the both sets of the crystals also decreases with the increasing content of In. By evaluating of reflectivity spectra using relations for real and imaginary part of dielectric function it was estimated, that the In cause decrease of free current carriers concentration. This result is supported by measurements of transport coefficients except of electric conductivity. Observed decrease of electric conductivity with increasing content of In is linked to decreasing concentration of the free current carriers and also with the change in the scatterin mechanism of the free current carriers (from scattering on the acoustic phonons to scattering on the neutral and charged impurities).

The decrease of free current carriers (holes) concentration is connected with the incorporation of indium atoms into the crystal lattice of the host material and is explained by a model of point defects of crystal structure. Experimental results of electric conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity were used for calculation of figure of merit $Z = \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa}$. The fact, that the figure of merit increases with increasing In concentration means that implantation of In into the crystal lattice of $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ and $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ can be used for optimalization of its properties for the thermoelectric applications.

OBSAH

Souhrn.....	6
Summary.....	7
OBSAH.....	8
1 Úvod	10
2 Teoretická část.....	12
2.1 Základní vlastnosti krystalů Sb_2Te_3	12
2.1.1 Struktura krystalů Sb_2Te_3	12
2.1.2 Charakter chemické vazby v krystalech Sb_2Te_3.....	13
2.1.3 Nestechiometrie a poruchy v krystalech Sb_2Te_3.....	14
2.1.4 Vliv příměsí In na vlastnosti Sb_2Te_3	16
2.2 Fyzikální vlastnosti polovodičů.....	21
2.2.1 Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu	21
2.2.2 Vybrané transportní vlastnosti polovodičů.....	23
2.2.2.1 <i>Hallův jev</i>	23
2.2.2.2 <i>Elektrická vodivost</i>	26
2.2.2.3 <i>Termoelektrický jev (Seebeckův jev)</i>	29
2.2.2.4 <i>Tepelná vodivost</i>	31
2.2.3 Parametr termoelektrické účinnosti	33
2.2.4 Rentgenova difrakce.....	33
3 Experimentální část	35
3.1 Příprava monokrystalů.....	35
3.2 Příprava vzorků pro měření	36
3.3 Měření transportních vlastností	36
3.3.1 Měření Hallovy konstanty a elektrické vodivosti	36
3.3.2 Měření Seebeckova koeficientu	38
3.3.3 Měření reflektivity	39
3.3.4 Rentgenodifrakční analýza	39
4 Výsledky a diskuze.....	40
4.1 Úvod	40
4.2 Interpretace výsledků RTG difrakční analýzy.....	41
4.3 Transportní parametry měřených krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$	42
4.4 Teplotní závislost tepelné vodivosti $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$	45

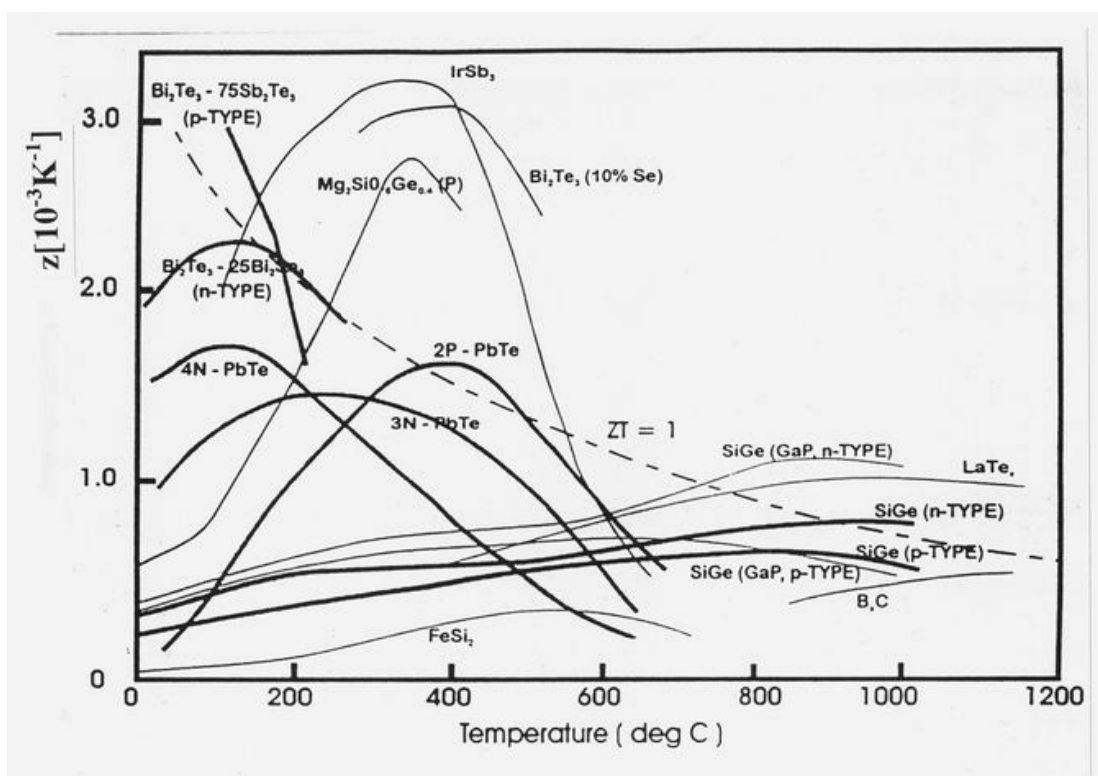
4.5	Parametr termoelektrické účinnosti Z krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$	46
4.6	Interpretace reflexních spekter krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$	49
4.7	Transportní parametry měřených krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$	51
4.8	Teplotní závislost tepelné vodivosti krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$	53
4.9	(Bezrozměrný) parametr termoelektrické účinnosti $Z(ZT)$ krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$	54
5	ZÁVĚR	57
6	Přehled použité literatury:	59

1 ÚVOD

Předmětem výzkumu chemie a fyziky pevných látek je již řadu let skupina polovodičů s malou šířkou zakázaného pásu. Tato skupina látek je intenzivně zkoumána kvůli řadě zajímavých vlastností, jež tyto látky mají. Dalším neméně významným důvodem výzkumu jsou možné aplikace těchto látek.

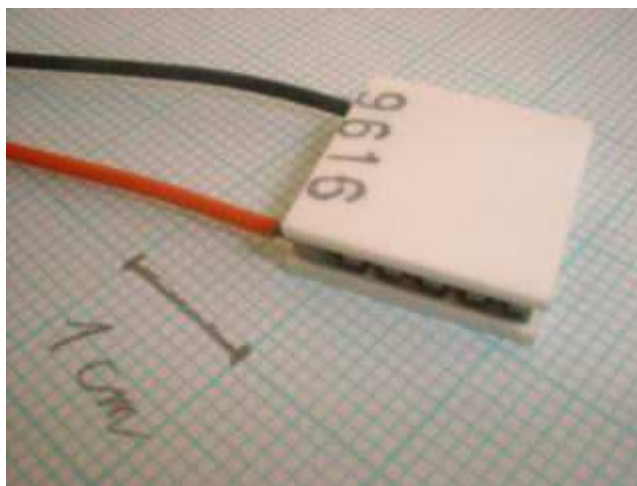
Významnou skupinu polovodičů s malou šířkou zakázaného pásu jsou vrstevnaté krystaly $A_2^V B_3^{VI}$ (kde $A = Bi, Sb$ a $B = Se, Te$) se strukturou tetradymitu. Tyto sloučeniny a jejich tuhé roztoky jsou používány v oblasti termoelektrických aplikací. Vzhledem k výraznému Peltierovu efektu a vysoké hodnotě Seebeckova koeficientu jsou tyto sloučeniny, resp. jejich tuhé roztoky, v současné době používány ke konstrukci chladících elementů a termogenerátorů.

Důležitým kritériem používaným pro posouzení vhodnosti materiálu k výše uvedeným aplikacím je tzv. koeficient termoelektrické účinnosti $z = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa}$, kde σ je elektrická vodivost, α Seebeckův koeficient, κ tepelná vodivost.

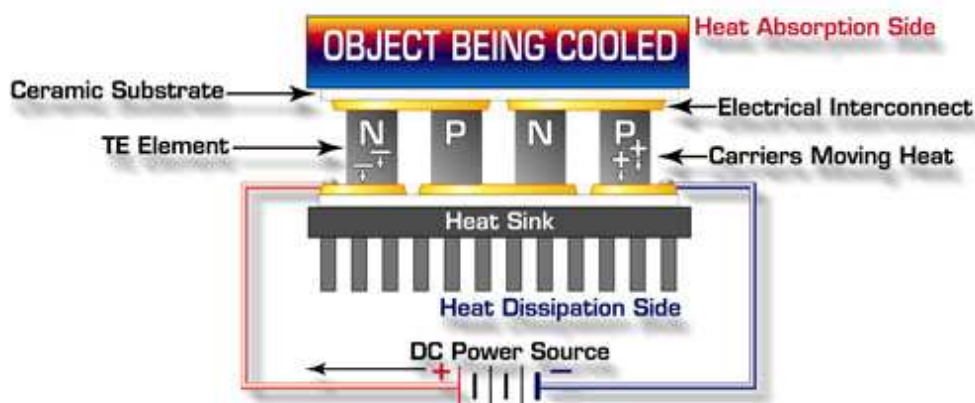


Obr. 1.: Teplotní závislost koeficientu termoelektrické účinnosti z prakticky užívaných materiálů (převzato z CRC handbook of thermoelectrics [1])

Z Obr.1 je patrné, že materiály na bázi krystalů tetradymitového typu jsou v oblasti teplot 150-400 K v současné době těžko nahraditelné. Zejména se používají k výrobě chladících Peltierových článků a termoelektrických modulů (viz Obr. 2 a 3)



Obr. 2.: Snímek Peltierova chladícího článku



Obr. 3: Schéma Termoelektrického modulu [2]

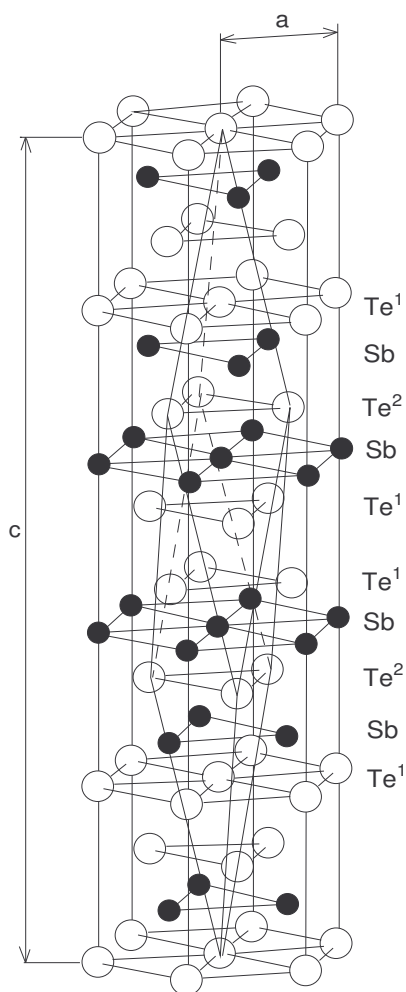
Vzhledem k praktickým aplikacím kvaternárních krystalů je tato diplomová práce věnována studiu kvaternárních krystalů na bázi Sb_2Te_3 . V rámci této práce byly připraveny dvě řady krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Vzorčky připravené z těchto krystalů byly charakterizovány pomocí RTG difrakční analýzy, měřením reflektivity v IČ oblasti spektra a teplotní závislostí vybraných transportních koeficientů. Cílem této práce je vyšetřit změny sledovaných vlastností spojených se zabudováním india do krystalových mřížek $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$ a $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$, především s ohledem na na parametr Z.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Základní vlastnosti krystalů Sb_2Te_3

2.1.1 Struktura krystalů Sb_2Te_3

Sb_2Te_3 patří do skupiny látek, jež mají rhomboedrickou krystalovou mřížku typu tetradymitu. Tato mřížka může být popsána jako hexagonální vrstevnatá struktura jejíž vrstvy jsou orientované kolmo k trigonální krystalografické ose a jsou tvořeny pěti atomovými rovinami obsazenými střídavě atomy Sb a Te podle schématu $\text{Te}^1 \text{ Sb } \text{Te}^2 \text{ Sb } \text{Te}^1$ kde každý atom Te^2 je obklopen šesti atomy Sb. Každý atom Sb je obklopen také šesti atomy z toho třemi atomy Te^1 na straně jedné a třemi atomy Te^2 na straně druhé. Atomy Te^1 jsou koordinovány třemi atomy Sb a třemi atomy Te^1 . Schéma krystalové struktury je na obrázku 4 a parametry krystalové mřížky jsou uvedeny v tabulce 1.



Obr. 4 Elementární buňka krystalové struktury Sb_2Te_3

Sloučenina	molekul v buňce	vrstev v buňce	parametry		meziatomové vzdálenosti [nm]		
			a [nm]	c [nm]	Sb – Te ¹	Sb – Te ²	Te ¹ – Te ¹
Sb ₂ Te ₃	9	15	0,4275	3,0490	0,306	0,316	0,364

Tab. 1 Parametry krystalových struktur krystalů Sb₂Te₃

2.1.2 Charakter chemické vazby v krystalech Sb₂Te₃

Ačkoliv byla studiu vazebných poměrů v krystalové mřížce sloučenin tetradymitového typu, tudíž i Sb₂Te₃ věnována poměrně značná pozornost, není doposud charakter vazby v krystalech tetradymitového typu zcela přesně definovaný. Obzvláště se představy liší v názoru na typ vazby mezi jednotlivými vrstvami.

J. R. Drabble a C. H. L. Goodmann [3] předpokládají, že elektronová hustota mezi atomy Te¹...Te¹ je blízká nule a vazba mezi strukturními vrstvami (v literatuře nazývanými lamely) je uskutečněna van der Waalsovými silami. Vysvětlení faktu, že meziatomová vzdálenost atomů Sb-Te¹ je ve srovnání s vazbou Sb-Te² kratší, předpokládá částečnou iontovost vazby mezi atomy Sb a Te¹, naproti tomu atomy Sb a Te² vytvářejí hybridizované orbitály typu sp³d², předpokladem je tudíž excitace párových elektronů u telluru jednoho 5s a 5p a u antimonu jednoho 5s do prázdných 4d orbitalů. Atomy Te¹ jsou vázány k antimonu 5p elektrony a elektronový pár z p orbitalu Te¹ vytváří s antimonem donor akceptorovou vazbu, když jeden z jeho elektronů přechází do prázdného 4d orbitalu atomu Sb, ten se následně nabíjí záporně (Sb⁻) a tellur kladně (Te⁺) a vzniká tak onen iontový charakter vazby a proto je tato vazba kratší než vazba Sb-Te².

H. Krebs [4] formuloval model, podle něhož je vazba mezi atomy Sb a Te tvořena pouze p- elektrony obou prvků, které poutají atomy v krystalové mřížce σ vazbami. Vzhledem k symetrii struktury Sb₂Te₃ Krebs nevyklučuje možnost vzniku dalších σ a π vazeb za účasti d orbitalů, vytvářejících vazebný systém delokalizovaný po celé mřížce.

Podle názorů prezentovaných v [1] lze vazebné poměry v Sb₂Te₃ charakterizovat následujícím způsobem :

Te² atomy jsou vázány kovalentně se šesti nejbližšími atomy Sb pomocí sp³d² hybridizovaných orbitalů.

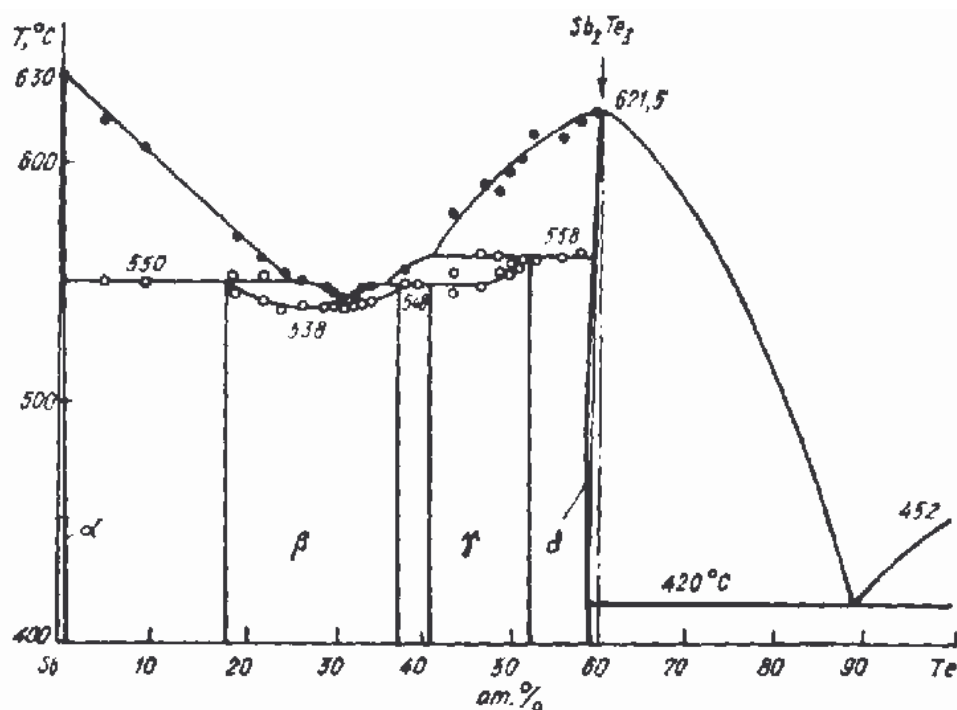
Sb atomy mají šest sousedních atomů Te, které jim poskytují jeden p -elektron na doplnění sp^3d^2 hybridních orbitalů. Smíšená kovalentní vazba k atomům Te^1 je kratší a silnější než vazba k atomům Te^2 .

Te^1 atomy mají iontově kovalentní vazbu se třemi atomy Sb na jedné straně prostřednictvím čtyř p -elektronů Te, zatímco na druhé straně jsou velmi slabě vázány s atomy sousední vrstvy Te^1 .

Původně se předpokládalo, že vazba mezi $Te^1 - Te^1$ vrstvami je výhradně van der Waalsovského typu. Nyní je z měření termoelastických vlastností a měření Raman-aktivních vibrací v závislosti na tlaku zřejmé, že zde existuje velmi slabá, nicméně kovalentní vazba.

2.1.3 Nestechiometrie a poruchy v krystalech Sb_2Te_3

Monokrystaly Sb_2Te_3 připravené z taveniny stechiometrického složení vykazují nadstechiometrii telluru, tuto situaci můžeme vysvětlit pomocí stavového diagramu systému Sb-Te na obrázku 5.



Obr. 5: Stavový diagram systému Sb-Te převzato z práce [5]

Ve stavovém diagramu systému Sb-Te je vidět, že maximální hodnota teploty tání odpovídá stechiometrickému složení. Tuhne-li však tavenina v důsledku snižující se teploty, dochází k oddělení kapalně fáze, jež je bohatší na tellur a krystalické fáze, jež je bohatší antimonem. Maximální odchylky od stechiometrie je dosaženo při poklesu teploty na 400°C (podle jednoho zdroje obsahují krystaly Sb₂Te₃ 59,2 at% Te, podle jiného 59,6 at%). Nadstechiometrický obsah Sb v krystalech Sb₂Te₃ způsobuje děrovou vodivost s koncentrací volných nositelů proudu řádově 10¹⁹ cm⁻³. Uložení nadstechiometrických atomů antimonu do krystalové mřížky může být následující:

1. atomy antimonu mohou být uloženy v intersticiálních polohách – vznik intersticiálních poruch, atomy antimonu jsou v tomto případě donory, atomy telluru akceptory
2. atomy antimonu obsadí normální mřížkové poloh – vznik vakancí v podmřížce telluru, tyto vakance působí jako donory
3. atomy antimonu obsadí polohy v podmřížce telluru – vznik antistrukturálních poruch, antimon zde působí jako akceptor

Tyto možnosti byly rozpracovány v práci [6] a vyplývá z ní, že nadstechiometrický antimon je v krystalové struktuře zabudován za vzniku antistrukturálních poruch Sb'_{Te} a vakancí v podmřížce telluru V^{••}_{Te}. Zabudování nadstechiometrického antimonu (Sb_{over}) může být znázorněno rovnicí:

$$aSb_{over} + (bV_{Sb} + 3/2bV_{Te}) = (a-b)Sb'_{Te} + bSb_{Sb} + (5/2b-a)V_{Te}^{••} + (3a-6b)h^{\bullet} + 3aTe_{Te}$$

kde koeficienty a, b vyjadřují stechiometrické poměry interagujících částic, V_{Sb}, V_{Te} jsou vakance v antimonové, resp. tellurové, podmřížce, Sb_{Sb}, Te_{Te} označují atomy Sb, resp. Te, v příslušné podmřížce, h^{\bullet} je díra.

Autoři této práce na základě analýzy experimentálních dat (složení krystalu Sb₂Te_{2.948}, koncentrace děr, stanovená analýzou reflexních spekter v oblasti rezonanční frekvence plazmatu $\omega_p = 6.714 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, specifická hmotnost $\rho = 6.50 \text{g.cm}^{-3}$, mřížkové parametry $a = 0.42643(5) \text{nm}$, $c = 3.0427(4) \text{nm}$) dospěli k závěru, že vedle dominantních poruch, kterými jsou antistrukturální poruchy atomu antimonu na místech atomů telluru Sb'_{Te} o koncentraci $[Sb'_{Te}] = 1.206 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, je třeba uvažovat ještě přítomnost vakancí v podmřížce telluru V^{••}_{Te} o koncentraci $[V_{Te}^{••}] = 2.672 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

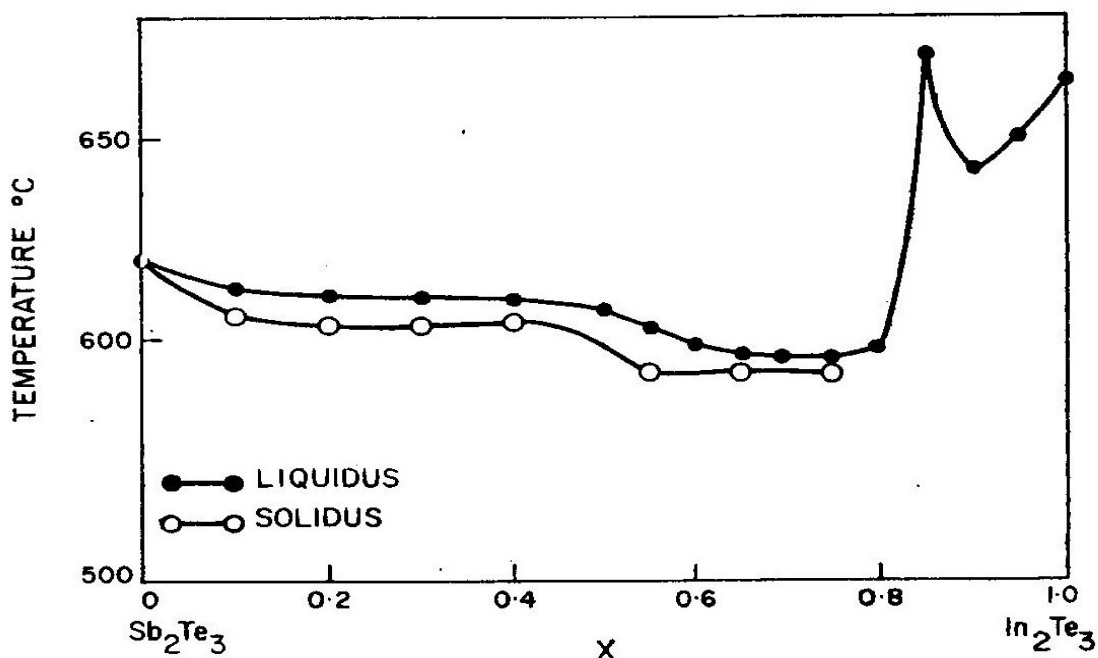
Překvapivým z tohoto hlediska se stal výsledek prací pomocí mikroskopie s vysokým rozlišením. Analýza mikroskopických snímků vedla autory k názoru, že v důsledku nadstechiometrického množství antimonu jsou v krystalech Sb₂Te₃ přítomny,

kromě vrstev pětirovinných (...Te¹SbTe²SbTe¹...) i vrstvy sedmi- (...Te¹SbTe²SbTe²SbTe¹...) dokonce i devítirovinné [7, 8].

Elektronovou mikroskopií byla sledována a charakterizována tvorba strukturálních poruch vznikajících v důsledku nestechiometrie Sb₂Te₃. Byly analyzovány difrakční obrazce a byla zjištěna tvorba složitějších uspořádání tvořených lamelami z pěti a sedmi atomových vrstev (five{seven} layer lamellae) statisticky rozmístěnými v objemu vzorku. Tento výsledek byl potvrzen přímým pozorováním pomocí elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením. Bylo pozorováno, že nadbytek kovu (Sb nebo Bi) vede k tvorbě sedmivrstvých lamel (vedle běžných pětivrstvých lamel). V rozsahu nestechiometrie 0<x<0,25 dochází k tvorbě 5- a 7-vrstvých lamel, v rozsahu 0,25<x<0,4 dochází k tvorbě lamel 7- a 9-vrstvých.

2.1.4 Vliv příměsí In na vlastnosti Sb₂Te₃

A.J. Rosenberg a A.J. Strauss ve své práci [9] připravili z prvků polovodičové čistoty tuhé roztoky systému (In₂Te₃)_x - (Sb₂Te₃)_{1-x}. Na základě stanovení bodů tání jednotlivých vzorků pomocí metody přímé termické analýzy byl sestrojen fázový diagram tohoto systému (viz. Obr.6).

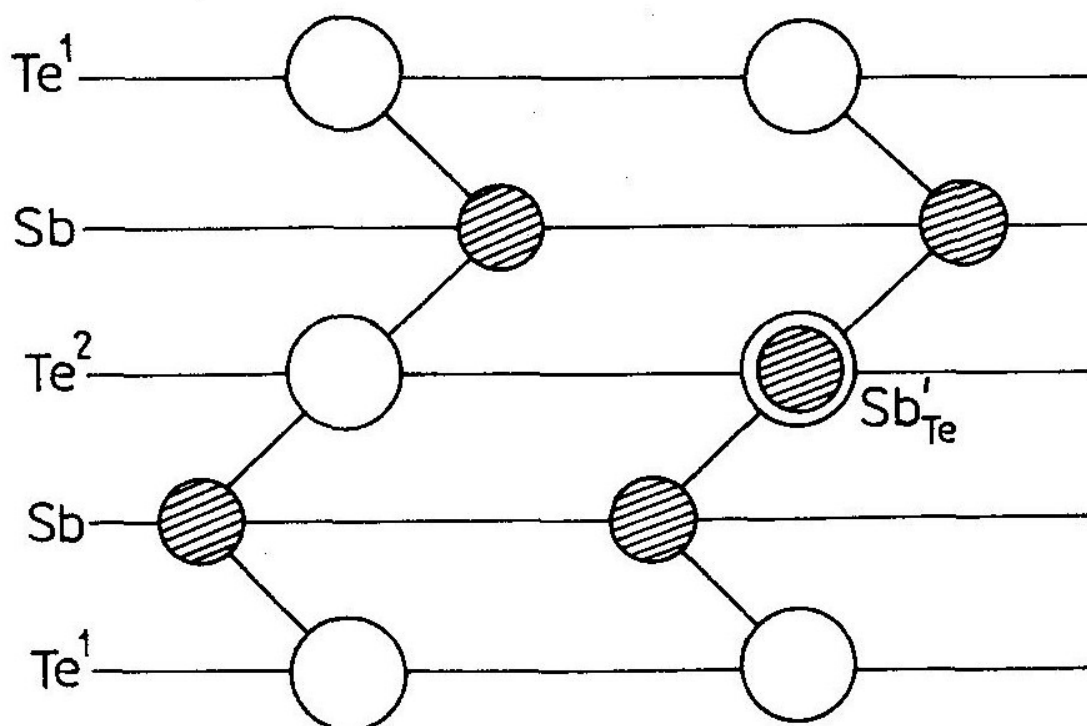


Obr. 6 Fázový diagram pseudobinárního systému In₂Te₃ – Sb₂Te₃, převzato z práce [9]

Z Obr. 6 je patrné, že křivka likvidu je v intervalu x od 0 do 0,5 docela plochá a také křivka solidu je v této oblasti blízko křivce kapalné fáze. Vzorky prudce zchlazených tavenin s x (obsahem In_2Te_3) $< 0,4$ byly jednofázové s hexagonální strukturou charakteristickou pro Sb_2Te_3 . Rentgenová difrakční analýza ukázala, že maximální rozpustnost In_2Te_3 v Sb_2Te_3 je asi 45 procent. Druhá fáze objevující se ve vzorcích s $x > 0,45$ byla identifikována jako In_2Te_3 .

Pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy bylo dále zjištěno, že s rostoucím obsahem In mřížkový parametr c nejprve roste a poté jeho hodnota pro $x > 0,3$ klesá; mřížkový parametr a klesá v celém koncentračním rozsahu. Toto má za následek spojitě snížení objemu elementární buňky V v celém koncentračním rozsahu.

Podle kapitoly 2.1.3 víme, že v čistém Sb_2Te_3 jsou dominantními defekty antistrukturální (antisite) defekty, kde atom Sb je na místě po atomu Te - $\text{Sb}_{\text{Te}}^{-1}$ (viz. Obr.7).



Obr. 7 Zjednodušené schéma antisite defektu ve struktuře Sb_2Te_3 převzato z práce [10]

Je známo, že ve vrstevnatých krystalech typu $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ je tvorba antisite defektů ovlivněna polaritou vazby. Nízká polarita vazby je příznivá pro tvorbu antisite defektů. Bylo prokázáno [10], že změna v polaritě vazby krystalů vyvolaná zavedením příměsí také může měnit koncentraci antisite defektů.

Tvorba antisite defektů v krystalech Sb_2Te_3 je způsobena právě nízkou polaritou vazby Sb-Te. Nízká polarita vazby je spojená s malým rozdílem v elektronegativitách obou atomů tvořících sloučeninu ($X_{\text{Sb}} = 1,9$ a $X_{\text{Te}} = 2,1$) $\rightarrow \Delta X = 0,2$. Pokles v rozdílu elektronegativit ΔX atomů A a B tvořících sloučeninu $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ bude příznivý pro zvýšení schopnosti tvorby antisite defektů.

Energie tvorby antisite defektů v Sb_2Te_3 krystalu je definována jako energie nezbytná pro přenos atomu Sb ze své vlastní podmřížky do podmřížky Te. Koncentrace antisite defektů, N_{AS} , v souladu se statistickou fyzikou je dána výrazem:

$$N_{\text{AS}} = k_1 \exp(-E_0 / k_B T), \quad (2.1)$$

kde k_1 je konstanta, k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota a E_0 je energie tvorby antisite defektu v čistém krystalu A_2B_3 . Její hodnota je mírou polaritu vazby mezi atomy ve sloučenině A_2B_3 . Je logické, že s rostoucí energií tvorby antisite defektů bude klesat jejich koncentrace.

Bylo navrženo [11], že aktivační energie tvorby antisite defektu v dopovaných a směsných krystalech není konstantní, ale mění se změnou polaritu vazby způsobenou začleněním atomů nečistot do krystalu. Proto tedy v těchto krystalech může být energie tvorby antisite defektů popsána jako:

$$E_1 = E_0 + \Delta E$$

kde ΔE je příspěvek energie polarizace, který může mít kladné znaménko v případě pokud začleněný atom zvýší polaritu vazby a záporné znaménko v případě kdy začleněný atom sníží polaritu vazby.

Bylo prokázáno, že lze zvýšit polaritu vazby v mřížce Sb_2Te_3 začleněním příměsí, které vnášejí kladný náboj do kationtové podmřížky nebo příměsí, které vnášejí záporný náboj do aniontové podmřížky. Toto zvýšení polaritu má za následek pokles v koncentraci antisite defektů. Pokles v polaritě vazby může být dosažen začleněním záporně nabitých příměsí do kationtové podmřížky nebo kladně nabitých příměsí do aniontové podmřížky. Tímto způsobem může být vyjádřen vztah mezi koncentrací antisite defektů a aktivační energií jejich tvorby v dopovaných a směsných krystalech Sb_2Te_3 jako:

$$N_{\text{AS}} = k_1 \exp(-E_1 / kT) = k_1 \exp\left(-\frac{E_0 + \Delta E}{kT}\right). \quad (2.2)$$

Z rovnice (2.2) můžeme určit hodnotu ΔE pro různé změny koncentrací začleněných nečistot v krystalech $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, jestliže známe hodnoty koncentrace antisite

defektů v těchto krystalech, dále energie tvorby (AS) E_0 pro nedopovaný krystal a konstantu k_I , která je charakteristická pro každou jednotlivou sloučeninu. Hodnota ΔE odpovídá účinku polarizace způsobenému začleněnými nečistotami a řada hodnot ΔE pro několik koncentrací, x , dopujícího atomu umožňuje získat závislost $\Delta E = f(x)$.

Bylo ukázáno [12], že atomy In nahrazují v Sb_2Te_3 atomy Sb v kationtové podmřížce. Podle předešlé diskuze náhrada atomu Sb indiem vede ke zvýšení polarity vazeb v dopovaném krystalu $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$. Důvodem je větší elektropozitivita india vzhledem k antimonu: ($X_{\text{In}} = 1,7$ a $X_{\text{Sb}} = 1,9$).

Takže pro náš konkrétní případ zabudování In do mřížky Sb_2Te_3 vede ke zvýšení polarity vazeb a toto má za následek zvýšení energie tvorby antisite defektů a potažmo snížení koncentrace antisite defektů Sb'_{Te} (podle rovnice 2.2).

Tuto skutečnost potvrzují experimentální výsledky. Podle práce [13] je energie tvorby antisite defektů v čistém Sb_2Te_3 , $E_0 = 0,35$ eV. Na základě této hodnoty byla v práci [11] vypočítána hodnota energie tvorby antisite defektů v krystalu o složení $\text{Sb}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{Te}_3$. Hodnota energie tvorby antisite defektů pro toto složení je $E_I = 0,362$ eV. Podle rovnice 2.2 je tudíž $\Delta E = 12$ meV.

Antisite defekty, jakožto dominantní typ defektů v Sb_2Te_3 jsou zodpovědné za tvorbu děr a za p-typ vodivosti krystalu. Vedle AS defektů je nutno ještě uvažovat vakance po telluru $V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$, které jsou naopak kompenzovány elektrony. Z této úvahy je patrné, že zabudování atomů In do Sb_2Te_3 a následný pokles koncentrace AS defektů by měl vést ke snížení koncentrace volných nositelů proudu (děr).

Tato skutečnost byla dokázána A.J. Rosenbergem a A.J. Straussem [9]. Pomocí měření Hallovy konstanty zjistili, že koncentrace děr N_p v čistém Sb_2Te_3 je cca $7,2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$, kdežto u vzorku $\text{Sb}_{1,4}\text{In}_{0,6}\text{Te}_3$ je $N_p = 4,2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

Bylo prokázáno [14-17], že v krystalech Sb_2Te_3 dopovaných atomy In je indium ve struktuře přítomno ve formě nenabitých defektů In_{Sb}^x . Nenabitě defekty (In) netvoří žádné volné elektrony ani díry. Tento fakt, lze popsat následující rovnicí:

$$(2V_{\text{Sb}} + 3V_{\text{Te}}) + (2\text{In} + 3\text{Te}) = 2\text{In}_{\text{Sb}}^x + 3\text{Te}_{\text{Te}}, \quad (2.3)$$

kde V_{Sb} je vakance v kationtové podmřížce, V_{Te} je vakance v Te podmřížce a Te_{Te} je atom Te v Te podmřížce.

Pozorovaný pokles koncentrace děr je spojen s interakcí In s přirozenými defekty hostitelské struktury. Hlavními bodovými defekty ve struktuře Sb_2Te_3 jsou antisite (AS) defekty $\text{Sb}_{\text{Te}}^{-1}$ produkující díry a vakance po telluru V_{Te}^{2+} produkující elektrony. AS defekty

jsou dominantní a proto je Sb_2Te_3 polovodičem p -typu. Hlavní podíl na snížení koncentrace děr má snížení koncentrace antisite defektů je ovšem taky potřeba předpokládat vzhledem k poměrně vysoké koncentraci vakancí v kationtové podmřížce (řádově 10^{19}cm^{-3}), že možné snížení koncentrace děr může být také částečně připsáno i určitému zvýšení koncentrace vakancí po telluru V_{Te}^{2+} , díky začlenění atomů In do hostitelské struktury. Je nutno ovšem podotknout, že zvýšení polarizace vazeb by pravděpodobně mělo podobným způsobem vést i k částečnému zvýšení energie tvorby tellurových vakancí, pokud současně nedojde, například, ke změně stechiometrie.

Zjištěný pokles koncentrace děr má vliv na elektrické vlastnosti krystalů systému $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$. S klesající koncentrací děr spojenou s rostoucím x , roste měrný elektrický odpor ρ , Hallova konstanta R_H i Seebeckův koeficient α krystalů, Hallova pohyblivost volných nositelů proudu μ_H ($\mu_H = R_H/\rho$, kde R_H je Hallova konstanta a ρ je měrný elektrický odpor) naopak s rostoucím x klesá. Tento pokles pohyblivosti je způsoben změnou charakteru a síly rozptylu volných nositelů proudu. Nenabitě bodové defekty In_{Sb}^x působí jako nová rozptylová centra.

Výše diskutovaný vliv koncentrace In na elektrické vlastnosti krystalů systému $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$ je dobře patrný z experimentálních dat z práce A.J. Rosenberga a A.J. Strausse [9]. Tato data jsou prezentována v tabulce 2,

x	α ($\mu\text{V}/\text{deg}$)	$\rho \times 10^3$ (ohm-cm)	R_H (cm^3/C)	μ_H ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	$n_p \times 10^{-19}$ (cm^{-3})
0	+70	0.37	+0.089	250	7.2
0.07	+106	1.04	+0.064	63	9.7
0.14	+127	2.3	+0.118	28	5.3
0.20	+217	10.8	+0.149	14	4.2
0.35	+280	25.0	—	—	—

Tab. 2 Elektrické vlastnosti tuhých roztoků o složení $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$, převzato z práce [9]

kde n_p má význam Hallovy (zdánlivé) koncentrace volných nositelů proudu dané vztahem $n_p = I/eR_H$, kde e je elementární náboj a R_H je Hallova konstanta. Význam ostatních symbolů v tabulce je vysvětlen výše.

Za zmínku také stojí, že všechny vzorky systému $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$, které A.J. Rosenberg a A.J. Strauss měřili, byly za laboratorní teploty polovodiči typu P.

2.2 Fyzikální vlastnosti polovodičů

2.2.1 Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu

Při studiu interakce pevné látky s elektromagnetickým zářením můžeme podle Lorenzových představ [18] vycházet z předpokladu, že se pevná látka chová jako soubor nuceně kmitajících oscilátorů. Působením elektromagnetického pole intenzity $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$ o vysoké frekvenci se z rovnovážných poloh vychylují také volné elektrony. Na tyto působí brzdná síla, o které se předpokládá, že je úměrná rychlosti vychylování. Jednorozměrná pohybová rovnice vodivostního elektronu v poli dopadajícího záření je

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} - m^* g \frac{dx}{dt} = eE_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.4)$$

Kde druhý člen je brzdný člen (reprezentuje brzdění elektronu) a na pravé straně rovnice je síla ($\vec{F} = e\vec{E}$). Konstanta úměrnosti pro brzdnou sílu g má rozměr $[g] = s^{-1}$. Význam použitých symbolů: e – náboj elektronu, m^* - efektivní hmotnost elektronu, ω - kruhová frekvence dopadajícího záření.

Předpokládáme řešení rovnice (2.4) ve tvaru $x = B \cdot e^{-i\omega t}$. Po dosazení tohoto řešení zpět do rovnice (2.4) dostáváme

$$m^* (-\omega^2 B e^{-i\omega t}) + i\omega m^* g B e^{-i\omega t} = eE_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.5)$$

Tj. pro amplitudu výchylky elektronu B dostáváme

$$B = \frac{eE_0}{m^* \omega(-\omega + ig)}. \quad (2.6)$$

Jestliže budeme předpokládat, že v jednotkovém objemu materiálu se nachází N volných elektronů je jeho polarizovatelnost $P = \frac{eN}{E_0} B$ a komplexní permitivita

$\epsilon^* = \epsilon_0 + P$. Dosazením (s přihlédnutím k tomu, že v reálném materiálu se na permitivitě podílí i krystalová struktura [19]) získáme pro komplexní permitivitu výraz

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_\infty + \frac{e^2 N}{m^* \omega(-\omega + ig)}. \quad (2.7)$$

Kde ϵ_0 je permitivita vakua a ϵ_∞ se nazývá vysokofrekvenční permitivita a vyjadřuje příspěvek mřížky bez volných nositelů.

V optice dále zavádíme komplexní index lomu

$$n^* = n - ik = \sqrt{\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0}}, \quad (2.8)$$

kde n je index lomu a k index absorpce materiálu.

Z rovnic (2.8) a (2.7) dostaneme úpravou:

$$(n^*)^2 = (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2ink = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \epsilon_\infty + \frac{e^2 N}{m^* \omega \epsilon_0 (-\omega^* ig)}. \quad (2.9)$$

Oddělením reálné a imaginární složky v rovnici (2.9) získáváme

$$\frac{e^2 N}{m^* \omega \epsilon_0 (-\omega + ig)} \cdot \frac{\omega + ig}{\omega + ig} = -\frac{e^2 N \omega}{m^* \omega \epsilon_0 (g^2 + \omega^2)} - i \frac{e^2 N g}{m^* \omega \epsilon_0 (g^2 + \omega^2)}. \quad (2.10)$$

Tedy

$$n^2 - k^2 = \epsilon_\infty - \frac{e^2 N}{m^* \epsilon_0} \frac{\frac{1}{g^2}}{\left(1 + \frac{\omega^2}{g^2}\right)} = \epsilon_\infty - \frac{e^2 N}{m^* \epsilon_0} \frac{\tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (2.11a)$$

$$2nk = -\frac{e^2 N}{m^* \epsilon_0 \omega} \frac{g \frac{1}{g^2}}{\left(1 + \frac{\omega^2}{g^2}\right)} = -\frac{e^2 N}{m^* \epsilon_0 \omega} \frac{\tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (2.11b)$$

Kde τ je optický relaxační čas, který je dán vztahem $\tau = \frac{1}{g}$.

Zavádíme tzv. *plazmovou frekvenci*

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_\infty}, \quad (2.12)$$

pak pro reálnou a imaginární část komplexní permitivity dostáváme

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty \left(1 - \omega_p^2 \frac{1}{\omega^2 + 1/\tau^2}\right), \quad (2.13a)$$

$$\epsilon_2 = 2nk = -\epsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega \tau} \frac{1}{(\omega^2 + 1/\tau^2)}. \quad (2.13b)$$

Změřenou závislost reflektivity

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.14)$$

v oblasti vlnových délek poblíž tzv. plazmové hrany (tj. $\omega = \omega_p$) lze porovnat s modelovou funkcí $R = R(\lambda)$ získanou pomocí výše uvedených vztahů a z jejich srovnání lze získat parametry ε_∞ , τ a ω_p . Z tohoto lze stanovit poměr N/m^* (viz. rovnice (2.12)), díky kterému můžeme odhadnout koncentraci volných nositelů ve vzorku.

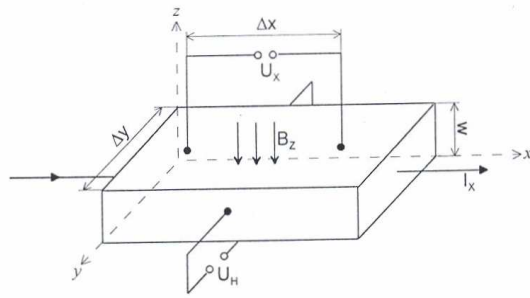
Výše zmíněné představy lze použít pro odvození koncentrace volných nositelů proudu, jejich optického relaxačního času nebo efektivní hmotnosti ze znalosti odezvy materiálu na dopadající záření, tj. reflektivity a propustnosti, pro různé vlnové délky dopadajícího záření.

2.2.2 Vybrané transportní vlastnosti polovodičů

Na volné nositele proudu přítomné v materiálu může působit řada sil (elektrické a/nebo magnetické pole, teplotní gradient, ...), v důsledku jejich působení může dojít k „usměrnění“ původně chaotického pohybu a mohou vznikat nejrůznější jevy. Studium těchto jevů lze získat informace o pevných látkách prostřednictvím fyzikálních veličin (měrná elektrická vodivost, Hallova konstanta, Seebeckův koeficient), které umožňují získat další parametry charakterizující studovaný systém (koncentrace, pohyblivost volných nositelů proudu).

2.2.2.1 Hallův jev

Z měření elektrické vodivosti lze získat součin koncentrace volných nositelů proudu a jejich pohyblivosti. Získání hodnot koncentrace a pohyblivosti jen na základě měření elektrické vodivosti není možné. S použitím hodnot získaných měřením Hallova jevu a hodnot elektrické vodivosti lze separovat velikost koncentrace volných nositelů proudu a jejich pohyblivosti.



Obr. 8 Měření Hallova jevu na plochém vzorku

Mějme vzorek ve tvaru pravoúhlého kvádrů viz obr. 8, kterým protéká proud I_x ve směru osy x , takže na napěťových kontaktech lze měřit úbytek napětí U_x . Kolmo k destičce (ve směru osy z) nechť působí magnetické pole s indukcí B_z . Na příčných elektrodách ve směru osy y umístěných přesně proti sobě lze při působení magnetického pole měřit tzv. Hallovo napětí U_H . Toto napětí vzniká natáčením ekvipotenciálních rovin magnetickým polem o Hallův úhel Θ jako důsledek působení Lorentzovy síly

$$F = e \cdot (E + [v \times B]) \quad (2.15)$$

kde v je driftová rychlost v elektrickém poli E , B vektor magnetické indukce. Pole $E = (E_x; 0; 0)$ uděluje elektronům rychlost $v_x = \mu_H E_x$, která podle rovnice (2.15). Způsobuje složku Lorentzovy síly ve směru osy y

$$F_y = e v_x B_z = \mu_H E_x B_z = e E_y \quad (2.16)$$

Výsledná síla je tedy odkloněna o úhel Θ od původního směru elektrického pole, kde

$$\operatorname{tg} \Theta = E_y / E_x = \mu_H B_z \quad (2.17)$$

Hallův jev tedy závisí pouze na magnetickém poli B_z a na Hallově pohyblivosti μ_H ; ta se liší od pohyblivosti driftové (elektrické) μ , a jejich vztah lze vyjádřit

$$\mu_H = r_H \mu \quad (2.18)$$

kde r_H je Hallův faktor, který vyjadřuje vliv statistického rozdělení rychlostí nositelů náboje a mechanismů rozptylu (parametr r).

Velikost Hallova napětí U_H lze vyjádřit ze vztahu (2.16). Jestliže Δx , Δy jsou vzdálenosti elektrod, je $U_H (\equiv U_y) = E_y \Delta y$, $U_x = E_x \Delta x$, takže

$$U_H = \mu_H B_z \frac{\Delta y}{\Delta x} U_x \quad (2.19)$$

Napětí U_x lze vyjádřit pomocí odporu R (resp. Měrného odporu ρ) a proudu I

$$U_H = RI = \frac{\rho}{w} \frac{\Delta y}{\Delta x} I \quad (2.20)$$

kde w je tloušťka destičky. Hallovo napětí lze pak vyjádřit

$$U_H = R_H \frac{IB_z}{w}, \quad (2.21)$$

$$\text{kde } R_H = \pm \frac{r_H}{eN} \quad (2.22)$$

je Hallova konstanta, N koncentrace majoritních nositelů náboje. Její znaménko je určeno typem nositele náboje ($R_H < 0$ pro elektrony (polovodič typu "n"), $R_H > 0$ pro díry (polovodič typu "p").

V případě kombinovaného typu vodivosti je výraz pro Hallovu konstantu mnohem složitější [20]:

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{p \cdot \mu_p^2 - n \cdot \mu_n^2}{e(p \cdot \mu_p + n \cdot \mu_n)^2} \quad (2.23)$$

kde μ_n , μ_p je elektronová resp. děrová složka pohyblivosti, p je koncentrace děr a n je koncentrace elektronů, e je elementární náboj

Velikost Hallovy konstanty je výrazně závislá na teplotě. Projevuje se v ní měnící se koncentrace a pohyblivost nositelů uvolněných z příměsových center a roli hrají rovněž nositelé, uvolnění v oblasti vlastní vodivosti.

Význam má studium Hallova jevu u polovodičů. Je tomu tak zejména proto, že určení Hallovy konstanty umožňuje zjištění jedné ze základních veličin jejichž znalost je pro využití konkrétního polovodiče nezbytná, tj. koncentrace volných nositelů náboje.

2.2.2.2 Elektrická vodivost

Uvažujme elektron v elektrickém poli o intenzitě \vec{E} , který se pohybuje rychlostí \vec{v} . Při tom na něj působí síla $\vec{F} = e\vec{E}$. Druhý Newtonův zákon lze pak zapsat ve tvaru:

$$\vec{F} = m^* \frac{\Delta\vec{v}}{\Delta t} = -e\vec{E}, \quad (2.24)$$

kde m^* je tzv. efektivní hmotnost elektronu, \vec{v} rychlost elektronu a e je elementární náboj. Vlivem působení této síly bude mít elektron za čas rychlost $\Delta v' = \vec{v} + \Delta\vec{v}$. Pro tento přírůstek rychlosti $\Delta\vec{v}$ pak plyne:

$$\Delta\vec{v} = -\frac{e\vec{E}\Delta t}{m^*} \quad (2.25)$$

Uvažujeme-li však soubor elektronů musíme v rovnici (2.24) čas Δt nahradit střední dobou τ a přírůstek rychlosti $\Delta\vec{v}'$ střední hodnotou $\langle\vec{v}\rangle$. Rovnice (2.24) pak přejde na tvar

$$\langle\vec{v}\rangle = -\frac{e\vec{E}\tau}{m^*} \quad (2.26)$$

Připadá-li na jednotkový objem N elektronů s nábojem $q = -e$, je v konstantním elektrickém poli hustota elektrického proudu rovna

$$\vec{j} = -Ne\langle\vec{v}\rangle = \frac{Ne^2\vec{E}\tau}{m^*} \quad (2.27)$$

Porovnání s Ohmovým zákonem $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ obdržíme vztah pro měrnou elektrickou vodivost (dále jen elektrická vodivost)

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*}, \quad (2.28)$$

Ze vztahu (2.25) je zřejmé, že pro daný polovodič a teplotu jsou kromě intenzity elektrického pole \vec{E} všechny veličiny konstantní. Proto lze psát

$$\mu = \frac{\langle\vec{v}\rangle}{\vec{E}} = \frac{e\tau}{m^*}, \quad (2.29)$$

kde μ je pohyblivost elektronů, která je definována jako hodnota driftové rychlosti v jednotkovém elektrickém poli.

S použitím rovnice (2.29) můžeme upravit rovnici (2.28) na tvar:

$$\sigma = eN\mu, \quad (2.30)$$

kde e je náboj, N je koncentrace a μ pohyblivost volných nositelů proudu.

V případě kombinovaného typu vodivosti, tj. pokud se koncentrace minoritních nositelů proudu zvýší natolik, že začne pozorovatelně ovlivňovat transportní jevy, je vodivost dána prostým součtem elektronové a děrové vodivosti (viz rovnice 2.31, kde σ_e a σ_n jsou elektronová a děrová složka vodivosti).

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_n. \quad (2.31)$$

Ze studia teplotní závislosti elektrické vodivosti můžeme získat další důležitý parametr charakterizující studovaný systém, a to teplotní závislost pohyblivosti volných nositelů proudu.

Vycházejme ze zjednodušené představy, že v rovnováze je distribuce volných nositelů proudu dána Maxwell-Boltzmannovským rozdělením. Toto je silně závislé na teplotě systému. Potom průměrná kinetická energie pro (každý) jeden stupeň volnosti je rovna $\frac{1}{2}kT$, kde T je absolutní teplota a k je Boltzmannova konstanta.

Na základě těchto skutečností pak pro střední tepelnou rychlost volného nositele proudu v_T můžeme psát:

$$\frac{1}{2}mv_T^2 = \frac{3}{2}kT, \quad (2.32)$$

kde m je hmotnost volného nositele proudu, v_T střední tepelná rychlost volného nositele proudu, k Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota. Protože se částice pohybují ve třech dimenzích počítáme se třemi stupni volnosti.

Z rovnice (2.32) pak určíme střední tepelnou rychlost volného nositele proudu v_T jako:

$$v_T = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \quad (2.33)$$

Předpokládáme, že střední volná dráha volných nositelů proudu je dána vztahem:

$$l = \tau \cdot (v_T + v_D), \quad (2.34)$$

kde τ je relaxační čas a v_T a v_D je střední teplotní a střední driftová rychlost volných nositelů proudu, respektive.

Vzhledem k tomu, že v_D se pohybuje řádově v mm.s^{-1} , kdežto v_T je asi 10^8 krát větší (řádově 10^5 m.s^{-1}), tak můžeme v_D zanedbat ($v_D \ll v_T$). Z tohoto plyne, že rovnici (2.34) lze zjednodušit, a tak lze pro l psát:

$$l = \tau \cdot v_T \quad (2.35)$$

S ohledem na rovnici (2.33) lze jako poměrně dobré přiblížení pro střední volnou dráhu volných nositelů proudu l použít výraz:

$$l \approx \tau \cdot T^{1/2} \quad (2.36)$$

Nyní předpokládejme, že střední volná dráha volných nositelů proudu l je nepřímo úměrná pravděpodobnosti rozptylu a dále, že pravděpodobnost rozptylu můžeme považovat za přímo úměrnou energii kmitu mřížky (fononu) tj. teplotě $T \Rightarrow l \approx T^{-1}$. Podle těchto skutečností je dán srážkový čas jako:

$$\tau_{\text{fononu}} \approx l \cdot T^{-1/2} \approx T^{-3/2} \quad (2.37)$$

Z tohoto je patrné (s ohledem na rovnici (2.29)), že pro rozptyl volných nositelů proudu na fononech má teplotní závislost pohyblivosti tvar $\mu \approx T^{-3/2}$.

Diskuze k rozptylu volných nositelů proudu na ionizovaných příměsích je složitější. Můžeme říci, že k rozptylu volných nositelů proudu dojde, až budou tak blízko iontu, že jejich elektrostatická energie bude srovnatelná s jejich energií tepelnou. Proto můžeme psát:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon \cdot r_s} = \frac{3}{2} kT, \quad (2.38)$$

kde Z je náboj ionizované příměsi, e je elementární náboj, ϵ je permitivita prostředí, r_s poloměr účinného průřezu rozptylu, k Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota.

Z rovnice (2.38) pak určíme podle [21] poloměr účinného průřezu rozptylu r_s jako:

$$r_s = \frac{Ze^2}{6\pi\epsilon \cdot kT} \quad (2.39)$$

Potom pro účinný průřez rozptylu kruhového tvaru S_s , jež vlastně vyjadřuje rozptylovou schopnost daného iontu, lze s použitím rovnice (2.39) psát:

$$S_s = \pi \cdot r_s^2 = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{Ze^2}{6\epsilon \cdot kT} \right)^2 \quad (2.40)$$

Konečně můžeme uvažovat, že střední volná dráha volných nositelů proudu l je nepřímo úměrná účinnému průřezu rozptylu S_s ($l \approx S_s^{-1}$) a s použitím rovnice (2.40) vyplývá $l \approx T^2$.

A na základě toho:

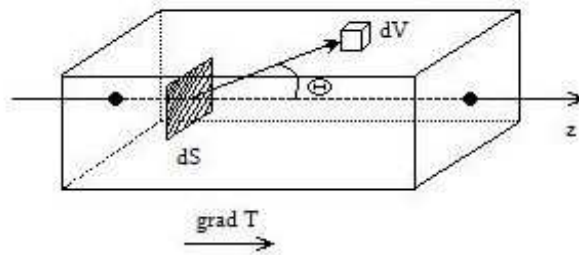
$$\tau_{\text{ionizované příměsí}} \approx l \cdot T^{-1/2} \approx S_s^{-1} \cdot T^{-1/2} \approx T^{3/2} \quad (2.41)$$

Z tohoto je patrné (s ohledem na rovnici (2.29)), že pro rozptyl volných nositelů proudu na ionizovaných příměsích bude mít teplotní závislost pohyblivosti tvar $\mu \approx T^{3/2}$.

Pro vrstevnaté krystaly tetradymitového typu je elektrická vodivost anizotropní (liší se ve směru kolmém a rovnoběžném s trigonální osou c). Koncentrace nositelů proudu je skalární veličinou, o anizotropii elektrické vodivosti rozhodují podle (2.28) m^* a τ .

2.2.2.3 Termoelektrický jev (Seebeckův jev)

Mějme vzorek tvaru kvádru vyříznutý z polovodiče typu n s teplotním gradientem v ose z , viz obrázek 9.



Obr. 9 K vysvětlení Seebeckova jevu

Skrz nekonečně malou plošku dS , která je kolmá na osu z , projde určitý počet elektronů s energií E , viz obrázek 9. Počet elektronů s energií E , které vykonají v objemu

dV srážku, je $n(E, z) \times \frac{dV}{4\pi r^2}$, kde $n(E, z)$ je hustota elektronů s energií E při teplotě $T(z)$, τ

je relaxační čas. Ze všech elektronů, které se v objemu dV srazí, se jich pouze část – $dS \cos \theta / 4\pi r^2$ – bude po srážce pohybovat ve směru dS . Z těchto elektronů skrz dS projdou skutečně jen ty, které se v čase $t = \frac{r}{v}$ (v je rychlost elektronů s energií E) nesrazí.

Tato část elektronů je úměrná $\exp\left(-\frac{r}{vt}\right)$. Počet elektronů, které v čase τ vykonají srážku

v objemu dV a které projdou elementární ploškou dS kolmou na osu z je:

$$n(E, z) \cdot \cos \theta \cdot \exp\left(-\frac{r}{vt}\right) \cdot \frac{dS dV}{4\pi r^2 \tau} \quad (2.42)$$

Celkový počet elektronů procházejících plochou dS získáme integrací rovnice (2.42) přes prostorové souřadnice. Pro čistý tok elektronů všech energií, který je dán „rozdílem“ elektronů jdoucích v kladném a záporném směru osy z , pak můžeme psát

$$J_e = -\int_0^{\infty} D(E) \left[\frac{dn(E)}{dz} \right] dE = -\frac{dT}{dz} \int_0^{\infty} \left[\frac{dn(E)}{dT} \right] D(E) dE, \quad (2.43)$$

kde $D(E)$ je difúzní konstanta elektronů s energií (E) a $n(E)$ je hustota elektronů.

Pomocí vztahů pro pohyblivost, hustotu elektronů a proudovou hustotu lze pak podle [20] psát:

$$J = -eJ_e = \frac{dT}{dz} \frac{n\mu k}{e} \left[\delta - \xi + k^{-1} \left(\frac{\partial E_f}{\partial T} \right) \right], \quad (2.44)$$

kde μ je pohyblivost, $\delta = s + 5/2$, kde s je parametr charakterizující mechanismus rozptylu, ξ je redukovaná Fermiho mez, T termodynamická teplota a E_f pro typ n energetický rozdíl mezi hranou vodivostního pásu a Fermiho hladinou.

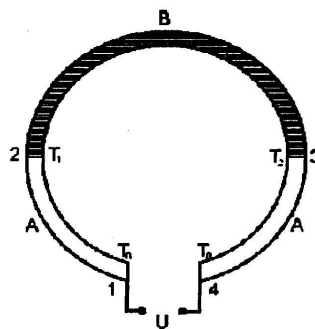
Měříme-li Seebeckův koeficient v otevřeném elektrickém obvodu, neteče polovodičem žádný proud. Proud daný rovnicí (2.44) pak způsobuje hromadění elektronů na jednom konci vzorku. To vytváří elektrické pole, které je příčinou vzniku proudu opačného směru než je proud daný rovnicí (2.44). Mezi konci vzniká měřitelné elektrické napětí.

V elektrickém obvodu složeném ze dvou různých vodičů (případně jednoho vodiče a jednoho polovodiče, viz obr. 10) A a B s rozdílnými teplotami jejich spojů T_1 a T_2 ($T_1 - T_2 = \Delta T$) změříme mezi body 1 a 4, které jsou na téže teplotě T_0 , rozdíl potenciálů:

$$U = \varphi_1 - \varphi_2 = \int_1^2 \alpha_A \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_2^3 \alpha_B \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_3^4 \alpha_A \frac{\partial T}{\partial x} dx = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_A - \alpha_B) dT = \alpha_{BA} \Delta T, \quad (2.45)$$

který závisí na rozdílu teplot a rozdílu absolutních diferenciálních termoelektrických sil α_{BA} . Koeficient α (Seebeckův koeficient) pro jeden materiál je tedy definován jako termoelektrická síla vztážená na jednotkový teplotní rozdíl

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U}{\Delta T}. \quad (2.46)$$



Obr. 10 Seebeckův jev

Pro kombinovaný typ vodivosti, realizovaný pohybem děr a elektrony, je výraz pro celkový Seebeckův koeficient dán

$$\alpha = \frac{\sigma_n \alpha_n + \sigma_p \alpha_p}{\sigma_p + \sigma_n} \quad (2.47)$$

kde σ_n a σ_p je elektronová, resp. děrová složka elektrické vodivosti, α_n a α_p Seebeckův koeficient odpovídající elektronům, resp. děrám.

2.2.2.4 Tepelná vodivost

Rozložení teploty T v krystalu jakožto funkce souřadnic x , y , z a času τ se dá určit z rovnice [19]

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\kappa}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (2.48)$$

Hodnoty T se určí z této rovnice, jsou-li známy okrajové podmínky. V rovnici je κ koeficient tepelné vodivosti (často jen tepelná vodivost), c je měrná tepelná kapacita a ρ je hustota krystalu. Je zřejmé, že součin $c\rho$ určuje tepelnou kapacitu jednotkového objemu, veličina $\kappa/c\rho = K$ se nazývá teplotní vodivost.

K měření tepelné vodivosti se používají obvykle vzorky ve tvaru válečků nebo destiček. Uvažujeme-li ustálený tepelný tok válcovým vzorkem a zanedbáme-li ztráty vyzařováním tepla do okolí, pak vzorkem o příčném průřezu S prochází tepelný tok Q

$$\frac{dQ}{d\tau} = \kappa \frac{dT}{dx} S \quad (2.49)$$

kde κ je koeficient tepelné vodivosti, x souřadnice v ose vzorku směrově shodná s teplotním gradientem, dT/dx teplotní gradient ve směru osy x .

V polovodičích se setkáváme s několika od sebe odlišnými mechanismy tepelné vodivosti. Je to hlavně tepelná vodivost vyvolaná kmity krystalové mřížky κ_L , tepelná vodivost vyvolaná difúzí elektronů popř. děr κ_e a vlastní (bipolární) tepelná vodivost κ_B . V prvním přiblížení lze celkovou tepelnou vodivost považovat za součet jednotlivých příspěvků k tepelné vodivosti:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_B \quad (2.50)$$

Tepelná vodivost mřížky se vzrůstem teploty klesá - $\kappa_L \sim 1/T$. Podle [19] je možno zapsat tepelnou vodivost mřížky jako

$$\kappa_L = \frac{1}{3} c v \bar{\lambda}, \quad (2.51)$$

kde c je měrná tepelná kapacita, v je rychlost fononů (přibližně odpovídá rychlosti šíření zvuku v dané látce) a $\bar{\lambda}$ je střední volná dráha fononů. V polovodičích lze tepelný odpor mřížky zapsat i jako [22]

$$W_L^0 = 1/\kappa_L = AT \quad (2.52a)$$

pro čistý polovodič, resp.

$$W_L = AT + B = W_L^0 + \Delta W \quad (2.52b)$$

pro polovodič ve kterém jsou přítomny defekty a/nebo příměsi, kde ΔW je příspěvek tepelného odporu vyvolaný příměsemi (defekty). Pokles hodnoty κ_L se vzrůstem teploty je způsoben zvyšováním vzájemné interakce fononů (umklapp procesy) a tím klesá hodnota $\bar{\lambda}$.

Pro polovodiče s koncentrací volných nositelů proudu vyšší než 10^{19} cm^{-3} je již hodnota tepelné vodivosti vyvolaná difúzí elektronů (děr) κ_e srovnatelná s hodnotou tepelné vodivosti mřížky. Elektronovou složku tepelné vodivosti lze podle [23] spočítat, známe-li elektrickou vodivost, pomocí Wiedemannova-Franzova zákona

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (2.53)$$

kde L je Lorenzovo číslo, σ elektrická vodivost a T termodynamická teplota.

Bipolární složka tepelné vodivosti se u polovodičů s malou šířkou zakázaného pásu a s dostatečnou koncentrací volných nositelů proudu (nad $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) uplatňuje při teplotách kolem 300K a vyšších. Tuto složku tepelné vodivosti lze počítat podle rovnice [24]

$$\kappa_B = LT \frac{2\sigma_p \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n} \left(\frac{E_g}{k_B T} + 2s + 5 \right)^2, \quad (2.54)$$

kde σ_n , σ_p jsou elektrické vodivosti odpovídající elektronové, resp. děrové vodivosti, s vyjadřuje mechanismus rozptylu, E_g je šířka zakázaného pásu, k_B je Boltzmanova konstanta.

Tuto složku tepelné vodivosti lze vysvětlit tak, že na teplém konci je více párů nositelů proudu elektron-díra než na konci chladnějším a proto dochází k difúzi párů elektron-díra z místa s vyšší koncentrací do místa s koncentrací nižší. Na teplejším konci se pak spotřebovává část energie na generaci páru elektron-díra a tato energie se pak uvolňuje na konci chladnějším při jejich rekombinaci. Přenesená energie je pak složena z kinetické

energie páru elektron-díra a z hodnoty E_g , která odpovídá excitaci volných nositelů proudu z valenčního do vodivostního pásu. Protože je $E_g \gg k_B T$ je celková přenesená energie přibližně rovna E_g (energi kinetickou lze zanedbat). Z hodnot k_B lze proto přibližně určit šířku zakázaného pásu.

2.2.3 Parametr termoelektrické účinnosti

K charakterizaci způsobilosti termoelektrických materiálů pro využití v aplikacích je používán parametr termoelektrické účinnosti $Z [K^{-1}]$, v anglické literatuře označovaný jako „figure of merit“, respektive jeho bezrozměrný ekvivalent ZT definovaný jako:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma \cdot T}{\lambda} \quad , \quad (2.55)$$

kde α je Seebeckův koeficient materiálu (měřený v $\mu V \cdot K^{-1}$), σ je měrná elektrická vodivost materiálu, λ je celková tepelná vodivost materiálu a T je absolutní teplota.

Tyto parametry, jak Z , tak ZT , jsou materiálovými konstantami a jejich teplotní závislosti slouží k vzájemnému porovnání materiálů z hlediska termoelektrické účinnosti.

2.2.4 Rentgenova difrakce

Ke stanovení mřížkových parametrů a k identifikaci struktury se používá rentgenová difrakční analýza, využívající difrakce rentgenova záření na mřížce krystalických látek. Vzorky jsou k analyzovány ve formě prášků.

Difrakci rentgenova záření lze prezentovat jako odraz na soustavě rovnoběžných atomových rovin v krystalu. Dva rovnoběžné paprsky dopadající na soubor krystalových rovin pod úhlem ϑ a odražené pod stejným úhlem budou spolu interferovat a k zesílení intenzity dojde v tom případě, když dráhový rozdíl obou paprsků Δ bude roven celistvému násobku vlnové délky λ použitého rentgenova záření.

Pro podmínku zesílení intenzity difraktovaného paprsku musí být splněna tzv. Braggova podmínka, vyjádřená rovnicí

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (2.56)$$

kde λ je vlnová délka použitého záření a d je mezirovinná vzdálenost (nejkratší vzdálenost dvou sousedních rovin). Hodnoty d souvisí s parametry elementární buňky prostřednictvím vztahů, které lze odvodit na základě geometrických úvah.

Pro hexagonální mřížku platí [25]

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2}}}, \quad (2.57)$$

kde a , c jsou mřížkové parametry, (h, k, l) Millerovy indexy, což jsou převrácené hodnoty relativních úseků na osách, které vytíná daná rovina. Za použití vhodného programu lze ze vztahu (2.57) stanovit hodnoty a , c .

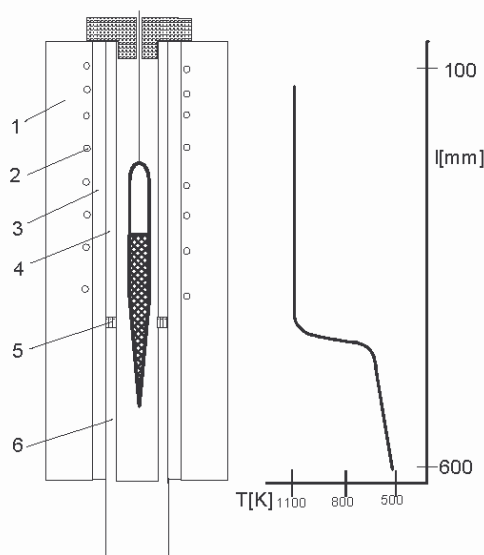
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Příprava monokrystalů

Monokrystaly tetradymitového typu byly pěstovány modifikovanou Bridgmannovou metodou. Syntéza i vlastní tažení bylo provedeno v kónických křemenných ampulích. Pro syntézu byly zvoleny ampule s dlouhou špicí o průměru 12 mm a přibližné délce 150 mm, do kterých bylo navažováno 15 g materiálu.

Do připravených ampulí byly navažovány výchozí suroviny (elementární prvky) o čistotě pro polovodiče ve stechiometrickém poměru s přesností 0,0002 g. Potom byly naplněné ampule evakuovány na zbytkový tlak cca 10^{-3} Pa a zataveny. Vlastní syntéza byla provedena v elektrické odporové peci při teplotách cca. 800 °C po dobu 48 hodin s pravidelným mícháním taveniny. Poté byly ampule pomalu ochlazeny na pokojovou teplotu.

Při vlastním tažení monokrystalů byla ampule s polykrystalickým materiálem zavěšena do pece. Použita byla vertikální trubková pec s elektrickým odporovým ohřevem, doplněná v dolní části měděným chladičem. Tím se v peci vytvořil žádoucí gradient teploty kolem 40 K/cm. Ampule se postupně do pece spouštěla na kanthalové struně regulovatelnou rychlostí – v našem případě to bylo rychlostí 1,3 mm/hodinu, která byla dána rychlostí hodinového strojku. Schéma pece je na obr. 11.



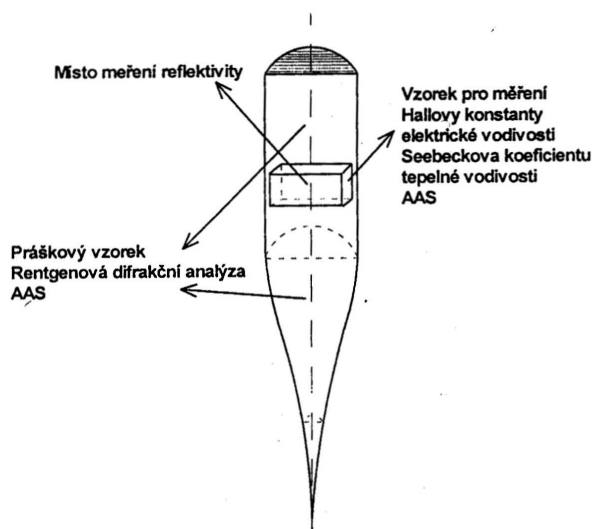
Obr. 11 Schéma pece pro pěstování monokrystalů Bridgmannovou metodou

- 1- tepelná izolace, 2- topné vinutí, 3- keramická trubka, 4- trubka z nerez oceli, 5- azbestový kroužek, 6- chladičí měděný blok

Uvedeným postupem byly získány monokrystaly délky cca 50 mm, jejichž hlavní krystalografická osa byla kolmá k ose ampule, a daly se tedy podél osy ampule v krystalové rovině (0001) snadno štípat.

3.2 Příprava vzorků pro měření

Na obrázku je zobrazeno „typické využití“ jednotlivých částí monokrystalu pro jeho charakterizaci. Připravené monokrystaly byly štípány kolmo ke krystalografické ose c , tedy v rovině přirozených štěpných ploch.

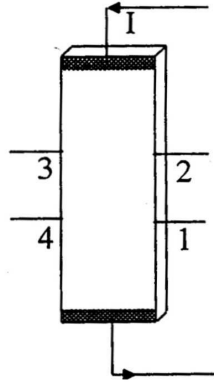


Obr. 12 Využití jednotlivých částí monokrystalu pro měření

3.3 Měření transportních vlastností

3.3.1 Měření Hallovy konstanty a elektrické vodivosti

Halovo napětí a elektrická vodivost byly měřeny za použití střídavého proudu a stejnosměrného magnetického pole. Generátorem bylo buzeno střídavé elektrické napětí. Vznikající střídavé Hallovo napětí bylo měřeno nanovoltmetrem s fázovým závěsem. Při tomto uspořádání bylo Hallovo napětí U_H měřeno mezi kontakty 1 – 4 nebo 2 – 3 (Obr. 13). Hodnota Hallova napětí byla vypočtena jako průměr Hallových napětí U_{HI} a U_{HII} měřených při opačné orientaci magnetického pole.



Obr. 13 Vzorek pro měření Hallovy konstanty a elektrické vodivosti

Při měření Hallova napětí je též důležitá volba vhodných kontaktů. „Proudové“ i „napětové“ kontakty byly kontaktovány indiovou pájkou.

Ze změřených hodnot Hallova napětí U_H , intenzity elektrického proudu I , který procházel vzorkem tloušťky w , a magnetické indukce B byly vypočteny hodnoty Hallovy konstanty R_H podle vztahu

$$R_H = \frac{U_H w}{IB} \quad (3.1)$$

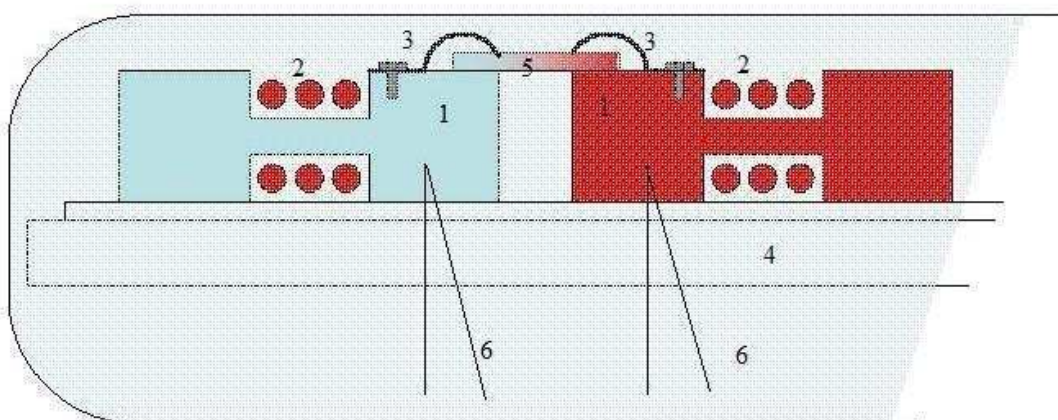
Na téže vzorku byla současně měřena také měrná elektrická vodivost σ . Ze změřeného potenciálového spádu U mezi kontakty 1 – 2 (resp. 3 – 4) vzdálenými od sebe o (I_1) (I_3) při proudu I (10 mA) protékajícím vzorkem o průřezu S je hodnota elektrické vodivosti dána vztahem

$$\sigma_{I(3)} = \frac{II_{1(3)}}{Uw} \quad (3.2)$$

Obě veličiny (R_H , σ) byly měřeny v teplotním rozmezí 5 až 300 K. Vzhledem k experimentálnímu uspořádání byly měřeny hodnoty $R_H(B \parallel c)$ a $\sigma_{\perp c}$.

3.3.2 Měření Seebeckova koeficientu

Sonda pro měření termoelektrického napětí je znázorněna na obrázku 14



- 1 – měděné bloky (držáky vzorku), 2 – odporový ohřev, 3 – přitlačná perka, 4 – nosná tyč,
5 – vzorek, 6 – termočlánky

Obr. 14 Sonda pro měření termoelektrického napětí (Seebeckova koeficientu)

Při měření je sonda evakuována rotační vývěvou na tlak 10^{-1} Pa. Pro měření teplotní závislosti Seebeckova koeficientu byla celá sonda ochlazena kapalným dusíkem asi na 100 K. Po dosažení této teploty byl jeden blok vnitřním topením zahříván tak, aby se mezi konci vzorku udržoval teplotní rozdíl 4 až 5 K. Teplota obou bloků byla snímána termočlánky (měď - konstantan). Pro výpočet Seebeckova koeficientu α bylo použito vztahu

$$\alpha = \frac{U}{\Delta T} \quad (3.3)$$

kde U je změřené termoelektrické napětí a ΔT teplotní mezi konci vzorku. Orientace vzorku při měření byla taková, že teplotní gradient byl kolmý ke krystalografické ose c . Pro jednoznačné definování Seebeckova koeficientu lze při zapisování hodnoty tuto podmínku vyjádřit jako $\alpha_{\Delta T \perp c}$.

3.3.3 Měření reflektivity

Reflexní spektra byla proměřována při pokojové teplotě na spektrofotometru IFS 55 Bruker. Měření bylo prováděno na přirozených štěpných plochách krystalů v nepolarizovaném světle při takové orientaci vzorku, aby byl vektor intenzity elektrického pole elektromagnetického záření kolmý k trigonální krystalografické ose krystalu, tedy $\vec{E} \perp c$.

Měření reflektivity bylo dále použito k vyšetření homogenity připravených monokrystalů. Za tímto účelem byla stanovena reflexní spektra v různých místech přirozené štěpné plochy od čela ke špici krystalu.

3.3.4 Rentgenodifrakční analýza

Za účelem stanovení mřížkových parametrů pak byly úlomky krystalů ze střední části krystalu rozetřeny v achátové misce na jemný prášek. Mřížkové parametry monokrystalů byly stanoveny práškovou rentgenovou difrakční analýzou. Získané difrakční linie byly indexovány dle práce [26]. Hodnoty mřížkových parametrů a, c byly vypočítány pomocí Rietveldovy analýzy.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Úvod

Již řadu let se na Katedře obecné a anorganické chemie Univerzity Pardubice studují ternární a kvaternární systémy založené na sloučeninách A_2B_3 , (kde $A = Bi, Sb$ a $B = Se, Te$) se strukturou tetradymitu [27-29]. Zatímco většina studií je zaměřena na polykrystalické slitiny, naše pracovní skupina se soustředí na monokrystalické materiály. Tvorba ternárních nebo dokonce kvaternárních systémů může být užitečná kvůli očekávanému znatelnému snížení tepelné vodivosti. Měli bychom, nicméně, také zkoumat vliv ternární nebo kvaternární složky na elektrickou vodivost σ a Seebeckův koeficient S .

Úkolem mé diplomové práce bylo vyšetřit vlastnosti monokrystalů $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_3$ a $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_{3-y}Se_y$ s určitými koncentracemi In a sledovat vliv dopantu (In) na transportní vlastnosti a termoelektrický výkon vypěstovaných monokrystalů. Za tímto účelem jsem připravil dvě řady monokrystalů o složení:

- a) $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,15$)
- b) $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_{3-y}Se_y$ ($x = 0; 0,015; 0,025$ a $y = 0,2$)

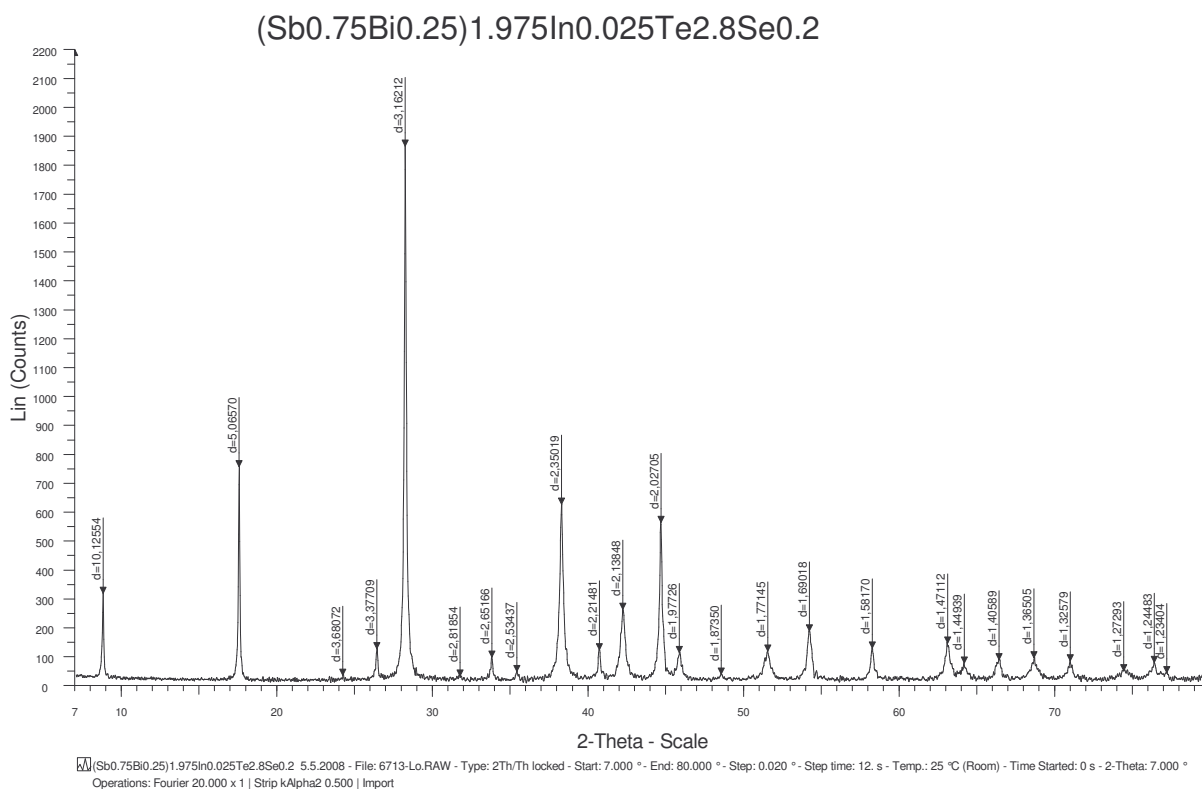
Je velmi dobře známo, že vhodně dopovaný $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_2Te_3$ se používá v technické praxi jako *p*-typový element v termoelektrických modulech pracujících v nejbližším okolí pokojové teploty. Tento materiál má hodnotu parametru $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ blízkou 1. Řada vzorků a) se vztahuje k mé práci v laboratořích ve 4. ročníku mého studia, kdy bylo mým úkolem zjistit zda nízké koncentrace In u $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_3$ (v rozsahu $x = 0,03 - 0,15$) zlepší termoelektrické vlastnosti této slitiny vzhledem k nedopovanému materiálu $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_2Te_3$. Výsledky této práce se staly podkladem ke studiu druhé řady vzorků. Proto uvádím obě řady jako součást diplomové práce.

K vyšetření vzorků řady a) jsem připravil řadu 4 monokrystalů. Z výsledných monokrystalických ingotů byly připraveny v třecí achátové misce práškové vzorky k rentgenové difrakční analýze. Pomocí rentgenové difrakční analýzy byla zjištěna struktura připravených vzorků a také ověřena jejich fázová čistota. Následně byly z těchto monokrystalů vyříznuty na speciální řezače vzorky tvaru pravoúhlého čtyřbokého hranolu o rozměrech $10 \times 3,5 \times 2 \text{ mm}^3$. Takto připravené vzorky byly použity k měření teplotních

závislostí transportních parametrů (konkrétně elektrické vodivosti $\sigma_{\perp c}$, Hallovy konstanty R_H ($B \parallel c$), Seebeckova koeficientu S ($\Delta T_{\perp c}$)). Na připravených monokrystalech byla také proměřena teplotní závislost tepelné vodivosti κ ($\Delta T_{\perp c}$). Všechny teplotní závislosti byly měřeny v teplotním intervalu od 5 do 300K.

4.2 Interpretace výsledků RTG difrakční analýzy

Prášková rentgenová difrakční analýza byla použita především k identifikaci připravených materiálů. Bylo zjištěno, že získané difraktogramy všech vzorků vykazovaly pouze linie příslušné ke struktuře tetradymitu, z toho vyplývá, že všechny studované vzorky byly jednofázové. Na ukázkou a jako důkaz tohoto tvrzení je na obr. 15 prezentován rentgenogram vzorku z řady (b) $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{1,975}In_{0,025}Te_{2,8}Se_{0,2}$. Tento vzorek byl vybrán záměrně kvůli nejvyššímu obsahu příměsi (In) ze vzorků této řady (b).



Obr. 15 Rentgenogram vzorku $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{1,975}In_{0,025}Te_{2,8}Se_{0,2}$

Na základě rentgenové difrakční analýzy byly určeny u řady a) mřížkové parametry všech čtyřech monokrystalů a na základě nich pak vypočteny příslušné objemy elementárních buněk krystalů systému $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_3$.

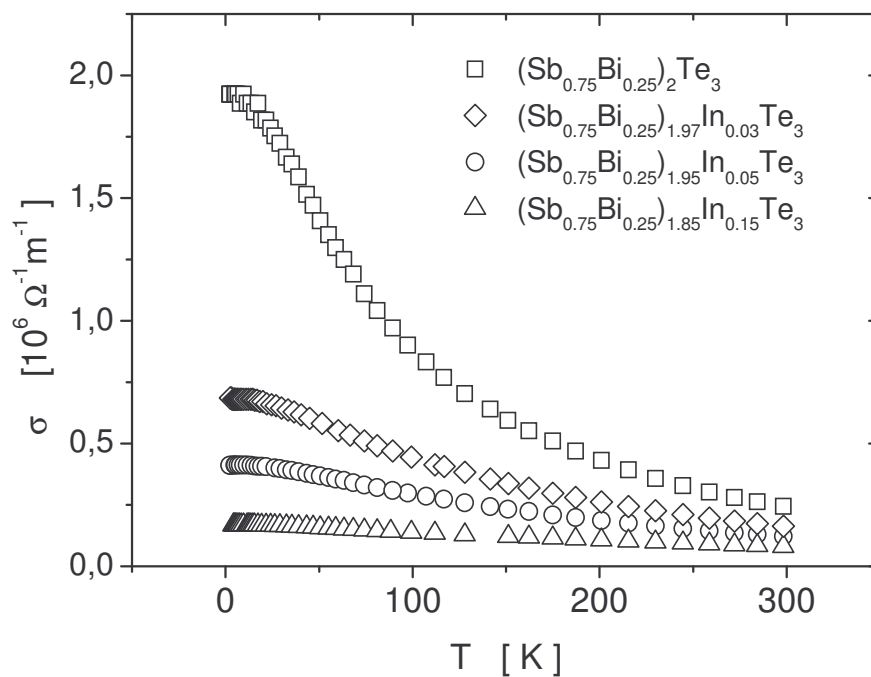
Složení : (Sb _{0,75} Bi _{0,25}) _{2-x} In _x Te ₃	V [nm ³]
x = 0	0,486 86
x = 0,03	0,486 67
x = 0,05	0,486 59
x = 0,15	0,485 98

Tab. 3 objemy elementárních buněk, (Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe₃ při
T = 300 K

Významným závěrem vyplývajícím z Tab.3 je, že s rostoucím obsahem In v krystalu, klesá objem jeho elementární buňky. Podobný vývoj byl nalezen i pro systém (Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_{2-y}Se_y.

4.3 Transportní parametry měřených krystalů (Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe₃

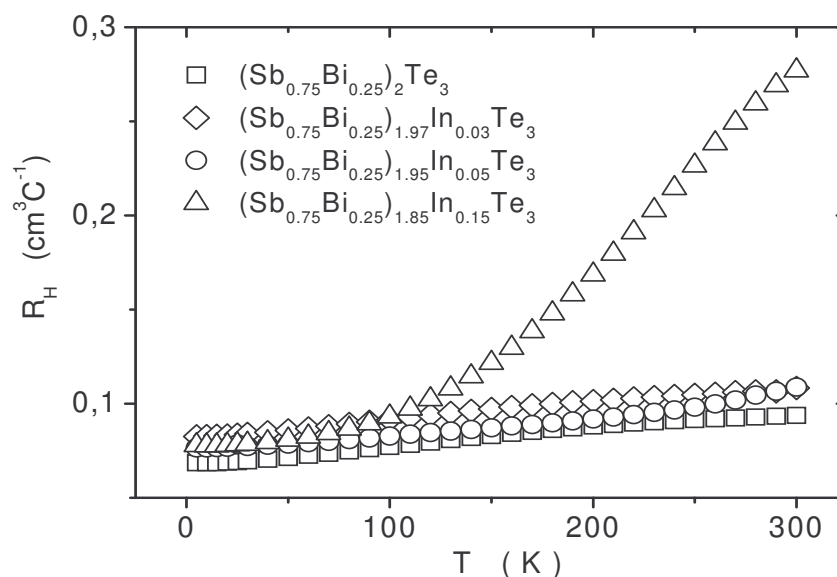
Z teplotní závislosti měrné elektrické vodivosti σ (viz.Obr.16) jsme zjistili, že s rostoucím obsahem In měrná elektrická vodivost σ klesá, což naznačuje snížení koncentrace (volných nositelů proudu) děr kvůli začlenění In do struktury (Sb_{0,75}Bi_{0,25})₂Te₃. Nicméně snížení elektrické vodivosti je značně ovlivňované také změnou mechanismu rozptylu kvůli dopování In a následnou možnou změnou koncentrace bodových defektů (viz. níže).



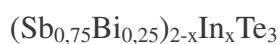
Obr. 16 Měrná elektrická vodivost $\sigma_{\perp c}$ jako funkce teploty pro monokrystaly



Měření Hallovy konstanty monokrystalů $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ naznačuje, že s rostoucím obsahem In se snižuje koncentrace děr (viz Obr. 17).

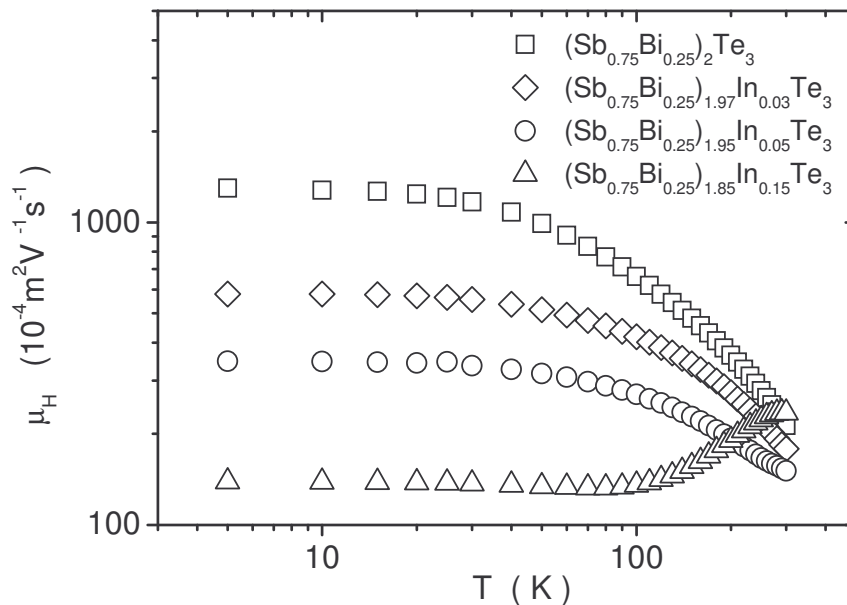


Obr. 17 Hallova konstanta $R_H (B \parallel c)$ jako funkce teploty pro monokrystaly



Přítomnost In způsobuje změnu v síle a charakteru rozptylu volných nositelů proudu (viz Obr. 18). Konečný vzrůst v hodnotě Z může být přisuzován změně koncentrace volných nositelů proudu (viz Obr. 17) a také změně mechanismu jejich rozptylu, jak je patrné z teplotní závislosti Hallovy pohyblivosti zobrazené na *Obr. 18*. Mechanismus rozptylu může být extrapolován z teplotní závislosti pohyblivosti pomocí rovnice $\mu = T^k$. S cílem objasnit mechanismus rozptylu ukazujeme pohyblivost jako funkci teploty T vynesené v logaritmické stupnici. Zatímco pro ternární $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ se při vysokých teplotách směrnice blíží k hodnotě $k = -1,5$, tak kvaternární $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{1,85}\text{In}_{0,15}\text{Te}_3$ má směrnici limitující k hodnotě $k = 0,5$. Takže s rostoucím x (obsahem In) se mechanismus rozptylu mění z rozptylu na akustických fononech na rozptyl na neutrálních a ionizovaných příměsích.

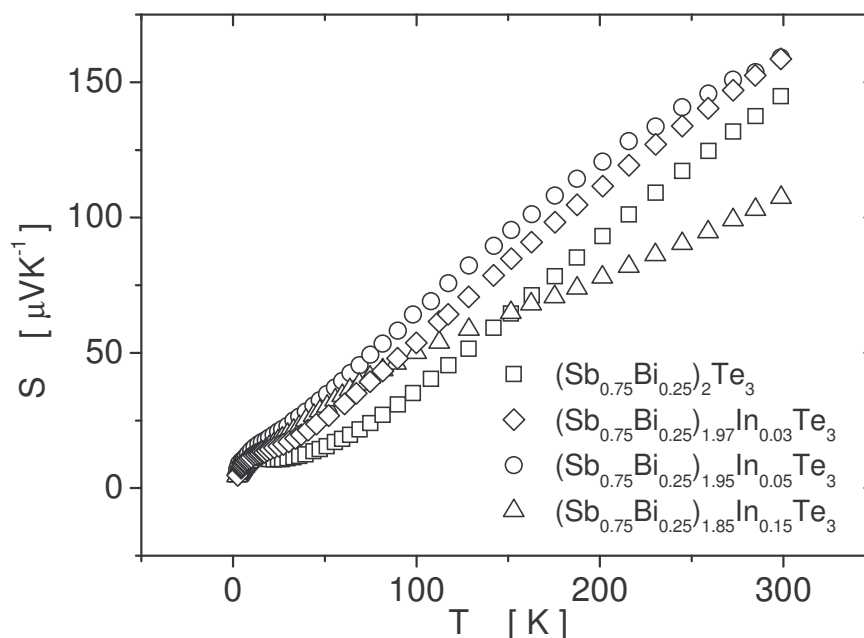
Vzhledem ke skutečnosti, že s rostoucím obsahem In roste energie tvorby nejen AS defektů, tedy klesá jejich koncentrace a o změně koncentrace tellurových vakancí nemůžeme učinit jednoznačný závěr, dominantním mechanismem rozptylu v In dopovaných krystalech je velmi pravděpodobně rozptyl na neutrálních příměsích (nenabitě In_{Me}^X , kde $\text{Me} = \text{Sb}$ nebo Bi).



Obr. 18 Hallova pohyblivost μ_H jako funkce teploty pro monokrystaly



Z Obr. 19 vyplývá, že velikost Seebeckova koeficientu vzorků s nominálním $x = 0,03$ a $0,05$ je vyšší ve srovnání s velikostí nedopovaného vzorku ($x = 0$). Tento účinek se shoduje s pozorovaným snížením koncentrace děr. Rozdílný charakter teplotní závislosti $S=f(T)$ pro vzorek nominálního $x = 0,15$ by mohl být připsán změně v mechanismu rozptylu volných nositelů proudu, která je spojena se změnou koncentrace nabitých bodových defektů. Na tomto místě je třeba poznamenat, že přímý vliv india na pásovou strukturu hostitelského materiálu (tvorba pásu) je pro silně dopovaný vzorek s $x = 0,15$ pravděpodobný.



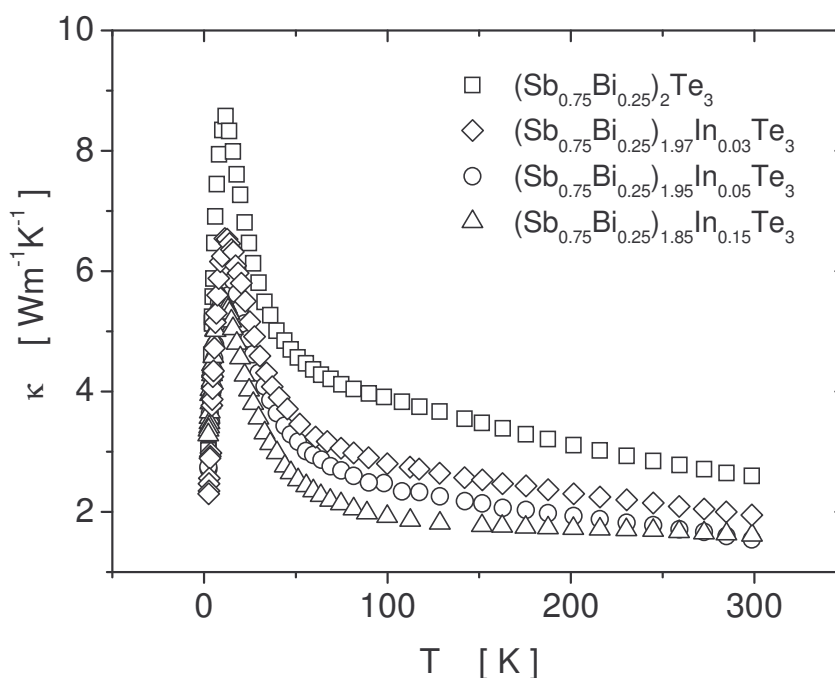
Obr. 19 Seebeckův koeficient $S(\Delta T \perp c)$ jako funkce teploty pro monokrystaly



4.4 Teplotní závislost tepelné vodivosti $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$

Z Obr. 20 můžeme vypočítat, že s rostoucím množstvím In se tepelná vodivost κ snižuje v celém měřeném rozsahu teplot. Obecně $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$, kde κ_e a κ_l jsou, respektive, elektronová a mřížková část tepelné vodivosti. Pozorovaný pokles může být připsán v první řadě snížení κ_e (velký pokles elektrické vodivosti), které je spojeno se snížením

koncentrace a pohyblivosti volných nositelů proudu. Mřížková část tepelné vodivosti také klesá s rostoucím obsahem In v důsledku tvorby tuhého roztoku, ale změny této složky tepelné vodivosti jsou pravděpodobně méně dramatické, vzhledem k tomu že jde již o kvaternární systém. Průběh teplotní vodivosti v závislosti na teplotě také poskytuje důkaz o zabudování In do struktury a tak o tvorbě tuhých roztoků.

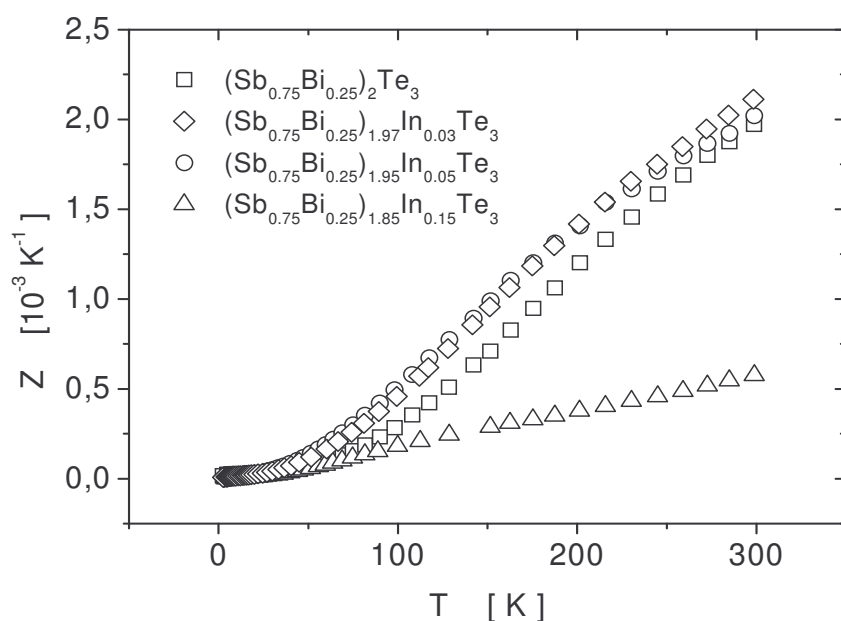


Obr. 20 Tepelná vodivost $\kappa(\Delta T \perp c)$ jako funkce teploty pro monokrystaly



4.5 Parametr termoelektrické účinnosti Z krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$

Na závěr předkládám graf parametru termoelektrické účinnosti Z jako funkci teploty pro monokrystaly $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$. Vynesáním Z vs. T jsme zjistili, že nízké koncentrace In u $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ (v rozsahu $x = 0,02-0,05$) zlepšují termoelektrické vlastnosti, protože zvyšují parametr termoelektrické účinnosti Z tohoto systému až o 30% vzhledem k hodnotám měřeným na nedopovaném $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$, a to v širokém rozsahu „nízkých“ teplot od 100 až do 300 K (viz Obr. 21).



Obr. 21 Parametr termoelektrické účinnosti Z jako funkce teploty pro monokrystaly $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$

Tento příznivý vliv India na Z parametr studované slitiny $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ vysvětlujeme následovně:

1) indium způsobuje změnu v koncentraci volných děr a to kvůli interakci india s přirozenými bodovými defekty; v souladu s [30, 31] atomy india vstupují do kationtové podmřížky a tvoří nenabitě bodové defekty In_{Me}^x ($\text{Me} = \text{Bi}$ nebo Sb). Takto In netvoří žádné volné elektrony ani díry ve shodě s následující rovnicí:

$$(2V_{\text{Me}} + 3V_{\text{Te}}) + (2\text{In} + 3\text{Te}) = 2\text{In}_{\text{Me}}^x + 3\text{Te}_{\text{Te}}, \quad (4.1)$$

kde V_{Me} je vakance v kationtové podmřížce, V_{Te} je vakance v Te podmřížce a Te_{Te} je atom Te v Te podmřížce. V tomto scénáři změna koncentrace volných nositelů náboje musí být spojena s interakcí In s přirozenými defekty hostitelské struktury.

Hlavními bodovými defekty ve struktuře $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ jsou antisite (AS) defekty $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-1}$ nebo $\text{Sb}_{\text{Te}}^{-1}$ produkující díry a vakance po telluru V_{Te}^{2+} produkující elektrony. AS defekty jsou dominantní a proto je $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ polovodičem p -typu. Nejprve jsem předpokládal, že možné snížení koncentrace děr může být připsáno určitému zvýšení koncentrace vakancí po telluru V_{Te}^{2+} , díky začlenění atomů In do hostitelské struktury. Tento předpoklad je ovšem vyvrácen skutečností, že kromě růstu energie tvorby AS defektů pravděpodobně mírně roste i energie tvorby vakancí (str. 20).

Představa interakce atomů příměsí s přirozenými defekty hostitelské mřížky byla použita také předtím k popisu změn volných nositelů proudu v jiných (dalších) krystalech tetradymitového typu [32-34].

2) indium mění mechanismus rozptylu volných nositelů proudu. Viz diskuse na str. 44.

Zjistili jsme, že ke znatelnému zlepšení parametru Z u studovaných slitin $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ došlo v oblasti „nizkých“ teplot 100 – 300 K. Nutno ovšem podotknout, že tyto materiály se používají v technické praxi jako p -typový element v termoelektrických modulech pracujících v nejbližším okolí pokojové teploty. Při pracovních teplotách těchto materiálu nebylo dosaženo tak výrazného zlepšení Z parametru.

Tato skutečnost se stala motivací pro další dílčí úkol mé diplomové práce, a to vyšetřit dotování In do systému $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ za účelem zvýšení hodnot parametru termoelektrické účinnosti Z tohoto systému. Právě slitiny založené na systému $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [35] jsou v současné době nejlepšími materiály v praxi používanými jako p -typové elementy spojený s n -typovými elementy (slitin Sb-Bi) pro chlazení pod pokojovou teplotu.

K vyšetření tohoto úkolu jsem připravil řadu 3 monokrystalů, viz výše řada b). Z výsledných monokrystalických ingotů byly opět připraveny v třetí achátové misce práškové vzorky k rentgenové difrakční analýze. Pomocí rtg difrakční analýzy byla zjištěna struktura připravených vzorků a také ověřena jejich fázová čistota. Následně byly z těchto monokrystalů znovu vyříznuty na speciální řezačce vzorky tvaru pravoúhlého čtyřbokého hranolu o rozměrech $10 \times 3,5 \times 2 \text{ mm}^3$. Takto připravené vzorky byly použity k měření teplotních závislostí transportních parametrů (konkrétně elektrické vodivosti $\sigma_{\perp c}$ a Seebeckova koeficientu S ($\Delta T_{\perp c}$)). Na připravených monokrystalech byla také proměřena teplotní závislost tepelné vodivosti κ ($\Delta T_{\perp c}$). Všechny teplotní závislosti byly měřeny v teplotním intervalu od 5 do 300K. U druhé řady monokrystalů systému $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ byla na místo teplotní závislosti Hallovy konstanty R_H ($B \parallel c$) proměřena reflektivita v oblasti rezonance plazmatu.

4.6 Interpretace reflexních spekter krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

Spektrální závislosti reflektivity v oblasti rezonanční frekvence plazmatu jsou prezentovány na obrázku 22. Je zřejmé, že reflektivita v této oblasti vykazuje výrazné minimum, které se s rostoucím obsahem příměsi (india) prakticky nemění. Toto minimum v reflektivitě leží asi při 670 cm^{-1} .

S cílem získat informace o změně koncentrace volných nositelů proudu byly experimentální křivky $R = f(\nu)$ fitovány za použití vztahů pro reálnou (ϵ_1) a imaginární (ϵ_2) část komplexní dielektrické funkce,

$$\epsilon_1 \equiv n^2 - k^2 = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \right), \quad (4.2a)$$

$$\epsilon_2 \equiv 2nk = \frac{\epsilon_\infty}{\omega\tau} \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \right), \quad (4.2b)$$

Za použití vhodného programu byly do těchto rovnic dosazeny hodnoty rezonanční frekvence plazmatu ω_p a vysokofrekvenční permitivity ϵ_∞ , optického relaxačního času τ a vypočítány hodnoty indexu lomu „n“ a absorpce „k“. Dosazením těchto hodnot do výrazu pro reflektivitu

$$R = \frac{(n-1)^2 - k^2}{(n+1)^2 - k^2}, \quad (4.3)$$

byly spočteny teoretické hodnoty reflektivity. Porovnáním a použitím metody nejmenších čtverců byly minimalizovány odchylky a byl fitován průběh reflexních spekter. Následným dosazením do

$$\omega_p = \left(\frac{Pe^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_\perp m_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.4)$$

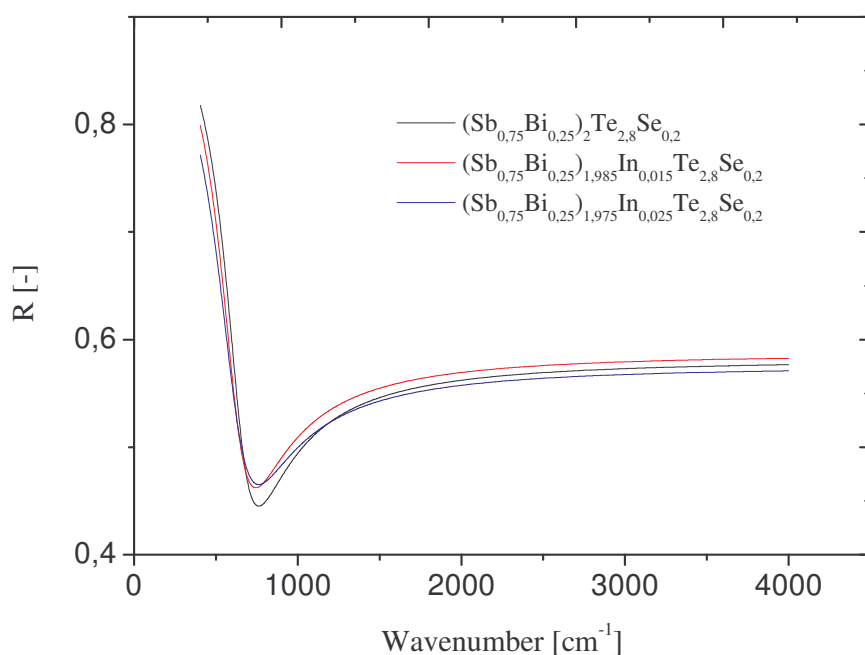
byly získány hodnoty poměru koncentrace volných nositelů proudu ku efektivní hmotnosti kolmé k trigonální ose c $\frac{N}{m_\perp}$.

Výsledky rozboru jsou uvedeny v tabulce 4.

Složení : (Sb _{0,75} Bi _{0,25}) _{2-x} In _x Te _{2,8} Se _{0,2}	ω_p [10^{14} s ⁻¹]	τ [10^{-14} s]	ϵ_∞	N/m [10^{26} m ⁻³]
x = 0	1,268	1,9	55	2,777
x = 0,015	1,224	1,8	57	2,685
x = 0,025	1,230	1,55	53	2,519

Tab. 4 Optické parametry získané interpretací reflexních spekter, kde ω_p je rezonanční frekvence, τ je relaxační čas, ϵ_∞ je vysokofrekvenční permitivita a N/m je poměr koncentrace volných nositelů proudu k jejich efektivní hmotnosti

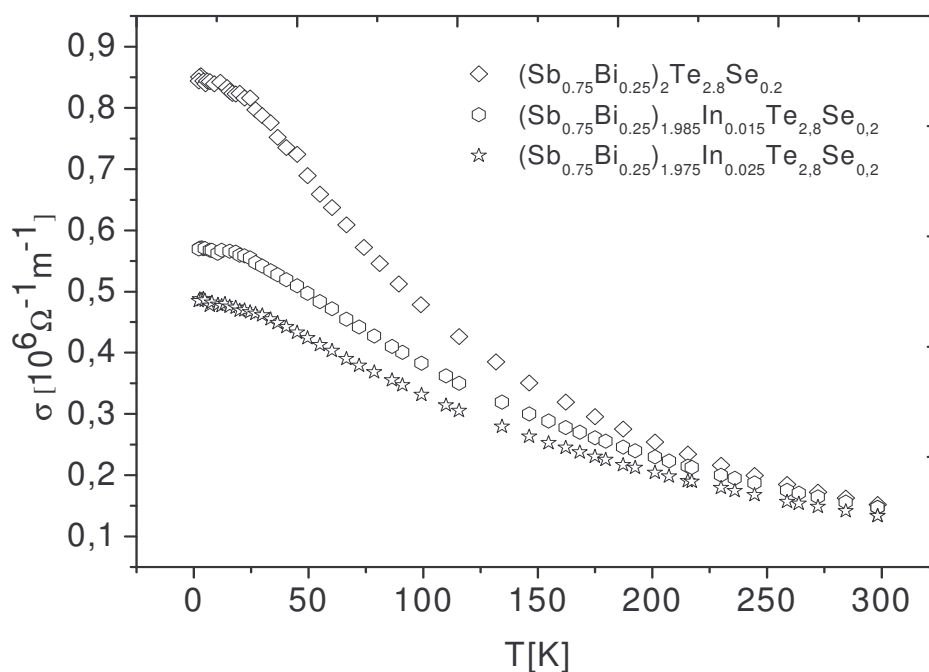
Z výše uvedených dat vyplývá, že přidavek india velmi nevýrazně snižuje koncentraci volných nositelů proudu - děr. Tuto koncentraci lze považovat pro všechny vzorky řady b) za prakticky shodnou (viz Tabulka 4). Výraznější změnu sledujeme v optickém relaxačním čase. Ve shodě se stoupající koncentrací defektů, relaxační čas τ s obsahem india klesá.



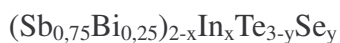
Obr. 22 graf průběhu reflexních spekter v oblasti rezonanční frekvence plazmatu pro monokrystaly $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$.

4.7 Transportní parametry měřených krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

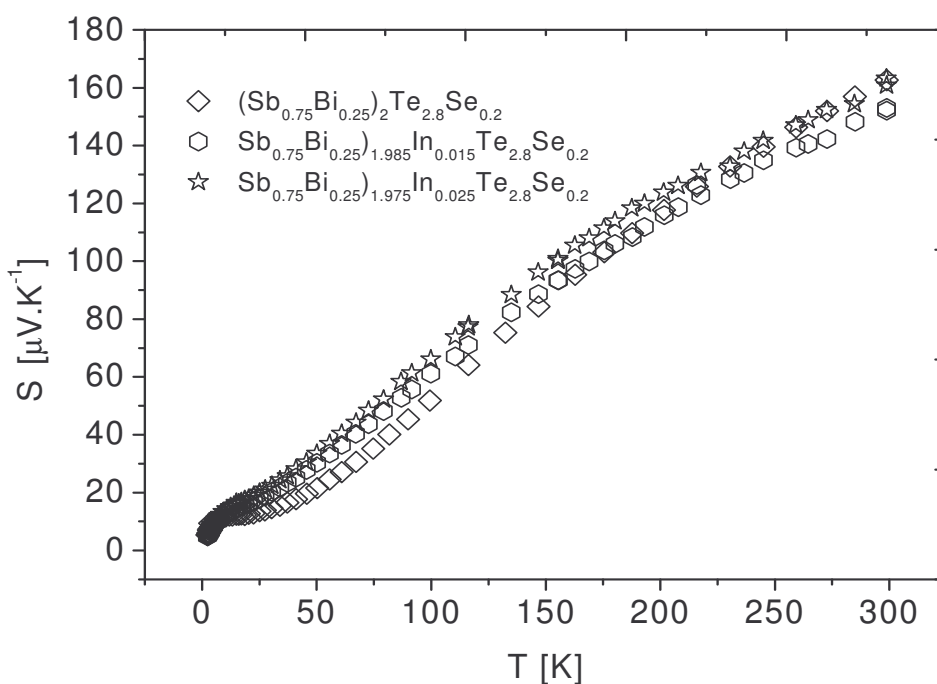
Z teplotní závislosti měrné elektrické vodivosti σ (viz. Obr. 23) je patrné, že s rostoucím obsahem In opět měrná elektrická vodivost σ klesá, což naznačuje snížení koncentrace (volných nositelů proudu) děr kvůli začlenění In do struktury $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, případně zvýšení rozptylu volných nositelů proudu.



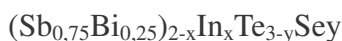
Obr. 23 Měrná elektrická vodivost $\sigma_{\perp c}$ jako funkce teploty pro monokrystaly



Z Obr. 24 vyplývá, že velikost Seebeckova koeficientu vzorků s nominálním $x = 0,015$ a $0,025$ je při nízkých teplotách (5 – 150 K) mírně vyšší ve srovnání s velikostí nedopovaného vzorku ($x = 0$). Od 150 do 300 K se hodnoty Seebeckova koeficientu u všech vzorků liší jen nepatrně a jsou prakticky srovnatelné. Průběh závislosti S vs T se shoduje s pozorovaným snížením koncentrace děr.

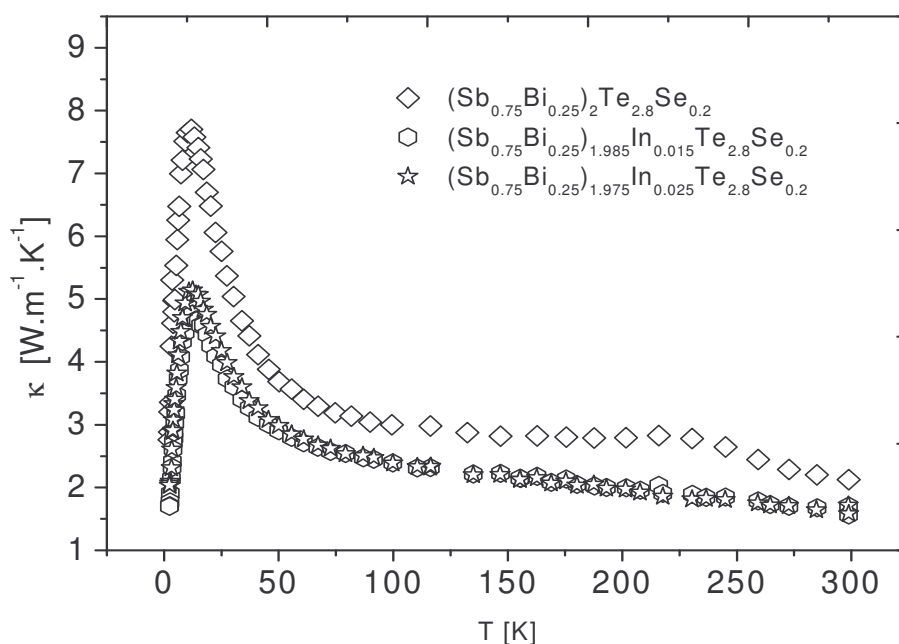


Obr. 24 Seebeckův koeficient $S(\Delta T \perp c)$ jako funkce teploty pro monokrystaly

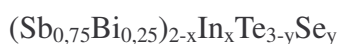


4.8 Teplotní závislost tepelné vodivosti krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

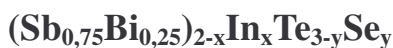
Na Obr. 25 můžeme vidět, že s rostoucím množstvím In se tepelná vodivost κ snižuje v celém měřeném rozsahu teplot. Obecně $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$, kde κ_e a κ_l jsou, respektive, elektronová a mřížková část tepelné vodivosti. Nutno však podotknout, že průběh křivky tepelné vodivosti v závislosti na teplotě pro vzorek $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{1,985}\text{In}_{0,015}\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ a pro vzorek $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{1,975}\text{In}_{0,025}\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ je prakticky stejný a křivky se tak téměř „kopírují“. Závěry jsou podobné jako u prvního systému. Pozorovaný pokles může být připsán v první řadě snížení κ_e , které je spojené se snížením koncentrace a pohyblivosti volných nositelů proudu. Zatímco mřížková část tepelné vodivosti také klesá s rostoucím obsahem In, ale změny této složky tepelné vodivosti budou méně dramatické.



Obr. 25 Tepelná vodivost $\kappa(\Delta T \perp c)$ jako funkce teploty pro monokrystaly

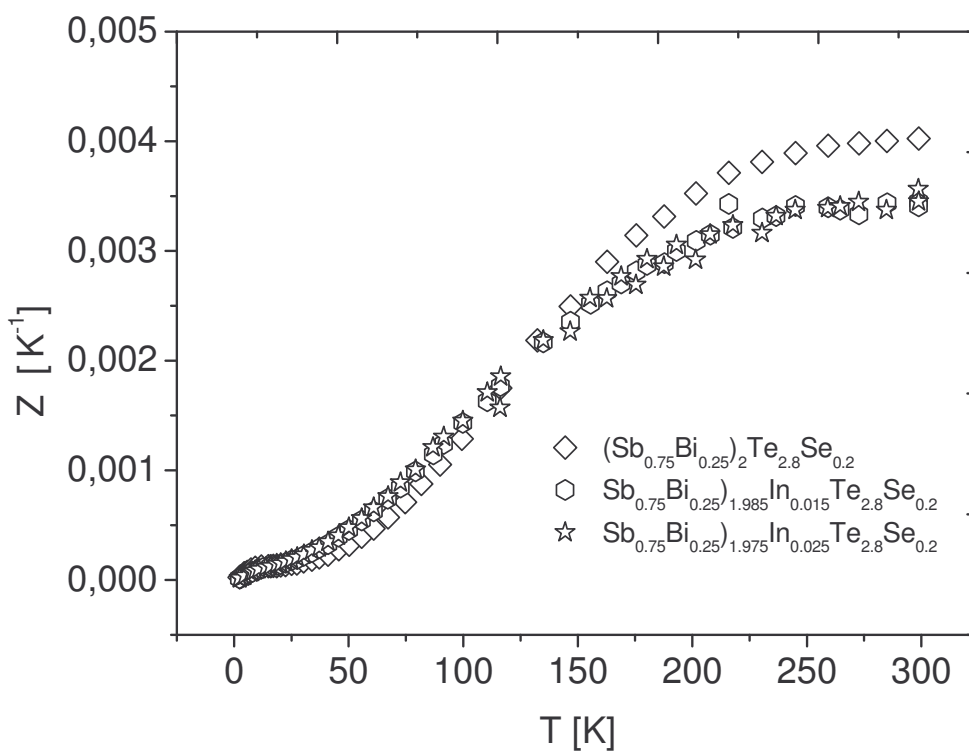


4.9 (Bezrozměrný) parametr termoelektrické účinnosti $Z(ZT)$ krystalů

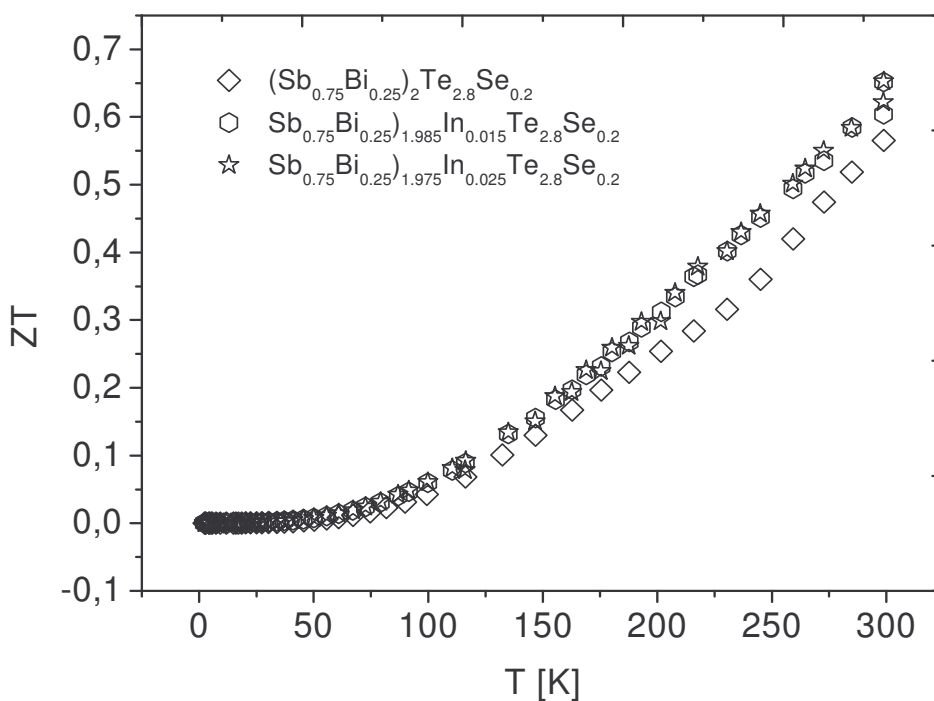
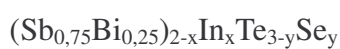


Na závěr předkládám grafy parametru termoelektrické účinnosti Z jako funkci teploty (Obr. 26 a) a bezrozměrného parametru termoelektrické účinnosti ZT jako funkci teploty (Obr. 26 b) pro monokrystaly $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Vynesením Z vs. T a také ZT vs. T jsme zjistili, že nízké koncentrace In u $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (v rozsahu $x = 0,015-0,025$) zlepšují termoelektrické vlastnosti, protože nepatrně zvyšují (bezrozměrný) parametr termoelektrické účinnosti Z (ZT) tohoto systému vzhledem k hodnotám měřeným na nedopovaném $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Zlepšení parametru Z není tak výrazné jako u první řady vzorků, kde toto zlepšení dosahovalo až 30% oproti nedopovanému systému.

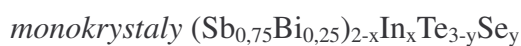
Do budoucna by bylo vhodné vyzkoušet dopování většími koncentracemi In (větší x) a také změnit zastoupení Te ku Se (jiné y než $y = 0,2$). Ovšem je nutno podotknout, že připravit kvalitní monokrystaly systému $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ je velmi obtížné, kvůli komplikovanosti systému. Ta vede k dvojčatní a trojčatní zárodků během růstu a také pro nás nepříznivé orientaci vrstev (lamel) v průběhu růstu krystalu.



Obr. 26 a) Parametr termoelektrické účinnosti Z jako funkce teploty pro monokrystaly



Obr. 26 b) Bezrozměrný parametr termoelektrické účinnosti ZT jako funkce teploty pro



Vliv India na Z parametr studované slitiny $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ lze i u tohoto systému vysvětlit změnou v koncentraci volných děr kvůli interakci India s přirozenými bodovými defekty a změnou mechanismu rozptylu volných nositelů, podobně jako u prvního systému.

V souladu s [30, 31] atomy india vstupují do kationtové podmřížky a tvoří nenabitě bodové defekty In_{Me}^x ($\text{Me} = \text{Bi}$ nebo Sb). Takto In netvoří žádné volné elektrony ani díry (a vzhledem k nízkým koncentracím Se ve slitině) lze užít stejnou rovnici jako u předchozí řady monokrystalů (řada a) viz výše):

$$(2V_{\text{Me}}+3V_{\text{Te}})+(2\text{In}+3\text{Te})=2\text{In}_{\text{Me}}^x+3\text{Te}_{\text{Te}}, \quad (4.5)$$

kde V_{Me} je vakance v kationtové podmřížce, V_{Te} je vakance v Te podmřížce a Te_{Te} je atom Te v Te podmřížce. V tomto scénáři změna koncentrace volných nositelů náboje musí být spojena s interakcí In s přirozenými defekty hostitelské struktury.

Hlavními bodovými defekty ve struktuře $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ jsou opět antisite (AS) defekty $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-1}$ nebo $\text{Sb}_{\text{Te}}^{-1}$ (v menší míře se podílejí také $\text{Bi}_{\text{Se}}^{-1}$ nebo $\text{Sb}_{\text{Se}}^{-1}$) produkující díry a vakance po telluru V_{Te}^{2+} (v menší míře se podílejí také vakance po selenu V_{Se}^{2+}) produkující elektrony. AS defekty jsou dominantní a proto je $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ polovodičem p -typu. Předpokládám opět, že možné snížení koncentrace děr může být připsáno především snížení koncentrace AS defektů. Případné zvýšení koncentrace vakancí po telluru V_{Te}^{2+} (které by vysvětlovalo zvýšení podílu rozptylu na ionizovaných příměsích) je nepravděpodobné vzhledem k růstu iontovosti vazeb.

5 ZÁVĚR

Pomocí modifikované Bridgmanovy metody byly připraveny dvě řady krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ dopovaných různými koncentracemi india. Pro srovnání byly připraveny také nedopované krystaly $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$ a $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$.

Vzorky těchto krystalů byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, dále měřením reflexních spekter v oblasti rezonanční frekvence plazmatu (jen u krystalů na bázi $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$), měřením teplotních závislostí Hallovy konstanty (jen u krystalů na bázi $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$), elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti v intervalu teplot od 5 do 300K.

V obou řadách krystalů zabudování atomů In a do krystalové struktury ternárních či kvaternárních výchozích krystalů způsobuje snížení koncentrace volných nositelů proudů. Tento efekt není přímo vyvolán vznikem nenabitých poruch In_{Sb}^x nebo In_{Bi}^x . Takto In netvoří žádné volné elektrony ani díry. Změna koncentrace volných nositelů náboje je spojena s interakcí In s přirozenými defekty hostitelské struktury.

Hlavními nativními bodovými defekty ve strukturách $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ jsou antisite defekty $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-1}$ a $\text{Sb}_{\text{Te}}^{-1}$, u druhé řady se v menší míře podílejí také AS defekty $\text{Bi}_{\text{Se}}^{-1}$ nebo $\text{Sb}_{\text{Se}}^{-1}$. Tyto druhy defektů jsou záporně nabitě a proto jsou kompenzované děrami. Vedle těchto dominantních AS defektů se ve strukturách $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ vyskytují také vakance po telluru V_{Te}^{2+} , respektive ve druhé řadě v menší míře i vakance po selenu V_{Se}^{2+} , které naopak produkují elektrony.

Zabudování atomů In do mřížek $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ vede ke zvýšení polaritě vazeb a toto má za následek zvýšení energie tvorby především antisite defektů a potažmo snížení koncentrace antisite defektů produkujících díry.

Předpoklad, že možné snížení koncentrace děr může být částečně také připsáno určitému zvýšení koncentrace vakancí po telluru (vzhledem k experimentálně nalezenému zvýšení podílu rozptylu na ionizovaných příměsích) však odporuje zvýšení energie tvorby defektů.

U první řady krystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,15$) mají nízké koncentrace atomů india (v rozsahu $x = 0,02-0,05$) příznivý vliv na termoelektrické

vlastnosti, protože zvyšují parametr termoelektrické účinnosti Z tohoto systému až o 30% vzhledem k hodnotám měřeným na nedopovaném $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$, a to v širokém rozsahu „nízkých“ teplot od 100 až do 300 K (viz Obr.21). Z toho plyne, že dopování systému $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ nízkými koncentracemi In vede k optimalizaci termoelektrických vlastností tohoto systému z hlediska použitelnosti v technické praxi.

Z grafů parametru termoelektrické účinnosti Z jako funkce teploty (Obr. 26 a)) a bezrozměrného parametru termoelektrické účinnosti ZT jako funkce teploty (Obr. 26 b)) pro monokrystaly $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ je vidět, že nízké koncentrace In zlepšují termoelektrické vlastnosti i u $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (v rozsahu $x = 0,015-0,025$), protože nepatrně zvyšují (bezrozměrný) parametr termoelektrické účinnosti Z (ZT) vzhledem k hodnotám měřeným na nedopovaném $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Zlepšení parametru Z není tak výrazné jako u první řady vzorků, kde toto zlepšení dosahovalo až 30% oproti nedopovanému systému.

Dále by bylo vhodné vyzkoušet dopování většími koncentracemi In (větší x) a také změnit zastoupení Te ku Se (jiné y než $y = 0,2$). Ovšem je nutno podotknout, že připravit kvalitní monokrystaly systému $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ je velmi obtížné, kvůli komplikovanosti systému. Ta vede k dvojčatění a trojčatění zárodků během růstu a pro nás nepříznivé orientaci vrstev (lamel) v průběhu růstu krystalu. Vzhledem k tomu, že pro některá složení bylo třeba i pěti tažení monokrystalu, bylo by dobré zvážit podobný výzkum na polykrystalických vzorcích.

6 Přehled použité literatury:

- [1] CRC handbook of thermoelectrics ed. D. M. Rowe, CRC Press London 1995 str. 443
- [2] <http://www.ferrotec.com>
- [3] J. R. Drabble, C. H. L. Goodmann , J. Phys. Chem. Solids. 5, 142 (1958)
- [4] H. Krebs , Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie, F. Enke Verlag, Stuttgart (1968), p.239
- [5] N. Kh Abrikosov., L. V.Poretskaya, I. P. Ivanova: Zh. Neorg. Khim. 4, 2525 (1959)
- [6] J. Horák, Č. Drašar , R. Novotný, S. Karamazov, P. Lošťák : Phys. Stat. Sol. (a) 149, 549 (1995)
- [7] N. Fragnis, S. Kuypers, C. Manolikas, J. van Landuyt, S. Amelinckx : Solid State Commun. 69, 8 (1989)
- [8] N. Fragnis, S. Kuypers, C. Malonikas, G. Van Tendeloo, J. van Landuyt, S. Amelickx : J. Solid State Chemistry 84, 314 (1990)
- [9] A. J. Rosenberg, A. J. Strauss : J. Phys. Chem. Solids 19, 105-116 (1961)
- [10] P. Lošťák, S. Karamazov, J. Horák : Phys. Stat. Sol. (a) 143, 271 (1994)
- [11] J. Horák, K. Čermák, L. Koudelka : J. Phys. Chem. Solids 47, 805-809 (1986)
- [12] M. J. Gregory : Journal of the Less-Common Metals 16, 265-274 (1968)
- [13] Z. Starý, J. Horák, M. Stordeur, M Stölzer : J. Phys. Chem. Solids 49, 29 (1988)
- [14] J. Horák, P. Lošťák, L. Beneš : Phil. Mag. B50, 665 (1984)
- [15] P. Lošťák, J. Horák, L. Koudelka : Phys. Stat. Sol. (a) 79, K71 (1983)
- [16] P. Lošťák, J. Horák, L. Koudelka : Phys. Stat. Sol. (a) 94, K143 (1984)
- [17] P. Lošťák, R. Novotný, J. Horák, J. Klikorka : Phys. Stat. Sol. (a) 89, K55 (1985)
- [18] Moss T. S., Burell G. J., Ellis B.: Semiconductor Optoelectronic, Butterworth Co. Ltd. London (1973)
- [19] Ioffe A. F.: Fysika polovodičů, ČSAV, Praha (1959)
- [20] Auckerman L. W., Willardson R. K.: J. Apl. Phys. 31 936 (1960)
- [21] Solymar L. , Walsh D. Electrical Properties of Materials, Oxford University Press 130 (2004)
- [22] Heikes R. R., Ure R. W.: Thermoelectricity: Science and Engineering, Interscience Publisher, New York (1961)
- [23] B.M. Golcman , V.A. Kudinov, I.A. Smirnov: Poluprovodnikovye termoelektričeskije materialy na osnove Bi₂Te₃, Nauka, Moskva (1972)

- [24] C.M. Bhandari, D.M. Rowe : Thermal Conduction in Semiconductors, John Wiley & Sons, New Dehli (1988)
- [25] Z. Johan, R. Rotter, E. Slánský, Analýza látek rentgenovými paprsky, SNTL Praha (1970).
- [26] H. Gobrecht , K.E. Boerets, G. Pantzer: Zeitschrift für Physik 177, 68-83 (1964)
- [27] D. Kusano and I. Hori, J. Jpn. Inst. Met. 66, 1063 (2002).
- [28] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, and G. Zou, J. Phys.: Condens. Matter 17, 7319 (2005).
- [29] P. F. P. Pouedeu, J. D'Angelo, H. Kong, A. Dowey, J. L. Short, R. Pcionek, T.P. Hogan, C. Uher, and M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 128, 14347 (2006).
- [30] L. Jansa, P. Lošťák, J. Šrámková, and J. Horák, J. Mater. Sci. 27, 6062 (1992).
- [31] F. A. Kroeger, The Chemistry of Imperfect Crystals (North-Holland, Amsterdam, 1974), p. 244.
- [32] J. Horák, P. Lošťák, Č. Drašar, J. Navrátil, and C. Uher, J. Solid State Chem. 180, 915 (2007).
- [33] D. Bachan, A. Hovorková, Č. Drašar, A. Krejčová, L. Beneš, J. Horák, and P. Lošťák, J. Phys. Chem. Solids 68, 1079 (2007).
- [34] J. Horák, P. C. Quayle, J. S. Dyck, Č. Drašar, P. Lošťák, and C. Uher, J. Appl. Phys. 103, 013516 (2008).
- [35] G. S. Holas, J. Sharp, and H.J. Goldsmid, Thermoelectrics/Basic Principles and New Material Developments (Springer-Verlag, Berlin, 2001), p.128.

Název práce	Termoelektrické vlastnosti monokrystalů (Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe₃ a (Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_{3-y}Se_y
Autor práce	Bc. Vladimír Kucek
Obor	Materiálové inženýrství
Rok obhajoby	2009
Vedoucí práce	Doc. Ing. Čestmír Drašar Ph.D.
Anotace	<p>Modifikovanou Bridgmanovou metodou byly připraveny monokrystaly (Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe₃ (x = 0; 0,03; 0,05; 0,15) a (Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_{3-y}Se_y (x = 0; 0,015; 0,025 a y = 0,2). Získané vzorky byly charakterizovány měřením reflektivity v oblasti rezonanční frekvence plazmatu a stanovením teplotních závislostí vybraných vlastností – elektrická vodivost, Hallova konstanta, Seebeckův koeficient, tepelná vodivost.</p> <p>Zjištěné změny v koncentracích volných nositelů proudu byly vysvětleny pomocí modelu bodových poruch.</p>
Klíčová slova	Monokrystaly, optické vlastnosti, transportní vlastnosti, termoelektrické vlastnosti, bodové poruchy,