

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vliv přechodných kovů na transportní a magnetické vlastnosti Bi_2Se_3
Ing. Bc. Patrik Čermák

Disertační práce

2019

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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30. 6. 2019

Patrik Čermák

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval zejména svému školiteli, profesoru Čestmíru Drašarovi, za nezanedbatelnou pomoc a podporu během celého studia. Dále bych rád poděkoval docentu Ludvíku Benešovi a profesoru Václavu Holému za rentgenovou difrakční analýzu, doktoru Karlu Pálkovi za SEM EDS analýzu, doktorce Pavlíně Ruleové za XRF analýzu, doktoru Petru Knotkovi za AFM analýzu a doktoru Janu Prokleškovi za měření magnetických vlastností. V neposlední řadě děkuji rodině a blízkým za morální podporu během celého studia.

ANOTACE

Práce je věnována studiu vlivu přechodných kovů na transportní a magnetické vlastnosti selenidu bismutitého. Pro tento účel byly vybrány prvky VI. skupiny, chrom a molybden. Byly připraveny dvě kompoziční řady vzorků v monokrystalické formě: a) $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$, kde $x=0-0,04$, a b) $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$, kde $x=0-0,05$. Připravené vzorky byly charakterizovány rentgenovou difrakční analýzou (práškovou i s vysokým rozlišením), skenovací elektronovou mikroskopií vybavenou energiově disperzním analyzátozem (SEM EDS), rentgenovou fluorescencí (XRF), mikroskopií atomárních sil (AFM), měřením měrné elektrické vodivosti σ , Hallova koeficientu R_H a Seebeckova koeficientu α , popř. i magnetické susceptibility χ . Oba systémy vykazují pozoruhodné materiálové vlastnosti se zajímavými termoelektrickými vlastnostmi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Selenid bismutitý, Bi_2Se_3 , přechodné kovy, monokrystaly, dopování, defekty, transportní vlastnosti, magnetické vlastnosti, termoelektrina.

TITLE

The effect of transition metal doping on transport and magnetic properties of Bi_2Se_3 .

ANNOTATION

The present thesis is focused on study of the effect of transition metal doping on transport and magnetic properties of bismuth selenide. For this purpose, elements of 6th group, chromium and molybdenum, were chosen. Single-crystalline samples were prepared in two sets of composition: a) $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$, where $x=0-0.04$, and b) $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$, where $x=0-0.05$. Samples were characterized by the X-ray diffraction analysis (both, common and high resolution), scanning electron microscopy equipped with energy dispersive analyzation (SEM EDS), atomic force microscopy (AFM), measurement of electrical conductivity σ , Hall coefficient R_H and Seebeck coefficient α , and eventually magnetic susceptibility. Both systems show remarkable material features and interesting thermoelectric properties.

KEYWORDS

Bismuth selenide, Bi_2Se_3 , transition metals, single crystals, doping, defects, transport properties, magnetic properties, thermoelectrics.

OBSAH

Seznam tabulek	13
Seznam symbolů a zkratek.....	14
0 Úvod	16
1 Teoretická část	18
1.1 Obecné vlastnosti sloučenin s tetradymitovou strukturou se zřetelem na Bi_2Se_3	18
1.2 Dopování Bi_2Se_3 přechodnými kovy s ohledem na Cr a Mo.....	26
1.3 Vybrané transportní vlastnosti polovodičů	30
1.3.1 Elektrická vodivost	30
1.3.2 Hallův jev.....	32
1.4 Termoelektrické (a termo-magneto-galvanické) jevy.....	35
1.4.1 Seebeckův jev	35
1.4.2 Peltierův a Thomsonův jev	39
1.4.3 Termo-galvano-magnetické jevy	40
1.4.4 Účinnost termoelektrického zařízení	42
1.5 Interakce vedoucí k magnetickým uspořádáním	46
1.5.1 Interakce magnetických dipólů.....	46
1.5.2 Výměnné interakce	46
1.5.3 Přímá výměna	47
1.5.4 Supervýměna (<i>superexchange</i>).....	47
1.5.5 Podvojná výměna (<i>double exchange</i>).....	48
1.5.6 Anizotropní výměnná interakce.....	49
1.5.7 RKKY interakce	49
1.5.8 GKA pravidla.....	50
1.6 Identifikace struktury a složení.....	51
1.6.1 Rentgenová difrakce	51
1.6.2 Řádkovací elektronová mikroskopie (s EDS analýzou)	52
1.6.3 Rentgenová fluorescence	53
1.6.4 Mikroskopie atomárních sil	53

2	Experimentální část	55
2.1	Příprava vzorků.....	55
2.2	Metody identifikace struktury a složení.....	57
2.2.1	Prášková RTG analýza.....	57
2.2.2	RTG difrakce s vysokým rozlišením	57
2.2.3	RTG fluorescenční analýza.....	58
2.2.4	Analýza SEM/EDS	58
2.2.5	Mikroskopie atomárních sil	58
2.3	Měření transportních a magnetických vlastností	59
2.4	Výsledky a jejich diskuse	61
2.4.1	Systém $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$	61
2.4.1.1	Interpretace práškové RTG difrakční analýzy	61
2.4.1.2	Interpretace RTG difrakční analýzy s vysokým rozlišením	63
2.4.1.3	Interpretace RTG fluorescenční analýzy	65
2.4.1.4	Interpretace SEM/EDS analýzy	66
2.4.1.5	Interpretace mikroskopie atomárních sil (AFM)	68
2.4.1.6	Interpretace transportních měření	69
2.4.1.7	Interpretace magnetických měření.....	77
2.4.2	Systém $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$	82
2.4.2.1	Interpretace práškové RTG difrakční analýzy	82
2.4.2.2	Interpretace RTG difrakční analýzy s vysokým rozlišením	84
2.4.2.3	Interpretace SEM/EDS analýzy	86
2.4.2.4	Interpretace mikroskopie atomárních sil (AFM)	87
2.4.2.5	Interpretace transportních měření	88
3	Závěr	96
4	Použitá literatura	98
5	Příloha A – Příprava a vlastnosti cizí fáze.....	107
6	Příloha B – Seznam publikovaných prací.....	109

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1. Fázový diagram pro teploty nižší jak 350 °C systému $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$, zahrnující binární sloučeniny. Šrafovaní představuje oblast, kde krystalizuje tetradymitová ($R3m$) struktura. Krystaly opačně šrafované u Sb_2Te_3 jsou orthorombické (prostorová grupa $Pnam$). Nešrafovaná oblast je místem koexistence dvou fází. (Převzato z [13].)	18
Obr. 1.2. a), b) Trigonální tetradymitová krystalová struktura. Bílé tečky představují chalkogenidové atomy (Te nebo Se) černé tečky představují atomy kovu (Bi či Sb). c) van der Waalova mezera je značena jako „vdW“. (a) a c) převzato z [13].)	19
Obr. 1.3. Fázový diagram systému Bi ₂ Se ₃ . (Převzato z databáze ASM International.)	20
Obr. 1.4. Brillouinova zóna Bi_2Se_3 a Bi_2Te_3 . (Převzato z [13].).....	21
Obr. 1.5. Nejnižší vodivostní a nejvyšší valenční pásy binárních tetradymitových sloučenin: (a) Bi_2Te_3 , (b) Bi_2Se_3 , (c) Sb_2Te_3 . (Převzato z [13].).....	22
Obr. 1.6. Schématické znázornění pásové struktury Bi_2Se_3 (n -typ) a Bi_2Te_3 (p -typ). (Převzato z [29].).....	23
Obr. 1.7. Teoreticky vypočtené a experimentálně zjištěné efektivní hmotnosti (DOS – hustota stavů) pro n - a p -typ elektrické vodivosti Bi_2Se_3 jako funkce koncentrace nositelů. (Převzato z [13]; Gao [30], Tichy [31].)	23
Obr. 1.8. Pisarenkův graf: Seebeckův koeficient jako funkce koncentrace nositelů pro Bi_2Se_3 . (Převzato z [13]; Hor [32], Gao [30], Tichy [31].).....	24
Obr. 1.9. Teplotní závislost (a) měrného elektrického odporu (v ploše) a (b) Seebeckova koeficientu Bi_2Se_3 n -typu a p -typu elektrické vodivosti, dopovaného na uvedenou koncentraci nositelů. (Převzato z [32].).....	24
Obr. 1.10. Fázový diagram $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Cr}_2\text{Se}_3$. (Převzato z [78].).....	28
Obr. 1.11. Teplotní závislost logaritmu pohyblivosti VNN u nedegenerovaného polovodiče.	32
Obr. 1.12. Schéma klasického Hallova jevu. Pozn.: Neuvažujeme rozptyl.....	33
Obr. 1.13. K vysvětlení Seebeckova jevu. dS značí infinitezimální plochu, dV objem a z směr teplotního gradientu.	35
Obr. 1.14. K objasnění Seebeckova jevu. Elektricky nabitě částice se pohybují v teplotním gradientu, čímž dochází k hromadění náboje na chladnější straně – vzniká rozdíl potenciálů (napětí) na stranách materiálu.....	37
Obr. 1.15. Schéma Seebeckova obvodu sestávajícího ze dvou různých vodivých materiálů A a B, spoje těchto materiálů jsou udržovány na různých teplotách.....	39

Obr. 1.16. Termogalvanometrické jevy. Koeficienty jsou kladné, pokud jsou jevy v souladu s uvedenými diagramy.	41
Obr. 1.17. a) Konverzní účinnost jako funkce teploty a parametru TE účinnosti Z (převzato z [13]); b) maximální poměr teploty teplého spoje k studenému jako funkce parametru TE účinnosti ZT ; c) maximální výkonový koeficient jako funkce parametru TE účinnosti ZT pro různé poměry teplot teplého k studenému spoji (převzato z [53]).	43
Obr. 1.18. Moderní termoelektrické materiály: ZT -parametr jako funkce teploty a roku ilustrující důležité mezníky. Zelené sloupce představují materiály p -typu, červené pak n -typu elektrické vodivosti. (Převzato z [70].).....	44
Obr. 1.19. Schématická závislost elektrické vodivosti σ , Seebeckova koeficientu α , výkonového faktoru $\sigma\alpha^2$ a tepelné vodivosti λ na koncentraci volných nositelů náboje n . (Převzato z [13].)	45
Obr. 1.20. Obecné schéma energetického filtrování elektronů na defektech.	45
Obr. 1.21. Supervýměna v magnetickém oxidu. Šipky znázorňují spiny čtyř elektronů a způsob, jakým jsou umístěny atomy přechodného kovu (M) a kyslíku (O). (a) a (d) jsou základní stavy, (b)-(c) a (e)-(f) jsou stavy excitované. Feromagnetismus je zakázán vylučovacím principem – stojí více energie.	48
Obr. 1.22. Mechanismus podvojně výměny.	48
Obr. 1.23. Oscilační funkce (rov. 48) popisující prostorovou magnetizaci při RKKY interakci. (Převzato z [95].)	50
Obr. 1.24. GKA interakce: a) mezi dvěma zaplněnými orbitaly; b) orbitaly svírajícími úhel 90° c) orbitalem zcela zaplněným a prázdným.....	50
Obr. 1.25. K odvození Braggovy rovnice.	51
Obr. 1.26. Interakce elektronů se vzorkem.	53
Obr. 1.27. K vysvětlení principu AFM.	54
Obr. 2.1. Schéma pece pro pěstování monokrystalů Bridgmanovou metodou: 1. tepelná izolace, 2. topné vynutí, 3. keramická trubka, 4. trubka z nerez. oceli, 5. azbestový kroužek, 6. chladič měděný blok, 7. hodinový strojek.	55
Obr. 2.2. Schéma goniometru dle Bragg-Brentana. (Převzato z [97].).....	57
Obr. 2.3. Schéma sondy pro měření elektrické vodivosti a Hallova koeficientu: R odpovídá měřenému úbytku napětí mezi 1 a 2, H je měřené Hallovo napětí.	59
Obr. 2.4. Schéma sondy pro měření Seebeckova koeficientu: 1. měděné bloky s elektrolyticky nanesenou vrstvou rhodia, 2. odporový ohřev, 3. přítlačná pérka, 4. nosná tyč, 5. vzorek, 6. termočlánky, 7. radiační štít.....	60

- Obr. 2.5.** Difraktogramy monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ pro nominální $x = 0-0,04$. Je zde jasný důkaz cizí fáze (pík při $2\Theta = 31,3^\circ$) pro $x = 0,03$ a $0,04$, který může být přiřazen buď BiCrSe_3 , nebo $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$. Tento pík je stěží rozpoznatelný v případě nominálního $x = 0,02$. Difraktogramy jsou pro větší jasnost posunuty vertikálně.62
- Obr. 2.6.** Závislost mřížkových parametrů a a c a objemu elementární buňky V (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ pro nominální $x = 0-0,04$62
- Obr. 2.7.** Symetrické skeny RTG difrakce s vysokým rozlišením monokrystalů Bi_2Se_3 a $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ (body) a nasimulované křivky (čáry) za použití krystalografických dat čistého Bi_2Se_3 z $[101]$. Vertikální linie značí pozice difrakčního maxima $000L$, křivky vzorku dopovaného Cr jsou pro zřetelnost posunuty vertikálně.63
- Obr. 2.8.** Mapy reciprokého prostoru RTG difrakce s vysokým rozlišením měřené podél 000.15 bodů reciproké mříže monokrystalů $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ (nahore) a Bi_2Se_3 (dole). Barevná škála pokrývá čtyři dekády rozptylové intenzity.64
- Obr. 2.9.** Lineární skeny extrahované z map reciprokého prostoru na obr. 2.8 podél horizontálních (a) a vertikálních (b) směrů. Šipky značí vlastnosti diskutované v textu.65
- Obr. 2.10.** RTG fluorescenční mapování chromu (nahore) monokrystalu $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ rostlého BT (dole; černý obdélník představuje analyzovanou oblast). Silná nehomogenita v distribuci Cr je zřejmá. Koncentrace Cr vzrůstá směrem ke konci (čelu) Bridgmanovského krystalu, což naznačuje, že rozpustnost Cr je vyšší v kapalně fázi než v pevné fázi.66
- Obr. 2.11.** SEM/EDS mapování chromu v monokrystalech $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ rostlých BT.67
- Obr. 2.12.** Simulace maximální penetrační hloubky elektronů (modře) a zpětně odražených elektronů (červeně) provedená programem CASINO Monte Carlo (v2.42) [105] pro 5 keV (vlevo) a 20 keV (vpravo) v případě Bi_2Se_367
- Obr. 2.13.** a)-b) typický povrch čerstvě strženého monokrystalu analyzovaného AFM bez viditelných defektů. c)-d) nalezené defekty/precipitáty po několikátém stržení vzorku analyzovaného AFM. Hnědá škála značí topografii, modro-červená škála značí fázový kontrast. Nalézáme defekty/precipitáty o výšce několika nm a laterálních rozměrech desítek až stovek nm. Analýza byla provedena na monokrystalu $\text{Bi}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{Se}_3$68
- Obr. 2.14.** Závislost elektrické vodivosti na teplotě a nominální koncentraci Cr (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$69
- Obr. 2.15.** Závislost Hallova koeficientu na teplotě a nominální koncentraci Cr (levý výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$. Pravý výřez zobrazuje nominální dopovací účinnost $\eta = \Delta n/c(\text{Cr})$, kde Δn je rozdíl v koncentraci elektronů mezi dopovaným a nedopovaným Bi_2Se_3 , a $c(\text{Cr})$ je

nominální koncentrace chromu, oboje v cm^{-3} . Koncentrace elektronů n může být vypočtena s použitím následující rovnice: $n = \frac{r_H}{R_H e}$ (rov. 1.20). Hallův faktor r_H je konstantní pro jednu určitou teplotu. Velmi malý rozdíl mezi efektivní hmotností (a tak pohyblivostí) elektronů ve dvou pásech (jak je diskutováno níže) zaručuje, že můžeme použít tento jednoduchý vztah. Ačkoliv bychom pro akustické fonony mohli dosadit $r_H \approx 0,8$ [106], používáme $r_H = 1$, abychom zachovali soulad s literaturou [např. 107].	70
Obr. 2.16. Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě a nominální koncentraci Cr (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$.	71
Obr. 2.17. Logaritmická závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě a nominální koncentraci Cr (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$. Tučná čára odpovídá rozptylu na akustických fononech. Rozptyl na akustických fononech je dominantním nad $T = 400$ K, nezávisle na dopování.	72
Obr. 2.18. Závislost Seebeckova koeficientu na Hallově koncentraci VNN pro $r_H = 1$ (Pisarenkův graf) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ při $T = 450$ K. Použití $r_H = 0,8$ (viz popis obr. 2.15) by mohlo posunout body k nižším koncentracím VNN, ale nezmění sklon. Symbol τ značí vzorky temperované při 923 K.	73
Obr. 2.19. Vypřázdnění pásu lehkých elektronů (le) se snižováním koncentrace elektronů. Obsazený pás těžkých elektronů (te) naznačuje spíše vyšší Seebeckův koeficient než je ten, který předpovídá Pisarenkův graf. To je v rozporu s experimentem.	74
Obr. 2.20. Srovnání monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ a Bi_2Se_3 dopovaného jinými prvky vykazuje neobvyklé chování Cr v matici Bi_2Se_3 . Reference jsou obsaženy v textu podkapitoly 2.4.1.6.	76
Obr. 2.21. Závislost výkonového faktoru na teplotě a nominální koncentraci Cr (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$.	77
Obr. 2.22. Teplotní závislost magnetické susceptibility monokrystalu $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ s nominálním $x = 0,005$. Tlustá čára představuje fit podle Curie-Weissova zákona (rov. 2.4). Výřez zobrazuje závislost magnetizace na magnetické indukci stejného vzorku monokrystalu. Tlustá čára představuje fit podle Brillouinovy funkce. Diamagnetická část úměrná poli B byla z experimentálních hodnot odečtena.	79
Obr. 2.23. Teplotní závislost magnetické susceptibility monokrystalu s nominálním složením $\text{Bi}_{1,96}\text{Cr}_{0,04}\text{Se}_3$ při $B = 1$ a 7 T. Tlusté čáry jsou fity podle Curie-Weissova zákona (rov. 2.4). Výstupy shrnuje tabulka 2.3. Výřez zobrazuje tři způsoby uložení malého množství atomů Cr v rámci vrstev kvintupletu nebo mezi těmito vrstvami – ve van der Waalově mezeře Bi_2Se_3 vedoucí k PM, FM a AFM stavu – viz text.	80

- Obr. 2.24.** Difraktogramy monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ pro nominální $x = 0-0,05$. Je zde jasný důkaz cizí fáze (pík při $2\Theta = 13,7^\circ$) pro $x = 0,0075$ směrem k 0,05, který může být přiřazen MoSe_2 (výřez). Tento pík není detekovatelný v případě nominálního $x = 0,005$. Difraktogramy jsou pro větší jasnost posunuty vertikálně.81
- Obr. 2.25.** Závislost mřížkových parametrů a a c a objemu elementární buňky V (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ pro nominální $x = 0-0,05$83
- Obr. 2.26.** Mapy reciprokého prostoru RTG difrakce s vysokým rozlišením měřené podél 000.15 bodů reciproké mříže monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ s $x = 0,0025-0,05$ [panely (a)-(d)]. Barevná škála pokrývá pět dekad rozptylové intenzity. Na panelu (e) jsou zobrazeny horizontální výřezy map podél difrakčního maxima. Křivky jsou pro větší jasnost posunuty vertikálně. Pro nedopovaný Bi_2Se_3 viz obr. 2.8 a 2.9.85
- Obr. 2.27.** a) SEM snímek dutiny čerstvě štíplého monokrystalu s odpovídajícím b) EDS mapováním obsahu molybdenu. Chybějící signál Mo v horní pravé části skenu je způsoben stínícím efektem kvůli topografii měřené oblasti. c) SEM sken vyrostlého monokrystalu s odpovídajícím d) EDS mapováním obsahu molybdenu. EDS analýza segregovaných pelet e) dává poměr Mo:Se 1:2. Všechna měření byla vykonána na monokrystalech $\text{Bi}_{1,9925}\text{Mo}_{0,0075}\text{Se}_3$87
- Obr. 2.28.** AFM mapování topografie a) a fázového kontrastu b) monokrystalu $\text{Bi}_{1,9925}\text{Mo}_{0,0075}\text{Se}_3$. Výška vertikální ostré hrany odpovídá vrstvě kvintupletu Bi_2Se_3 (0,95 nm). Od této hrany se doprava rozprostírá vrstevnatý defekt s tloušťkou 0,35 nm, jež je srovnatelná s tloušťkou dvojvrstvy Bi_288
- Obr. 2.29.** Závislost elektrické vodivosti na teplotě a nominální koncentraci Mo (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$89
- Obr. 2.30.** Závislost Hallova koeficientu na teplotě a nominální koncentraci Mo (levý výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$. Pravý výřez zobrazuje nominální dopovací účinnost $\eta = \Delta n/c(\text{Mo})$ – viz popis obr. 2.15. Černá čára představuje data pro Arrheniův fit ($n = CeEA/kBT$) pro případnou aktivaci $\text{Mo}_{\text{Bi}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{Bi}}^{+1} + e^-$; $E_A \approx 0,09$ eV.90
- Obr. 2.31.** Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě a nominální koncentraci Mo (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$91
- Obr. 2.32.** Logaritmická závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě a nominální koncentraci Mo (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$. Tučná čára odpovídá rozptylu na akustických

fononech, čárkovaná rozptylu na optických fononech. Rozptyl na akustických fononech je dominantním nad $T = 400$ K, nezávisle na dopování.	92
Obr. 2.33. Závislost výkonového faktoru na teplotě a nominální koncentraci Mo (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$	93

SEZNAM TABULEK

Tab.1.1. Prostorová grupa symetrie a parametry hexagonální mřížky Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 a Sb_2Te_3 při 300 K. (Upraveno z [14].)	19
Tab. 1.2. Teplota tání (T_m), slučovací entalpie (ΔH_m), Debyeova teplota (Θ_D), hustota (ρ), specifické teplo (C_p) Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 a Sb_2Te_3 . (Upraveno z [14].)	21
Tab. 1.3. Krystalografická data Bi_2Se_3 a Bi_2Te_3 . (Upraveno z [24].)	21
Tab. 1.4. Transportní koeficienty izotropního vodiče. (Upraveno z [88].)	41
Tab. 2.1. Srovnání nominální koncentrace Cr s koncentrací získané z XRF monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ rostlých FMC s jejich mřížkovými parametry při 300 K. Rozdíl mezi x_{nom} a x_{XRF} je kvůli segregaci Cr na povrchu ingotu.	63
Tab. 2.2. Srovnání transportních parametrů monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ rostlých FMC při 300 K.	71
Tab. 2.3. Magnetické vlastnosti monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ při $B = 1 \text{ T}$ ($x_{\text{Brill}} \cong n_{\text{Brill}}/7,06 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Brillouinova funkce byla použita při fitování experimentálních dat měřených při $T = 2 \text{ K}$. Celkové momentové číslo iontu Cr bylo vypočteno z Brillouinovy funkce J_{Brill} a z Curie-Weissova zákona, J_{CW} . Data v případě $x = 0,04$ nemohou být interpretována v rámci Brillouinovy funkce. J_{CW} je tak vypočten s použitím x_{XRF} . Viz obr. 2.23. Dodáváme, že detekční limit Cr v XRF experimentech je $x \leq 0,001$.	81
Tab. 2.4. Srovnání nominální koncentrace Mo monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ rostlých FMC s jejich mřížkovými parametry při 300 K.	84
Tab. 2.5. Srovnání transportních parametrů monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ rostlých FMC při 300 K.	91

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

α	Seebeckův koeficient
η	účinnost; redukovaná Fermiho mez
Θ	úhel
Θ_D	Debyeova teplota
λ	tepelná vodivost
μ	pohyblivost; magnetický dipól
π	Peltierův koeficient
ρ	hustota
σ	elektrická vodivost
τ	relaxační čas
φ	elektrochemický potenciál
χ	magnetická susceptibilita
ψ	vlnová funkce
$\hat{\mathcal{H}}$	Hamiltonián
a, c	krystalografické osy
AFM	antiferomagnetismus; mikroskopie atomárních sil
B	magnetická indukce
C_p	specifické teplo
d	vzdálenost
DM	diamagnetismus
DMS	<i>Diluted Magnetic Semiconductor</i> , zředěný magnetický polovodič
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i> , energiově-disperzní RTG spektroskopie
e	elementární náboj
E	intenzita elektrického pole; energie
E_F	Fermiho energie
E_g	šířka zakázaného pásu
F	síla
$F_n(\eta)$	Fermi-Diracův integrál
FM	feromagnetismus

h	Planckova konstanta
ΔH_m	slučovací entalpie
i, I	elektrický proud
J	hustota proudu; výměnný integrál
k_B	Boltzmannova konstanta
m^*	efektivní hmotnost
MPMS	<i>Magnetic Property Measurement System</i> systém měření magnetických vlastností
n, p	koncentrace elektronů, děr
PM	paramagnetismus
Q	náboj; teplo
r	parametr rozptylu; vzdálenost
R_H	Hallova konstanta
RTG	rentgen
S	plocha; spin
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , řádkovací elektronová mikroskopie
STM	skenovací tunelová mikroskopie
t	čas
T	absolutní teplota
TE	termoelektřina, termoelektrický
TI	topologický izolátor
TM	<i>transition metal</i> , přechodný kov
U	napětí
v	rychlost
V	objem elementární buňky
VNN	volný nositel náboje
Z, ZT	parametr termoelektrické účinnosti

0 ÚVOD

Selenid bismutitý (Bi_2Se_3) náleží do skupiny vrstevnatých polovodivých sloučenin $\text{M}_2^{\text{V}}\text{X}_3^{\text{VI}}$ (kde $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ a $\text{X} = \text{Te}, \text{Se}$ a S). Tyto sloučeniny jsou již mnoho let zevrubně studovány pro několik svých význačných vlastností. Za prvé představují skupinu tradičních termoelektrických materiálů, které jsou dlouhodobě používány jako termoelektrické generátory či chladiče. Bi_2Se_3 je jednou ze složek tuhých roztoků $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ používaných jako n -typových větví termoelektrických modulů pro zmíněné aplikace pracující v teplotách kolem 300 K. Tyto tuhé roztoky jsou však podstatně založeny na telluru, jenž je drahý (nákladný) pro svůj nízký výskyt v přírodě. Nahrazení Te méně vzácným Se jakožto levnější variantou je tak nasnadě.

U některých z těchto „tetradymitových“ materiálů bylo také prokázáno, že tvoří tzv. zředěné magnetické polovodiče (*Diluted Magnetic Semiconductor* – DMS), jestliže jsou dopovány určitými přechodnými kovy (*Transition Metal* – TM). Avšak interakce vedoucí k magnetickému uspořádání je stále předmětem diskuse [1–6]. Důvodem je nejspíše přítomnost dvou nebo více interakcí v každém vzorku dopovaném přechodným kovem. Zjištění, že tyto materiály jsou 3D topologickými izolátory (*Topological Insulator* – TI) [7–11] vedlo k obnovenému zájmu o dopování těchto materiálů prvky (přechodnými kovy), které mohou vést k magnetickému uspořádání.

Mezi mnoha jinými materiály je Bi_2Se_3 slibným materiálem pro elektronické aplikace, neboť jeho povrchové stavy sestávají z jednoduchého Diracova kužele v Brilluinově zóně a tento materiál má relativně široký pás zakázaných energií, aby mohl eventuálně garantovat velmi nízkou objemovou elektrickou vodivost. Snižování Fermiho hladiny směrem k intrinzičnímu stavu je důležitým úkolem pro výzkum jeho topologických vlastností [např. 12]. Jednou z běžných cest ladění Fermiho hladiny a koncentrace volných nositelů je chemické dopování vhodným vnějším akceptorem, který je schopen kompenzovat elektrony.

Dopování Bi_2Se_3 přechodnými kovy se tak jeví důležitým z hlediska transportních i možných magnetických a topologických vlastností. Za tímto účelem jsme se rozhodli prozkoumat dva systémy, kde oba dopanty náleží do VI. skupiny přechodných kovů:

(1) $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$, kde $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03$ a $0,04$

(2) $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$, kde $x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,02; 0,03$ a $0,05$

Připraveny byly materiály v monokrystalické formě. Vzorky byly charakterizovány rentgenovou difrakční analýzou (práškovou i s vysokým rozlišením), skenovací elektronovou mikroskopií vybavenou energiově disperzním analyzátozem (SEM EDS), rentgenovou flu-

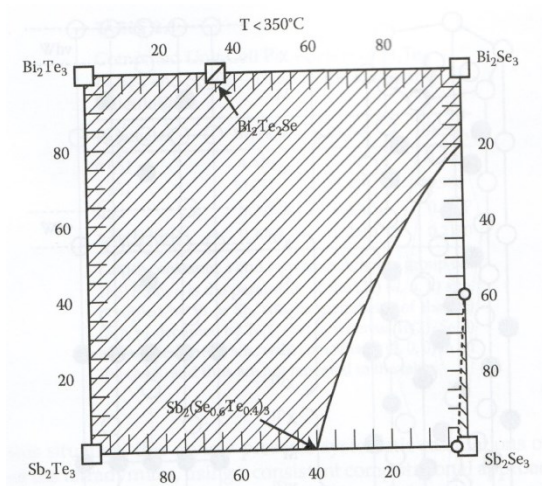
orescencí (XRF), mikroskopií atomárních sil (AFM), měřením měrné elektrické vodivosti σ ($i \perp c$), Hallova koeficientu R_H ($B \parallel c$) a Seebeckova koeficientu α ($\Delta T \perp c$), popř. i magnetické susceptibility χ ($B \parallel c$ i $B \perp c$).

Tato práce je rozdělena na dvě hlavní části. V první, *teoretické části*, jsou nejprve popsány obecné vlastnosti materiálů tetradymitové struktury se zaměřením na Bi_2Se_3 , jakožto hlavního fokusu této práce. Doplněny jsou o rešerši dopování tohoto materiálu. Teoretická část práce obsahuje i rozbor (měřených) transportních veličin a termoelektrických jevů se zaměřením na Seebeckův koeficient. Jelikož práce diskutuje i vybrané magnetické vlastnosti je přidána kapitola o výměnných interakcích. Teoretickou část uzavírá kapitola o (použitých) metodikách identifikace struktury a složení materiálů. *Experimentální část* začíná použitou metodikou přípravy monokrystalů. Pokračuje výčtem konkrétního experimentální uspořádání použitých charakterizačních technik. Následují experimentální výsledky a jejich diskuse.

1 TEORETICKÁ ČÁST

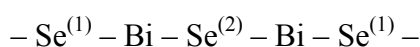
1.1 Obecné vlastnosti sloučenin s tetradymitovou strukturou se zřetelem na Bi_2Se_3

Původní název tetradymit označoval minerál sulfid-telurid bismutitý Bi_2STe_2 . Z hlediska termoelektriny jsou zajímavé především kvaternární sloučeniny $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$, které krystalizují v tetradymitové struktuře a vyskytují se v čárkované oblasti digramu na obr. 1.1.



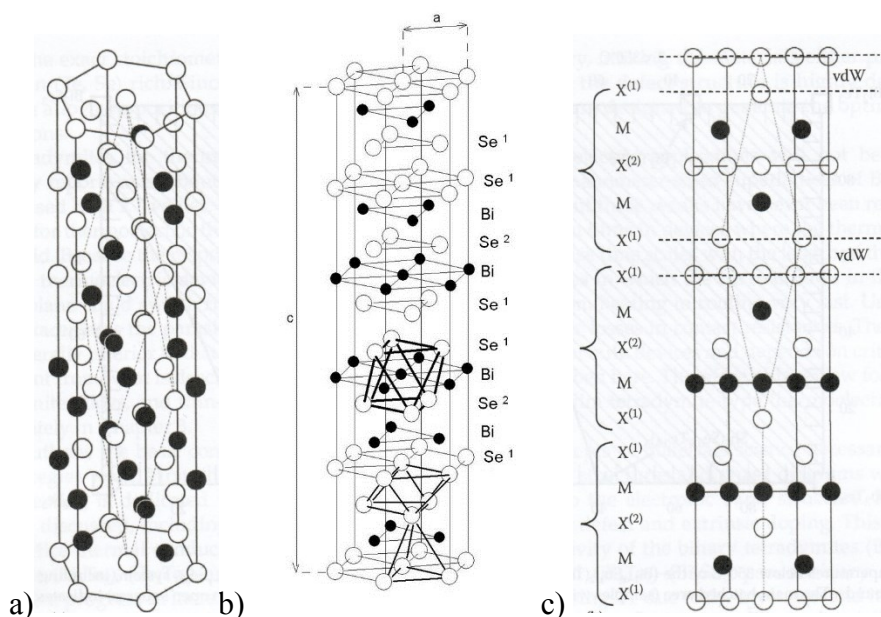
Obr. 1.1. Fázový diagram pro teploty nižší jak 350 °C systému $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$, zahrnující binární sloučeniny. Šrafování představuje oblast, kde krystalizuje tetradymitová ($R\bar{3}m$) struktura. Krystaly opačně šrafované u Sb_2Te_3 jsou orthorombické (prostorová grupa $Pnam$). Nešrafovaná oblast je místem koexistence dvou fází. (Převzato z [13].)

Struktura tetradymitu je trigonální (prostorová grupa symetrie $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$). Obr. 1.2 zobrazuje sloučeninu obecného složení M_2X_3 , kde M je atom kovu (Bi, Sb), představovaný plným bodem a X je chalkogenidový atom (Te, Se nebo S), představovaný prázdným bodem. Existují dvě umístění pro chalkogenidové atomy: a) chalkogenidové atomy mají ve svém nejbližším okolí pouze kovy – $\text{X}^{(1)}$; b) chalkogenidové atomy mají také chalkogenidové atomy za sousedy – $\text{X}^{(2)}$. Pokud budeme postupovat přes atomární řetězec podél osy c , můžeme např. v případě Bi_2Se_3 psát schéma:



tzn., že vrstvy jsou tvořeny periodicky se opakujícími pěti atomovými rovinami, kde v každé vrstvě jsou stejné atomy. Tyto vrstvy jsou kolmé ke třetí ose symetrie – krystalografické ose c

(viz obr. 1.2). Tuto sekvenci nazýváme kvintupletem, přičemž hexagonální buňka obsahuje tři kvintuplety. Vrstevnatá struktura a slabá vazba $\text{Se}^{(1)}\text{-Se}^{(1)}$ mezi dvěma kvintuplety odpovídají za snadnou štěpnost podél těchto rovin. Zatímco vazba $\text{Se}^{(1)}\text{-Se}^{(1)}$ je považována za van der Waalovu, vazby $\text{Se}^{(1)}\text{-Bi}$ a $\text{Bi-Se}^{(2)}$ jsou iontově-kovalentního typu. Takovéto uspořádání atomů vede k téměř dvojdimenzionální povaze tetradymitů se silnou anizotropií vlastností v rovině a kolmo na krystalografickou osu c . Např. v případě n -typového Bi_2Te_3 za pokojové teploty je tento poměr elektrické vodivosti $(5\pm 1):1$, zatímco tepelná vodivost je poměru $(2,5\pm 0,5):1$. Seebeckův koeficient je relativně izotropní. [13]



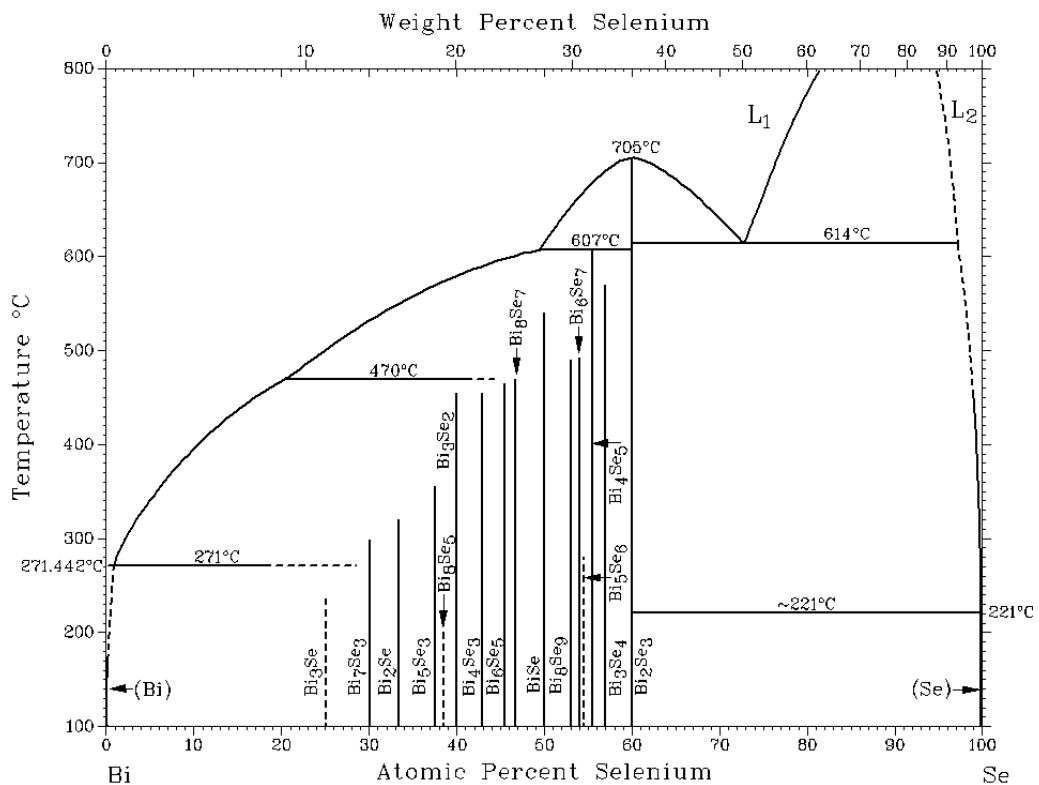
Obr. 1.2. a), b) Trigonální tetradymitová krystalová struktura. Bílé body představují chalcogenidové atomy (Te nebo Se) černé body představují atomy kovu (Bi či Sb). c) van der Waalova mezera je značena jako „vdW“. (a) a c) převzato z [13].)

Z fázového diagramu můžeme usuzovat na kongruentní tání sloučeniny, jejíž ideální krystalová struktura koresponduje se stechiometrickým složením Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 či Sb_2Te_3 (viz obr. 1.13).

Tab.1.1. Prostorová grupa symetrie a parametry hexagonální mřížky Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 a Sb_2Te_3 při 300 K. (Upraveno z [14].)

Sloučenina	Prostorová grupa	Mřížkové parametry (Å)	
		a	c
Bi_2Se_3 ^[21]	$R\bar{3}m$	4,934	28,546
Bi_2Te_3 ^[19]	$R\bar{3}m$	4,3835	30,360
Sb_2Te_3 ^[20]	$R\bar{3}m$	4,275	30,490

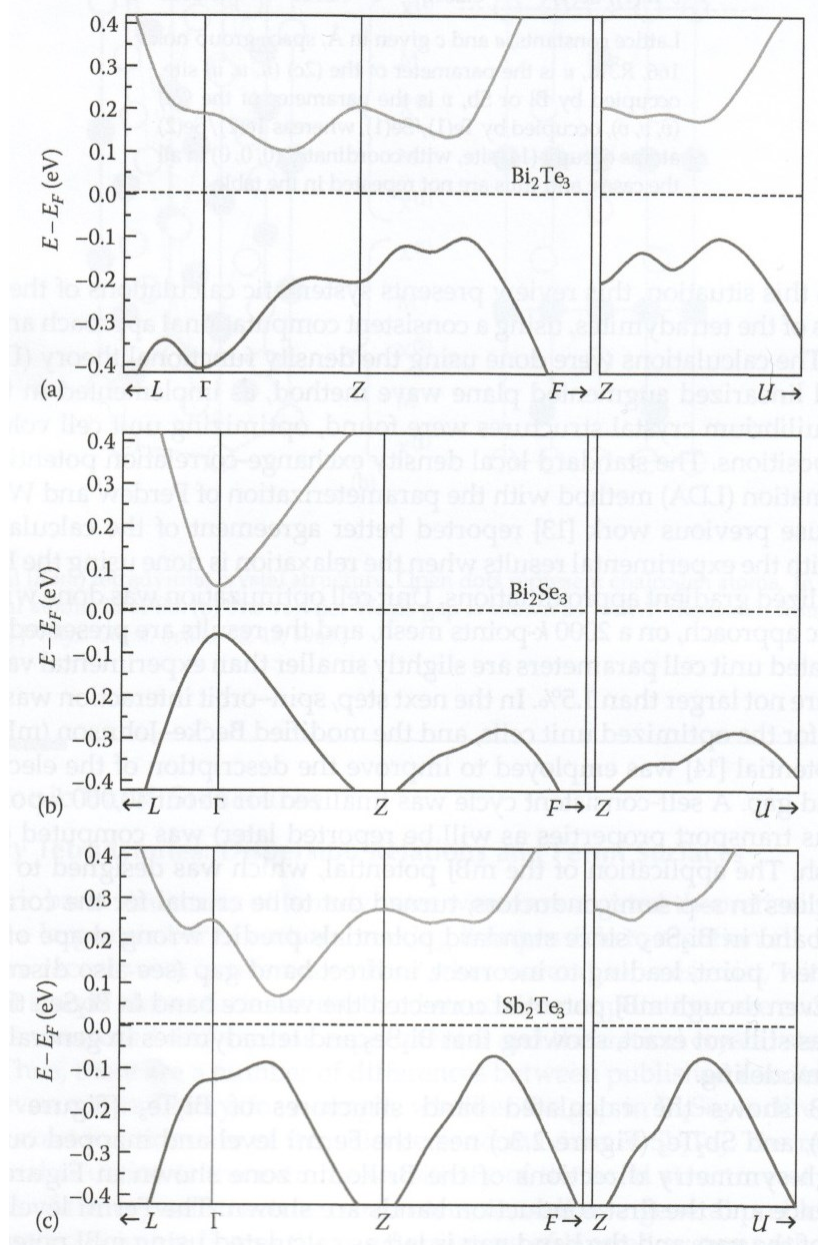
Jak bylo zmíněno, sloučeniny Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 a Sb_2Te_3 tvoří izomorfní tuhé roztoky, jelikož mají stejnou strukturu, podobné rozměry mřížky a chemické vlastnosti (tab. 1.1). Kovalentní poloměry Se, Bi, Te a Sb jsou rovny 1,16; 1,46; 1,36 a 1,40 Å. V tuhých roztocích typu $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ jsou kvůli stejné valenci atomy Bi substituovány atomy Sb. Podobně v systému $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ atomy Se substituují atomy Te – a to tak, že nejprve nahrazují $\text{Te}^{(2)}$ (kvůli větší elektronegativitě zvyšují iontovost vazeb) a až po jejich úplném nahrazení vstupují náhodně na místa $\text{Te}^{(1)}$. V obou systémech se mřížkový parametr a řídí podle Vegardova zákona – snižuje se během přechodu z Bi_2Te_3 k Sb_2Te_3 či Bi_2Se_3 . Změna parametru c je s ohledem na složení tuhého roztoku komplikovanější – snižuje se lineárně se složením vyšším než 30 mol% Bi_2Se_3 v Bi_2Te_3 (sloučenina $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$); odchylky od Vegardova zákona jsou pozorovány kvůli substituci atomů $\text{Te}^{(1)}$ atomy Se. [14]



Obr. 1.3. Fázový diagram systému Bi₂Se₃. (Převzato z databáze ASM International.)

Vybraná termodynamická data včetně hustot shrnuje tabulka 1.2.

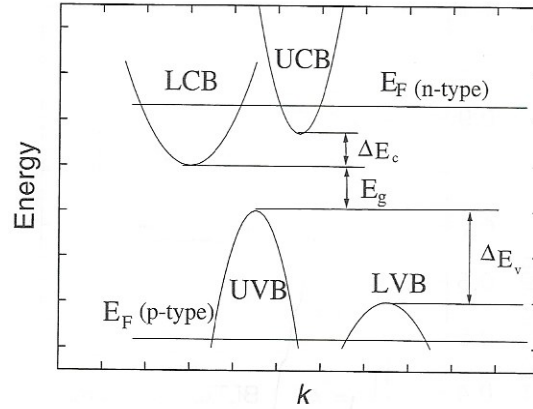
vostní pás. Fermiho hladina se nachází ve středu zakázaného pásu a pás zakázaných energií E_g je ponechán jako výsledek výpočtů za použití modifikovaného Becke-Johnsova potenciálu [26]: $E_g = 0,11$ eV (Bi_2Se_3), $E_g = 0,15$ eV (Bi_2Te_3) a $E_g = 0,14$ eV (Sb_2Te_3). Experimentálně zjištěné hodnoty zakázaných energií nabývají hodnot: $E_g = 0,2-0,33$ eV (Bi_2Se_3), $E_g = 0,13-0,17$ eV (Bi_2Te_3) a $E_g = 0,2-0,3$ eV (Sb_2Te_3). [27, 28]



Obr. 1.5. Nejnižší vodivostní a nejvyšších valenční pásy binárních tetradymitových sloučenin: (a) Bi_2Te_3 , (b) Bi_2Se_3 , (c) Sb_2Te_3 . (Převzato z [13].)

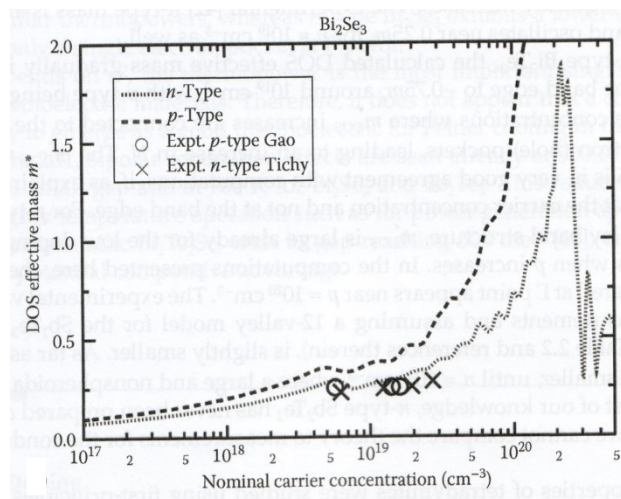
Experimentálně zjištěná pásová struktura Bi_2Se_3 (z cyklotronové resonance) podle obr. 1.6 sestává z horního valenčního pásu (UVB) a dolního valenčního pásu (LVB). Oba tyto

pásky mají ve skutečnosti mnohačetnou strukturu sestávající ze šesti elipsoidů soustředěných na zrcadlové rovině Brillouinovy zóny. Dolní vodivostní pás (LCB) spolu s horním vodivostním pásem (UCB) je tvořen dvěma extrémně se šesti elipsoidy.



Obr. 1.6. Schématické znázornění pásové struktury Bi_2Se_3 (n -typ) a Bi_2Te_3 (p -typ). (Převzato z [29].)

Pokud jde o efektivní hmotnost, ta je na základě teoretických výpočtů v případě Bi_2Se_3 lehce vyšší pro p -typ než pro n -typ elektrické vodivosti. Experimentálně se pohybuje okolo hodnoty $m_{DOS}^* \approx 0,25m_e$ pro koncentraci $p, n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. [30, 31] Teoreticky vypočtené i experimentálně zjištěné efektivní hmotnosti shrnuje obr. 1. 7.

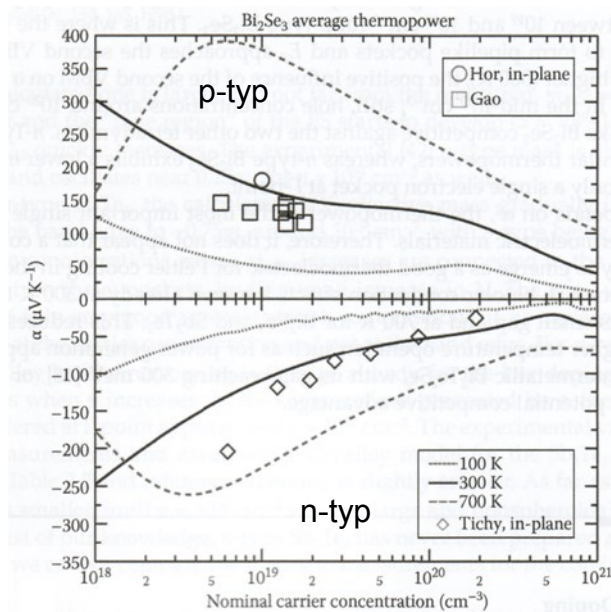


Obr. 1.7. Teoreticky vypočtené a experimentálně zjištěné efektivní hmotnosti (DOS – hustota stavů) pro n - a p -typ elektrické vodivosti Bi_2Se_3 jako funkce koncentrace nositelů. (Převzato z [13]; Gao [30], Tichy [31].)

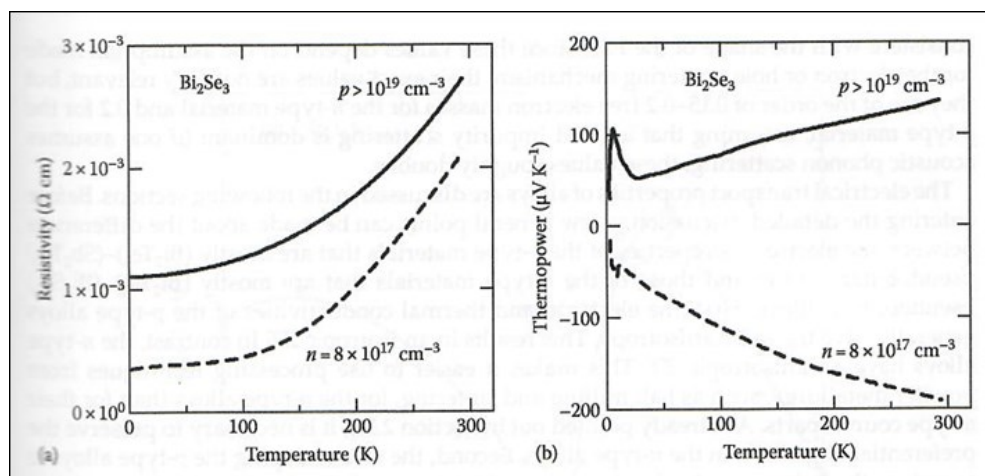
Selenid bismutitý připravený ze stechiometrické taveniny vykazuje n -typ elektrické vodivosti s koncentrací elektronů $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. To je připisováno tvorbě dvakrát nabitých selenových vakancí, jež se chovají jako donory elektronů. Podle posledních DFT výpočtů ovšem

převažují antistrukturální defekty Bi_{Se} a mezi donory patří i intersticiály Bi. Ve struktuře se objevují i vrstvy (dublety) Bi_2 . [32-38]

Obr. 1.8 shrnuje závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci volných nositelů náboje v případě Bi_2Se_3 – tzv. Pisarenkův graf pro experimentálně zjištěné a vypočtené hodnoty pomocí BoltzTraP kódu [39] ($E_g = 0,3$ eV). Při 700 K se zde projevuje bipolární vodivost, což ho – oproti Bi_2Te_3 , kde se projevuje již při 300 K – činí zajímavým i pro aplikace při vyšší teplotě. Závislosti Seebeckova koeficientu a měrného elektrického odporu na teplotě pro určité koncentrace pak shrnuje obr. 1.9.



Obr. 1.8. Pisarenkův graf: Seebeckův koeficient jako funkce koncentrace nositelů pro Bi_2Se_3 . Křivky ukazují výpočty, symboly experimentální hodnoty. (Převzato z [13]; Hor [32], Gao [30], Tichy [31].)



Obr. 1.9. Teplotní závislost (a) měrného elektrického odporu (v ploše) a (b) Seebeckova koeficientu Bi_2Se_3 n -typu a p -typu elektrické vodivosti, dopovaného na uvedenou koncentraci nositelů. (Převzato z [32].)

Materiály s tetradymitovou strukturou byly donedávna známy především jako materiály s dobrými termoelektrickými vlastnostmi v oblasti pokojových teplot (300 K). Monokrystaly Bi_2Se_3 jsou v teplotním rozsahu 2-300 K diamagnetické. [14] Avšak prostřednictvím dopování magnetickými atomy mohou sloučeniny s tetradymitovou strukturou tvořit zředěné magnetické polovodiče (DMS). To vedlo k obnovenému zájmu o tyto sloučeniny. Objev, že jejich Brillouinova zóna je topologicky netriviální však znamenal již jejich třetí renesanci.

1.2 Dopování Bi_2Se_3 přechodnými kovy s ohledem na Cr a Mo

Co se týká extrinzičského dopování, známými donory jsou těžší halogeny, Ge, Pb a Cu [40]. Cd [41] a Hg [42] jsou naopak akceptory. V současnosti bylo objeveno množství akceptorových nečistot, které ústí v p -typ elektrické vodivosti. Jedná se např. o společné dopování atomy Pb a Sb na místech po atomech Bi [43] nebo atomy Ca [32], Cd [44], Mn [45, 46], Mg [47, 48] nebo Pb [30] či společné dopování Fe a Ca [49]. Snižování koncentrace volných elektronů bylo pozorováno dopováním atomy Ni [50], Co [51]. Existuje nicméně domněnka, že přirozené defekty Bi_2Se_3 existují i v přítomnosti těchto chemických akceptorů. Nevíme tedy, zdali je p -typový materiál kompenzovaný nebo jestli akceptorové nečistoty pouze „zmenšují“ donorové chování přirozených defektů.

Společným jmenovatelem všech prací věnovaných dopování přechodnými kovy je především manipulace se spinem. Feromagnetismus (FM) byl pozorován u tenkých vrstev připravených epitaxi molekulárním svazkem (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) systému $\text{Bi}_{2-x}\text{V}_x\text{Se}_3$ [52]. V interkalovaném systému $\text{Fe}_{0.10}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ naznačují měření měrného elektrického odporu a tepelné kapacity přítomnost slabé supravodivosti pod teplotou 3 K [53]. Nanodrátky s koncentrací ≈ 1 at.% Fe v Bi_2Se_3 připravené chemickou depozicí z plynné fáze vykazují feromagnetické chování pod teplotou 40 K [54]. U sub mikronových destiček systému $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ se výkonový faktor zvyšuje až do koncentrace 30 % Fe ($\sim 141 \mu\text{W}/\text{m K}^2$ při 300 K) [55]. V případě tenkých vrstev $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Fe}$ připravených pulsní laserovou depozicí jsou atomy Bi substituovány atomy Fe; vrstvy vykazují paramagnetické (PM) chování [56]. Byl studován vliv koncentrace nositelů monokrystalů $\text{Bi}_{1,84-x}\text{Fe}_{0,16}\text{Ca}_x\text{Se}_3$ na magnetické vlastnosti – feromagnetické uspořádání v Bi_2Se_3 dopovaném Fe není závislé na koncentraci nositelů, ale na nanoklastrech Fe_xSe_y [57]. Monokrystal systému $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ vykazují zvyšování koncentrace vodivostních elektronů (bodové defekty ionizovaných atomů Fe v intersticiálních polohách) i parametru ZT při zvyšování koncentrace Fe, rozptylový mechanismus se přitom mění z rozptylu na akustických fononech na rozptyl na ionizovaných příměsích (při $T = 75\text{-}300$ K) [58, 59, 60]. Isovalentní substituci atomů Bi za atomy Fe potvrzují měření skenovací tunelové mikroskopie (STM) na tenkých vrstvách Bi_2Se_3 [61]. V případě monokrystalu $\text{Bi}_{1,9}\text{Co}_{0,05}\text{Sb}_{0,05}\text{Se}_3$ se atomy Co chovají jako donory a jsou silnými rozptylovými centry; z hlediska magnetismu se chovají jako paramagnetické entity v diamagnetické (DM) matici, vyskytují se jako Co^{2+} a Co^{3+} [62]. Monokrystal $(\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Se}_3$ ($x = 0; 0,04; 0,05; 0,06$) oproti tomu vykazují feromagnetické chování [63]. Feromagnetismus vzorku monokrystalu

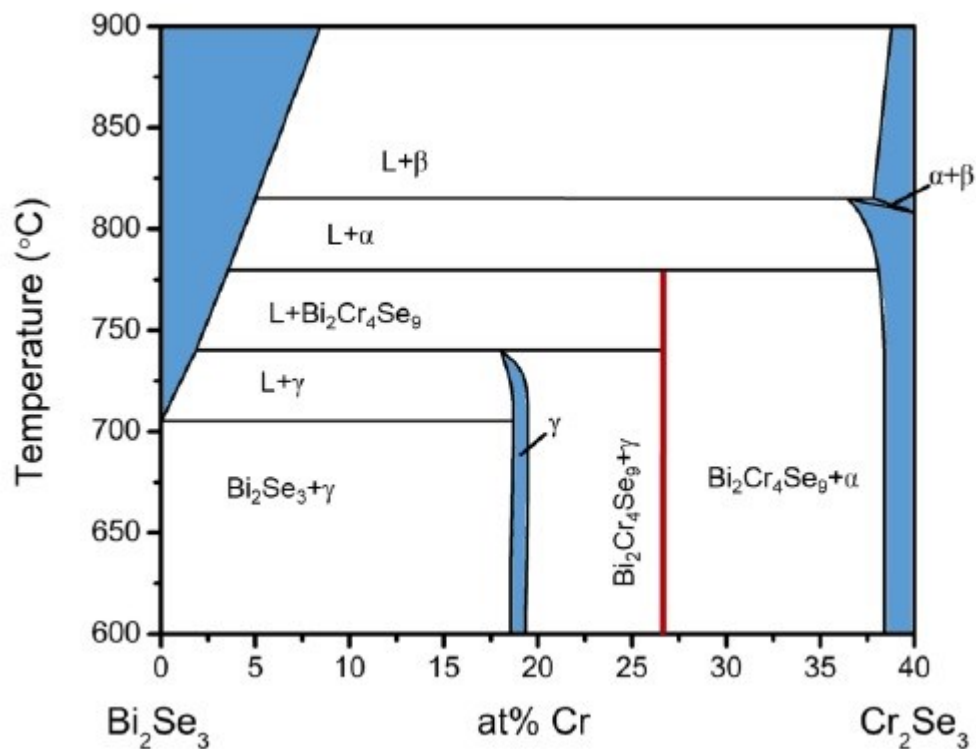
$\text{Co}_{0.08}\text{Bi}_{1.92}\text{Se}_3$ je připisován třem aspektům: malému množství klastrů Co, RKKY interakci mezi magnetickými příměsemi, spinové vazbě magnetických příměsí [64]. Hysterezní smyčku typickou pro tvrdé feromagnety vykazuje také Bi_2Se_3 interkalovaný Co ($\text{Co}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Se}_3$) [65]. Feromagnetické chování bylo dále pozorováno na vzorcích monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_3$ ($x \geq 0,05$), připisováno je sloučenině Ni-Se, magnetické kontaminaci, nebo interakci všech atomů Ni [66]. V případě systému monokrystalů $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ byla pozorována supravodivost [67]. Zlepšení TE vlastností bylo pozorováno v případě systému polykrystalů $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($x = 0,01$), a to na hodnotu $ZT=0,54$ při 590 K [68]. V případě systému $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ byla také pozorována supravodivost, která mimo kompozičního složení závisí na způsobu přípravy (teplotě zakalení) [69]. Supravodivost byla pozorována i v případě monokrystalu $\text{Bi}_{1,95}\text{Ag}_{0,05}\text{Se}_3$ za zvýšeného tlaku (11 GPa) [70]. Zvýšení koncentrace i pohyblivosti VNN bylo pozorováno v systému $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$, kde byla prokázána tvorba Mn^{2+} , tzn. substitučních defektů Mn'_{Bi} při snižování koncentrace antistrukturálních defektů Bi'_{Se} [71].

Feromagnetismus v chromem dopovaném $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,3$) [72, 73] nebo chromem interkalovaném (maximální $T_C = 20$ K při 5,2% Cr) [74] Bi_2Se_3 byl popsán v případě tenkých vrstev připravených MBE. Oproti tomu bylo nalezeno antiferomagnetické (AFM) uspořádání v případě jednoho vzorku monokrystalu Bi_2Se_3 dopovaného chromem ($\text{Bi}_{1,85}\text{Cr}_{0,15}\text{Se}_3$). [75] Teoretická práce [76] předpovídá AFM i FM uspořádání v závislosti na koncentraci Cr v Bi_2Se_3 , která ovšem může být limitována rozpustností prvku.

Všechny publikace se různí ve vlastnostech a rozpustnosti magnetické příměši, přičemž autoři přiznávají, že interakce vedoucí k magnetickému uspořádání je stále nejasná a její objasnění zasluhuje další zkoumání. Existují přitom důkladné teoretické výpočty týkající se energie tvorby intrinzických defektů, jako jsou V_{Se} , Bi_{Se} a Se_{Bi} [např. 77], které jsou velmi nápomocné při popisu tendencí energie tvorby extrinzických defektů podél periodické tabulky (např. V, Cr, Mn a Fe).

Ačkoliv reference [77] předpovídá mírně zápornou energii tvorby bodových defektů chromu na místech po atomech bismutu, Cr_{Bi} (tj. spontánní tvorbu takových defektů), naše zjištění ukazují, že skutečná koncentrace chromu je v našich monokrystalech vždy nižší než ta nominální, což značí opačnou tendenci v tvorbě bodových defektů. Navíc jsme zjistili tendenci ke tvorbě klastrů v případě, že jsou monokrystaly nuceny přijmout vyšší koncentrace chromu během růstu z taveniny bohaté na chrom, např. v případě monokrystalu připraveného Bridgmanovou metodou. K tomu se pro $x \geq 0.02$ objevují v XRD difraktogramu našich monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ cizí fáze (BiCrSe_3 , $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$). Tato zjištění jsou v souladu s fázovým diagramem naznačujícím, že rozpustnost chromu v tuhém Bi_2Se_3 je blízká nule, zatímco ka-

palný Bi_2Se_3 rozpustí více jak 20 % Cr_2Se_3 za teploty 1170 K [78] (obr 1.22). V pseudo-binárním fázovém diagramu jsou zahrnuty dvě inkongruentní sloučeniny: daltonid $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$ a bertholid s přibližným složením BiCrSe_3 (jiné označení v literatuře γ -fáze, $\text{Bi}_5\text{Cr}_4\text{Se}_{13}$). Ternární Bi-Cr-Se *misfit* vrstevnaté struktury, založené na uvedených dvou sloučeninách, jsou paramagnetické [79].



Obr. 1.10. Fázový diagram Bi_2Se_3 : Cr_2Se_3 . (Převzato z [78].)

Na základě těchto výsledků bylo naším prvním cílem připravit monokrystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ tak blízko rovnováze, jak jen možné pro určitou teplotu, abychom mohli podat detailní srovnání teoretických a experimentálních prací. Zmíněnou motivací bylo poskytnout širší náhled na přechodnými kovy dopované „tetradymity“. Existuje zde totiž mnoho nejistot, včetně faktu, že rovnovážná rozpustnost je nižší, než by měla být na základě teoretických výpočtů. Oproti některým publikacím [72–76] naše výsledky naznačují, že v tomto materiálu antiferomagnetické i feromagnetické uspořádání existují hned vedle paramagnetického. Zejména ukazujeme, že dopování přechodným kovem může být zajímavé i pro termoelektrické aplikace. Pozoruhodným faktem je, že jsou přechodné kovy kandidáty pro mimořádné energetické filtrování volných nositelů, což je cesta ke zvýšení účinnosti termoelektrických materiálů [80–82]. Myslíme si, že nanostrukturování může vysvětlit pozorované neobvyklé

chování transportních vlastností (Seebeckova koeficientu a pohyblivost volných nositelů náboje).

Jelikož jsme si byli vědomi faktu, že ne všechny otázky byly uspokojivě vysvětleny, rozhodli jsme se pokračovat ve studiu chování prvků VI. skupiny. V případě dopování Bi_2Se_3 atomy Mo, můžeme na základě teoretické práce [83] předpokládat snižování pásu zakázaných energií směrem ke kovovému stavu (Bi_2Se_3 -10% Mo). Uvedená práce dále předpovídá silné antiferomagnetické chování s poměrně velkým magnetickým momentem ($2,96 \mu\text{B}$), čehož může být využito v oblasti topologických supravodičů. V případě $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ (i $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$) pozorujeme podstatné zvýšení pohyblivosti volných nositelů náboje, což je v rozporu s procesem dopování. Dále pozorujeme vysoký výkonový faktor ($\geq 2 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$) rozprostírající se přes široké rozmezí teplot 150-400 K. Efektivita dopování je v případě Mo vyšší než v případě Cr dopovaném Bi_2Se_3 .

Naše práce tak přináší náhled na chemii a fyziku na pozadí přirozených defektů, jenž mohou hrát nezanedbatelnou roli v Bi_2Se_3 [84]. Pokud je nám známo, taková práce v literatuře chybí.

1.3 Vybrané transportní vlastnosti polovodičů

Na volné nositele náboje (VNN) mohou v materiálu působit nejrůznější síly (např. elektrické a/nebo magnetické). „Usměrněním“ chaotického pohybu VNN může vzniknout řada dalších jevů. Studiem těchto jevů můžeme získat informaci o fyzikálních vlastnostech daného materiálu. V této podkapitole se zaměříme zejména na elektrickou vodivost a Hallův jev jako nástroje získání cenných informací o koncentraci VNN, jejich pohyblivosti, či Fermiho meze.

1.3.1 Elektrická vodivost

Uvažujme elektron v elektrickém poli o intenzitě \vec{E} , jež se pohybuje rychlostí \vec{v} . Podle II. Newtonova pohybového zákona platí rovnost sil:

$$m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad (1.1)$$

kde m^* je tzv. efektivní hmotnost elektronu, t je čas a e je elementární náboj. S časem tedy jeden elektron zvyšuje svoji rychlost, avšak po určité době ukončuje zrychlování kolizí (s příměsemi, nedokonalostmi mřížky a fonony). Pro soubor elektronů je tedy třeba čas t nahradit střední dobou mezi dvě srážkami τ a střední hodnotou přírůstku rychlosti $\langle v \rangle$. Pro střední (driftovou) rychlost tak potom můžeme psát:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{-e\tau}{m^*} \vec{E} \quad (1.2)$$

kde τ je tzv. relaxační čas. Pro usměrněný pohyb VNN, tedy proud I , lze psát:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{neSdl}{dt} = neSv \quad (1.3)$$

kde jde o transport náboje Q v čase t , n je koncentrace elektronů, S reprezentuje průřez vodiče, l délku, a v je driftová rychlost elektronu. Pro hustotu proudu \vec{j} z definice a na základě rov. (1.3) platí:

$$\vec{j} = \frac{I}{S} = ne\vec{v} \quad (1.4)$$

Dosadíme-li do rov. (1.4) za driftovou rychlost rov. (1.2), dostáváme:

$$\vec{j} = ne \left(\frac{e\tau}{m^*} \right) \vec{E} = ne\mu\vec{E} \quad (1.5)$$

kde μ značí pohyblivost VNN, kterou lze vyjádřit také jako $\frac{\langle v \rangle}{E}$. Na základě Ohmova zákona:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (1.6)$$

lze pak na podkladě rov. 1.5 pro měrnou elektrickou vodivost psát:

$$\sigma = ne\mu \quad (1.7)$$

Rov. 1.7 platí v případě jednoho typu nositelů náboje. Driftová rychlost je při pokojové teplotě (300 K) určována převážně srážkami vodivostních elektronů s fonony mřížky a při nízkých teplotách srážkami s atomy nečistot a s ostatními nedokonalostmi (defekty) mřížky.

V případě polovodičů obvykle jedna z vodivostí – elektronová, nebo děrová – převažuje. Pokud se koncentrace minoritních nositelů zvýší natolik, že začne pozorovatelně ovlivňovat transportní jevy, je elektrická vodivost pak dána součtem obou příspěvků:

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (1.8)$$

kde n a p jsou koncentrace elektronů a děr. Pohyblivost je přitom definována jako kladná pro elektrony i pro díry, třebaže jejich driftové rychlosti mají opačný směr.

V případě sféricky symetrické parabolické izoenergetické plochy lze koncentraci VNN n vyjádřit (viz rov. 2.3) jednoparametrickým Fermiho integrálem [85]:

$$F_j(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{E^j}{\exp(E - \eta) + 1} dE \quad (1.9)$$

kde E je redukovaná energie VNN a η je redukovaná Fermiho mez rovna $\frac{E_F}{k_B T}$.

V závislosti na mechanismu rozptylu charakterizovaným parametrem r můžeme podle [86] pro pohyblivost psát:

$$\mu = \frac{e\tau_r F_{r+1}(\mu)}{m^* F_{3/2}(\mu)} \quad (1.10)$$

Pro rozptyl na akustických fononech ($r = 0$) je

$$\tau_0(T) = \frac{9}{2} \pi \frac{\rho c_k^2 \hbar^4}{C^2 (2m^* k_B T)^{3/2}} \quad (1.11)$$

kde τ je relaxační čas, ρ je hustota, c_k je rychlost šíření zvuku v krystalu, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, C je konstanta interakce elektronu s akustickým fononem, k_B je Boltzmannova konstanta.

Pro rozptyl na optických fononech ($r = 1$) je

$$\tau_1(T) = \frac{M\Omega_0(\hbar\omega_0)^2}{2\pi e^4(2m^*k_B T)^{1/2}} \quad (1.12)$$

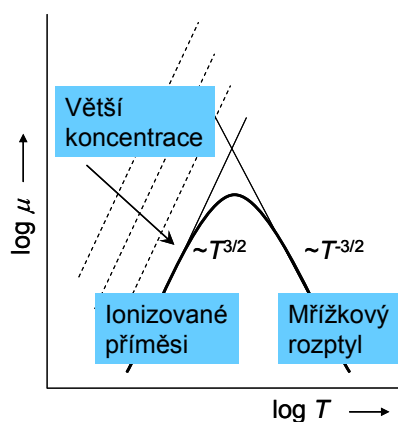
kde M je střední hmotnost iontů, Ω_0 je objem elementární buňky a ω_0 je frekvence optických fononů.

Pro rozptyl na ionizovaných příměsích ($r = 2$) je

$$\tau_2(T) = \frac{\varepsilon^2(2m^*)^{1/2}(k_B T)^{3/2}}{\pi e^4 N_i F} \quad (1.13)$$

kde ε je permitivita krystalu, N_i je koncentrace iontů příměsi, F je funkce závisující na pásovému modelu a stupni degenerace. Ze vztahů (1.10-1.13), a na podkladě rov. (1.5), lze vypočítat závislost pohyblivosti na teplotě pro (viz obr. 1.11):

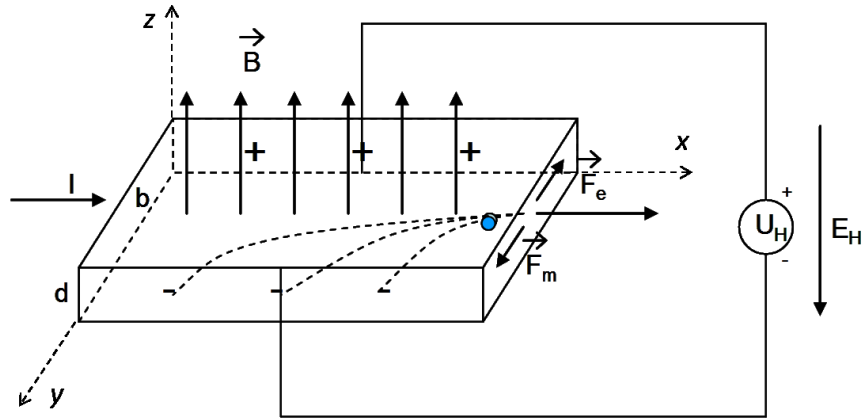
- a) rozptyl na akustických fononech: $\mu \approx T^{-3/2}$
- b) rozptyl na optických fononech: $\mu \approx T^{-1/2}$
- c) rozptyl na ionizovaných příměsích: $\mu \approx T^{3/2}$



Obr. 1.11. Teplotní závislost logaritmu pohyblivosti VNN u nedegenerovaného polovodiče.

1.3.2 Hallův jev

Z měření elektrické vodivosti lze na základě rov. (1.7) získat součin koncentrace VNN a jejich pohyblivosti. Získat tyto dva parametry odděleně pouze z měření elektrické vodivosti tak není možné. Toho lze docílit až na podkladě měření elektrické vodivosti a Hallova jevu.



Obr. 1.12. Schéma klasického Hallova jevu. Pozn.: Neuvažujeme rozptyl.

Budeme-li uvažovat vzorek ve tvaru pravoúhlého kvádru (viz obr. 1.12), kterým protéká proud I kolmo na směr magnetického pole B , můžeme na jeho stranách měřit napětí U_H . Toto napětí vzniká natáčením ekvipotenciálních rovin magnetickým polem o Hallův úhel Θ jako důsledek působení Lorentzovy síly:

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.14)$$

kde v je driftová rychlost v elektrickém poli E , a B je vektor magnetické indukce. Pole E uděluje elektronům rychlost ve směru osy x , která na základě rov. (1.14) způsobuje složku Lorentzovy síly ve směru osy y . Na základě vyrovnání sil elektrické (F_e) a magnetické (F_m) a rov. (1.5) lze psát:

$$ev_x B_z = e\mu_H E_x B_z = eE_y \quad (1.15)$$

Úhel, o který je výsledná síla odkloněna lze vyjádřit jako:

$$\text{tg}\Theta = \frac{E_y}{E_x} = \mu_H B_z \quad (1.16)$$

Hallův jev tedy závisí pouze na magnetické indukci B a Hallově pohyblivosti μ_H . Hallova pohyblivost se liší od pohyblivosti elektrické (driftové) μ vztahem:

$$\mu_H = r_H \mu \quad (1.17)$$

kde r_H je Hallův faktor, jež vyjadřuje vliv statistického rozdělení rychlostí nositelů náboje a mechanismů rozptylu. Podle [86] jej lze vyjádřit jako funkci redukované Fermiho meze a v případě parabolického přiblížení je dán vztahem:

$$r_H = F_{\frac{3}{2}}(\eta) \cdot F_{2r+\frac{1}{2}}(\eta) \cdot (F_{r+1}(\eta))^{-2} \quad (1.18)$$

S použitím vztahu (1.3) a definice $E_H = U_H/b$, lze pro Hallovo napětí psát:

$$U_H = R_H \frac{IB_z}{d} \quad (1.19)$$

kde první člen na pravé straně je tzv. *Hallův koeficient*, který závisí na druhu nositelů náboje (pro elektrony záporný). Hallův koeficient je tedy teplotně závislý a obecně se do něj zavádí ještě strukturní faktor γ , nabývá pak tvaru:

$$R_H = \pm \frac{r_H \gamma}{qn} \quad (1.20)$$

přítom $r_H = 1,18$ pro rozptyl VNN na akustických fononech, $r_H = 1,93$ pro rozptyl VNN na ionizovaných příměsích pro nedegenerované polovodiče; $r_H = 1$ pro degenerované polovodiče. V případě bipolárního transportu (elektrony i díry) je nutné vztah (1.20) modifikovat:

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p - n\mu_n)^2} \quad (1.21)$$

kde p , resp. n je koncentrace děr, resp. elektronů, a μ_p , resp. μ_n značí děrovou, resp. elektronovou složku pohyblivosti.

Na základě vztahů (1.7) a (1.20) lze pro pohyblivost psát:

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (1.22)$$

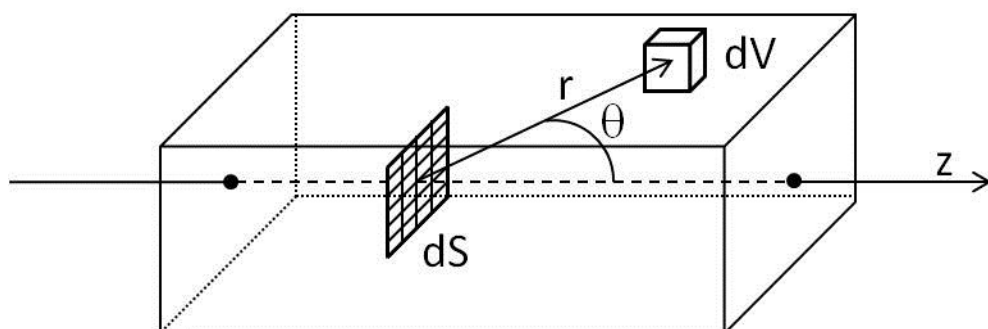
Měření Hallova jevu je tak významné pro určení koncentrace volných nositelů a ve spojení s elektrickou vodivostí pro určení pohyblivosti VNN.

1.4 Termoelektrické (a termo-magneto-galvanické) jevy

Známe tři základní termoelektrické jevy: (1) Seebeckův; (2) Peltierův a (3) Thomsonův. K tomu rozlišujeme i jevy termo-magneto-galvanické: (1) Nerstův; (2) Ettinghausenův a (3) Reghi-Leuducův. Seebeckův jev níže popisujeme podrobněji, jevů termomagnetických a termogalvanometrických se pouze dotýkáme coby jevů pro naši práci doplňkových či ilustračních pro jev pro nás podstatnější – Hallův jev (diskutovaný v kap. 1.3.2 výše).

1.4.1 Seebeckův jev

V této podkapitole se podíváme na přímé odvození Seebeckova jevu [87]. Mějme vzorek polovodiče n -typu elektrické vodivosti vyříznutý z kvádrů s teplotním gradientem ve směru osy z , podle obr. 1.13.



Obr. 1.13. K vysvětlení Seebeckova jevu. dS značí infinitezimální plochu, dV objem a z směr teplotního gradientu.

Uvažujme elektrony s energií E , které projdou nekonečně malou plochou dS , která je kolmá k ose z . Počet elektronů, které vykonají srážku v objemu dV je roven $n(E, z) \times \frac{dV}{\tau(E)}$, kde $n(E, z)$ je hustota elektronů o energii E při teplotě $T(z)$, τ je relaxační čas. Ze všech elektronů, které se v dV srazí, se pouze část bude pohybovat směrem k dS . Tuto část lze vyjádřit jako $\frac{dS|\cos\theta|}{4\pi r^2}$. Z těchto elektronů projdou dS pouze ty, které se nesrazily v čase $t = r/v$, kde v je rychlost elektronů o energii E . Tato část elektronů, jenž se nesrazily, je úměrná $\exp(-\frac{r}{v\tau})$. Počet elektronů, které se srazí v dV a projdou skrze dS je roven

$$\frac{n(E, z)|\cos\theta| \exp\left(-\frac{r}{v\tau}\right) dSdV}{4\pi r^2 \tau} \quad (1.23)$$

Celkové množství elektronů o energii E , které projde skrze dS v záporném směru osy z , získáme integrací rovnice (1.23) přes celý objem $z > 0$. Podobně lze získat tok elektronů v kladném směru osy z .

Pro hustotu elektronů můžeme dále psát:

$$n(E, z) = n(E, 0) + z \left[\frac{dn(E)}{dz} \right] \quad (1.24)$$

Pro čistý tok elektronů (proudovou hustotu) všech energií, který je dán rozdílem počtu elektronů ve směru a proti směru osy z , platí

$$J_e = - \int_0^\infty D(E) \left[\frac{dn(E)}{dz} \right] dE = - \frac{dT}{dz} \int_0^\infty \left[\frac{dn(E)}{dT} \right] D(E) dE \quad (1.25)$$

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

Pro změnu hustoty energie s teplotou lze podle [87] psát

$$\frac{dn(E)}{dT} = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} e^\eta E^{1/2} \left[\frac{E - E_f}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial E_f}{\partial T} \right] e^{-E/kT} \quad (1.26)$$

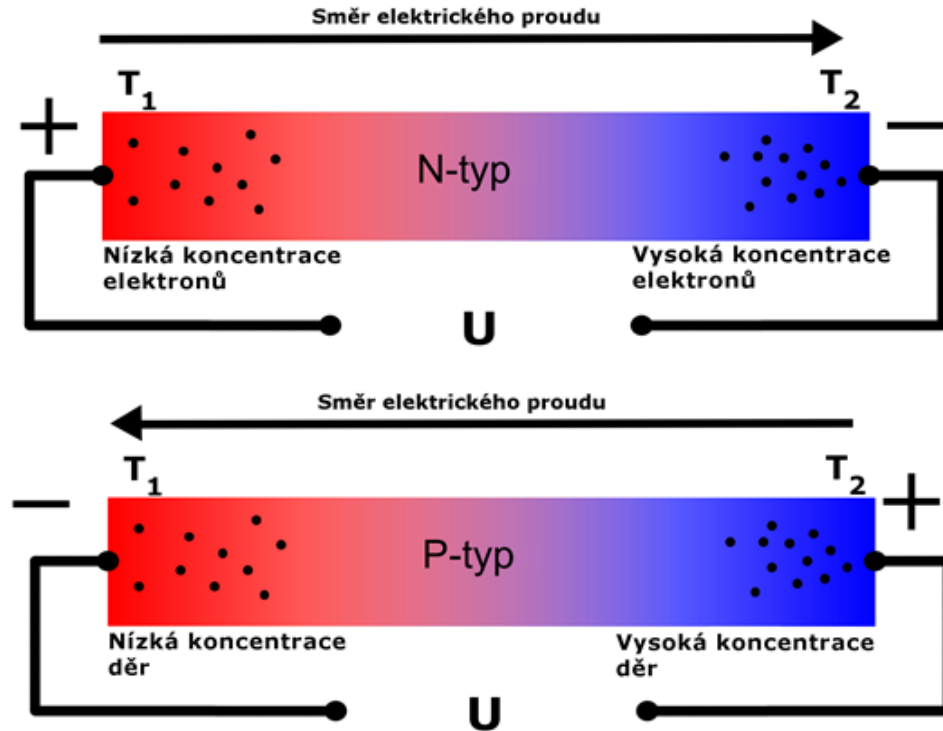
kde m^* je efektivní hmotnost η je redukovaná Fermiho mez ($E_f/k_B T$); změnu hustoty elektronů za dané energie reprezentují dva členy. První $(E - E_f)/k_B T^2$ tvoří příspěvek vznikající kvůli rozšiřování Fermiho distribuční funkce se zvyšující se teplotou. Druhý člen $(\partial E_f / \partial T) / kT$ je úměrný změně Fermiho energie s teplotou.

Za použití vztahů pro pohyblivost, proudovou hustotu a hustotu elektronů lze podle [87] pro hustotu proudu psát:

$$J = -eJ_e = \frac{dT}{dz} \frac{n\mu k_B}{e} \left[\delta - \eta + k_B^{-1} \left(\frac{\partial E_f}{\partial T} \right) \right] \quad (1.27)$$

kde μ je pohyblivost, $\delta = r + 5/2$, kde r je parametr charakterizující mechanismus rozptylu ($r = -1/2$ pro akustické fonony, $1/2$ pro optické fonony a $3/2$ pro ionizované příměsi), η je redukovaná Fermiho mez ($\eta = E_f/k_B T$), T termodynamická teplota a E_f pro typ n je energetický rozdíl mezi hranou vodivostního pásu a Fermiho hladinou.

Měříme-li Seebeckův koeficient, činíme tak na vzorku v otevřeném obvodu, kdy vzorkem teče nulový proud. Proud dán rovnicí (1.27) tak způsobí nahromadění elektronů na jedné straně vzorku (viz obr. 1.14). To vyvolá elektrické pole, jež způsobí tok proudu v opačném směru, než je ten dán rovnicí (1.27).



Obr. 1.14. K objasnění Seebeckova jevu. Elektricky nabitě částice se pohybují v teplotním gradientu, čímž dochází k hromadění náboje na chladnější straně – vzniká rozdíl potenciálů (napětí) mezi konci vzorku. Proud vyvolaný gradientem teploty se vyrovná s proudem v důsledku vznikajícího elektrického pole.

V rovnovážném stavu tak proud vyvolaný elektrickým polem vyrovná proud vyvolaný teplotním gradientem:

$$ne\mu E + J = 0 \quad (1.28)$$

Vnitřní elektrické pole je:

$$E = A \left(\frac{dT}{dz} \right) \quad (1.29)$$

kde

$$A = \left(-\frac{k_B}{e} \right) \left[\delta - \eta + k_B^{-1} \left(\frac{\partial E_f}{\partial T} \right) \right] \quad (1.30)$$

kde pro δ , η a E_f viz rov. (1.27).

Tepelnou elektromotorickou sílu pak získáme integrací elektrického potenciálu podél obvodu jako je ten na obr. 1.15. Potenciálový rozdíl mezi body 1 a 2 jednoho materiálu je

$$\int_1^2 d\varphi = - \int_1^2 E dz = - \int_{T_1}^{T_2} A dT \quad (1.31)$$

Tepelná elektromotorická síla pak je

$$\begin{aligned}
 V_{ab} &= - \int_1^2 d\varphi & (1.32) \\
 &= \int_{T_0}^{T_1} A_a dT + (\varphi_a - \varphi_b)_{T_1} \\
 &\quad + \int_{T_1}^{T_2} A_b dT + (\varphi_b - \varphi_a)_{T_2} + \int_{T_2}^{T_0} A_a dT
 \end{aligned}$$

Jelikož je elektrochemický potenciál spojitý přes spoj dvou materiálů, potenciálový spád mezi spoji je definován jako:

$$(\varphi_a - \varphi_b)_T = \left(\frac{1}{e}\right)[E_{fa}(T) - E_{fb}(T)] \quad (1.33)$$

kde E_{fa} a E_{fb} jsou Fermiho energie materiálů a a b . Na základě vztahu pro Seebeckův koeficient dvojice materiálů ($\alpha_{ab} = \frac{\partial U_{ab}}{\partial T}$, kde U_{ab} je Seebeckovo napětí – viz tab. 1.1) a vztahů (1.30)-(1.33) je Seebeckův koeficient obvodu dán jako:

$$\alpha_{ab} = \left(-\frac{k_B}{e}\right)(\delta_a - \eta_a - \delta_b + \eta_b) \quad (1.34)$$

Absolutní Seebeckův koeficient jednoho materiálu (α) je tak dán jako:

$$\alpha_a = -\left(\frac{k_B}{e}\right)(\delta - \eta) \quad (1.35a)$$

Seebeckův koeficient je tak funkcí redukované Fermiho meze a v případě parabolické závislosti energie na vlnovém vektoru ho lze vyjádřit ve vztahu k Fermiho integrálu rov. (1.9) podle [113] jako

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{(r+2)F_{r+1}(\eta)}{(r+1)F_r(\eta)} - \eta \right) \quad (1.35b)$$

přičemž r a η mají stejný význam jako v rov. (1.27), znaménko „+“ platí pro děrový, „-“ pro elektronový příspěvek elektrické vodivosti materiálu.

V extrinzickém polovodiči se tak Seebeckovo napětí vytváří kvůli faktu, že elektronová distribuční funkce se se zvyšováním teploty rozšiřuje. Ačkoli celková distribuce elektronů je v zásadě homogenní, v teplejší oblasti se nachází vyšší hustota vysoko energetických elektronů, chladnější oblast je bohatší na nízko energetické elektrony. Vysokoenergetické elektrony difundují směrem k chladnějšímu konci a nízko energetické k tomu teplejšímu. Rychlost difuze je ovšem funkcí energie elektronů. Tento proud tvoří napětí opačné polarity; celkový proud je tedy nulový. Toto napětí je Seebeckovo napětí. Pro ilustraci viz obr. 1.14.

Seebeckův koeficient je občas psán jako:

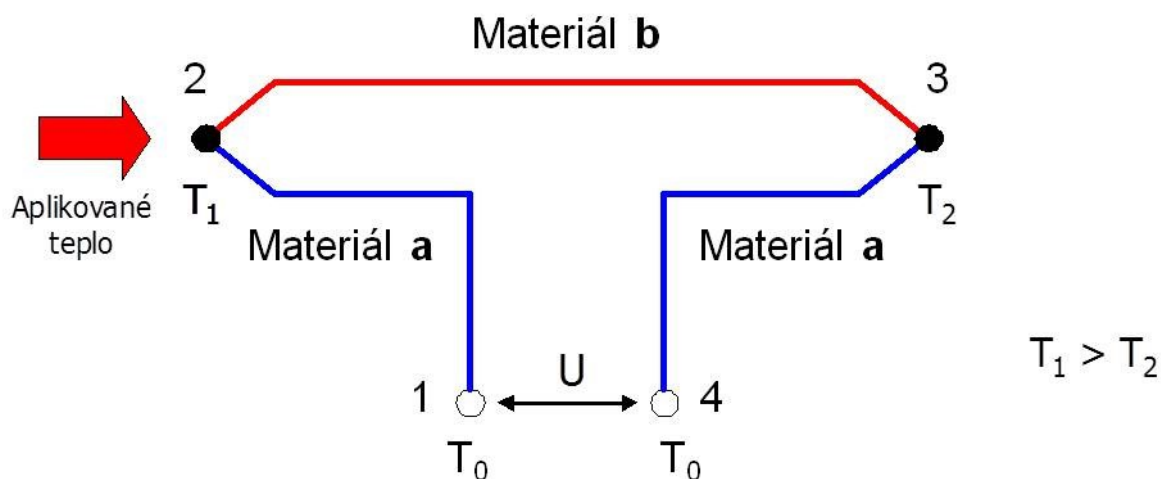
$$\alpha = \left(\frac{1}{e}\right) \left(\frac{dE_F}{dT}\right) \quad (1.36)$$

kde E_F je Fermiho energie měřena od nějaké referenční hladiny tak, že platí $E_F \equiv \mu$. Podíl $\frac{dE_F}{dT}$ vyjadřuje změnu elektrochemického potenciálu podél vzorku, kterým protéká nulový proud, s odpovídající změnou teploty podél vzorku; není totožný s výrazem $\frac{dE_f}{dT}$, který obecně vyjadřuje změnu Fermiho energie s teplotou.

V případě bipolárního transportu (elektrony i díry) je Seebeckův koeficient dán:

$$\alpha = \frac{\sigma_n \alpha_n + \sigma_p \alpha_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (1.37)$$

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



Obr. 1.15. Schéma Seebeckova obvodu sestávajícího ze dvou různých vodivých materiálů a a b , spoje těchto materiálů jsou udržovány na různých teplotách.

1.4.2 Peltierův a Thomsonův jev

Na základě obr. 1.15 můžeme kromě Seebeckova koeficientu α ($\alpha_{ab} = dU/dT$) definovat ještě Peltierův koeficient Π a Thomsonův koeficient τ . Pokud obvodem složeným ze dvou různých vodivých materiálů necháme protékat proud, můžeme na jednom spoji pozorovat vývin tepla, na druhém jeho pohlcování. Výměnu tepla na spojích lze popsat jako (tab. 1.1):

$$Q = \Pi_{ab}I \quad (1.38)$$

Pokud necháme protékat proud skrze termočlánek s teplotním gradientem, bude také docházet k vývinu (T_1) a pohlcování tepla (T_2), neboť α je teplotně závislý. Gradient tepelného toku je dán jako:

$$\frac{dQ}{ds} = \tau I \frac{dT}{ds} \quad (1.39)$$

kde s je prostorová souřadnice.

Oba koeficienty Π a τ mohou být získány z α (a naopak), který lze měřit. Takovéto vztahy nazýváme Kelvinovské [88]:

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{d\alpha_{ab}}{dT} \quad (1.40)$$

a

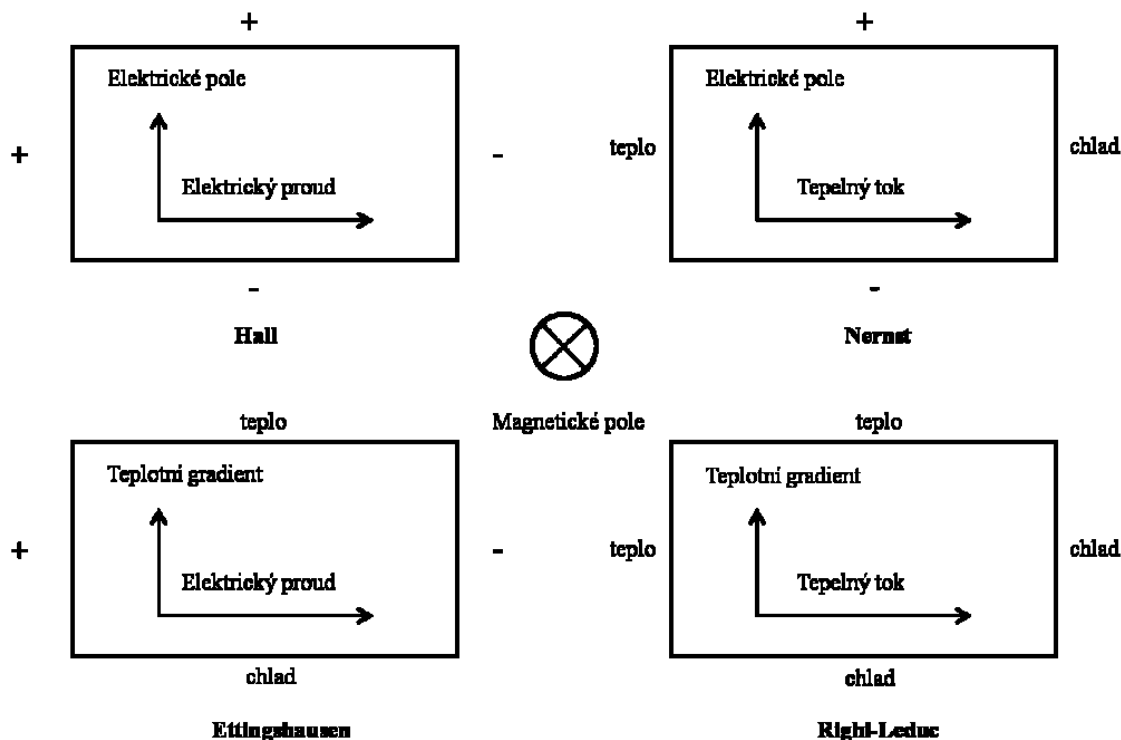
$$\Pi_{ab} = \alpha_{ab}T \quad (1.41)$$

Poslední rovnice tak poskytuje fundamentální vztah mezi termoelektrickým chlazením (Π) a generací elektrické energie (α).

Termoelektrické jevy tak pro svoji unikátnost nacházejí řadu praktických uplatnění. Jedná se zejména o automobilové chladničky, chladničky pro přenos krevní plasmy a sér, katodickou ochranu potrubí, termočlánky pro měření teploty či termoelektrické generátory, které napájí zejména vesmírné sondy, které se pohybují dále od slunce.

1.4.3 Termo-galvano-magnetické jevy

Přistoupíme-li k aplikaci magnetického pole na již zmíněné jevy, objeví se jevy nové. V případě izotropního vzorku, na který je aplikováno magnetické pole kolmo k teplotnímu gradientu či k elektrickému poli, jež byly ustaveny bez magnetického pole, můžeme tyto zjednodušené případy demonstrovat obrázkem 1.16. Transport v ose x je popsán tzv. termo-galvanometrickými koeficienty (viz tab. 1.4); nové efekty se objeví kolmo k ose x . Hallův jev zde souvisí pouze s elektrickým polem a je zde coby doplněk důležitý pro předchozí text – studium koncentrace a pohyblivosti volných nositelů proudu.



Obr. 1.16. Termogalvanometrické jevy. Koefficienty jsou kladné, pokud jsou jevy v souladu s uvedenými diagramy.

Tab. 1.4. Transportní koeficienty izotropního vodiče. (Upraveno z [88].)

Koeficient	Symbol	Definice	Podmínky
Elektrický odpor	ρ	$\frac{\varepsilon_x}{i_x}$	$i_y = i_z = 0, \nabla T = 0$
Tepelná vodivost	λ	$-w_x / \frac{dT}{dx}$	$i = 0, \frac{dT}{dy} = \frac{dT}{dz} = 0$
Seebeck	α	$\varepsilon_x / \frac{dT}{dx}$	$i = 0, \frac{dT}{dy} = \frac{dT}{dz} = 0$
Peltier	Π	$\frac{w_x}{i_x}$	$i_y = i_z = 0, \nabla T = 0$
Hall	R_H	$\frac{\varepsilon_y}{i_x B_z}$	$i_y = i_z = 0, \nabla T = 0$
Nernst	N	$\frac{\varepsilon_y}{B_z} / \frac{dT}{dx}$	$i = 0, \frac{dT}{dy} = \frac{dT}{dz} = 0$
Ettingshausen	P	$\frac{1}{i_x B_z} \frac{dT}{dy}$	$i_y = i_z = 0, \frac{dT}{dx} = \frac{dT}{dz} = 0$
Righi-Leduc	S	$\frac{1}{B_z} \frac{dT}{dy} / \frac{dT}{dx}$	$i = 0, \frac{dT}{dz} = 0$

kde i je elektrický proud na jednotkovou plochu; w je tepelný tok na jednotkovou plochu; T je teplota; ε je intenzita elektrického pole; B je magnetická indukce; jeli B nenulová, leží ve směru z .

1.4.4 Účinnost termoelektrického zařízení

V případě použití zařízení jako termoelektrického generátoru (viz obr. 1.15), ve kterém v ideálním případě nedochází k tepelným ztrátám, je účinnost definována jako poměr dodané (vytvořené) elektrické energie k teplu absorbovanému na zahříváním spoji [14]:

$$\phi = \frac{\text{dodaná elektrická energie}}{\text{absorbovaná tepelná energie}} \quad (1.42)$$

Maximální účinnost nabývá tvaru

$$\phi_{max} = \eta_c \gamma \quad (1.43)$$

kde

$$\eta_c = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (1.44)$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{1 + Z_{AVE} \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{AVE} \bar{T}} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (1.45)$$

a průměrná teplota, kde T_H je teplota teplého spoje (*hot*), T_C je teplota chladného spoje (*cold*)

$$\bar{T} = \frac{T_H + T_C}{2} \quad (1.46)$$

a průměrný parametr termoelektrické účinnosti (*average*) článku

$$Z_{AVE} = \frac{\alpha_{ab}^2}{\frac{\lambda'}{\sigma}} \quad (1.47)$$

Maximální účinnost je tak produktem Carnotovy účinnosti η_c , která je očividně méně jak jednotková, a γ , jež zahrnuje parametry materiálů.

Jsou-li geometrie a a b vyrovnané, aby minimalizovaly absorpci tepla, pak je

$$Z_{AVE} = \frac{\alpha_{ab}^2}{\left[\left(\frac{\lambda_a}{\sigma_a} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\lambda_b}{\sigma_b} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad (1.48)$$

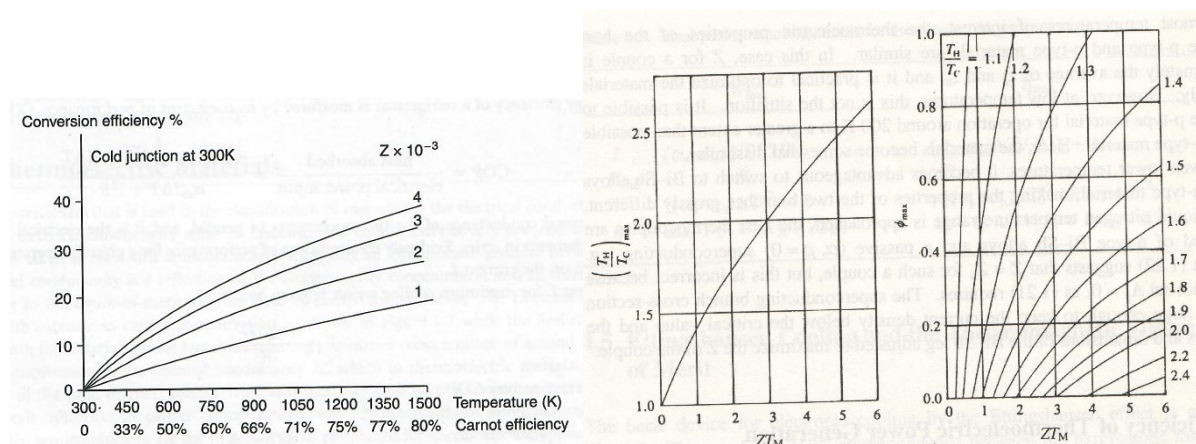
V praxi je žádoucí, aby měla obě ramena spoje podobné materiálové parametry. V tom případě můžeme vyjádřit parametr termoelektrické účinnosti:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (1.49)$$

kde $\sigma \alpha^2$ je znám jako tzv. *výkonový faktor*. Vynásobením absolutní teplotou T pak dostáváme tzv. *ZT*-parametr, který je bezrozměrný:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T \quad (1.50)$$

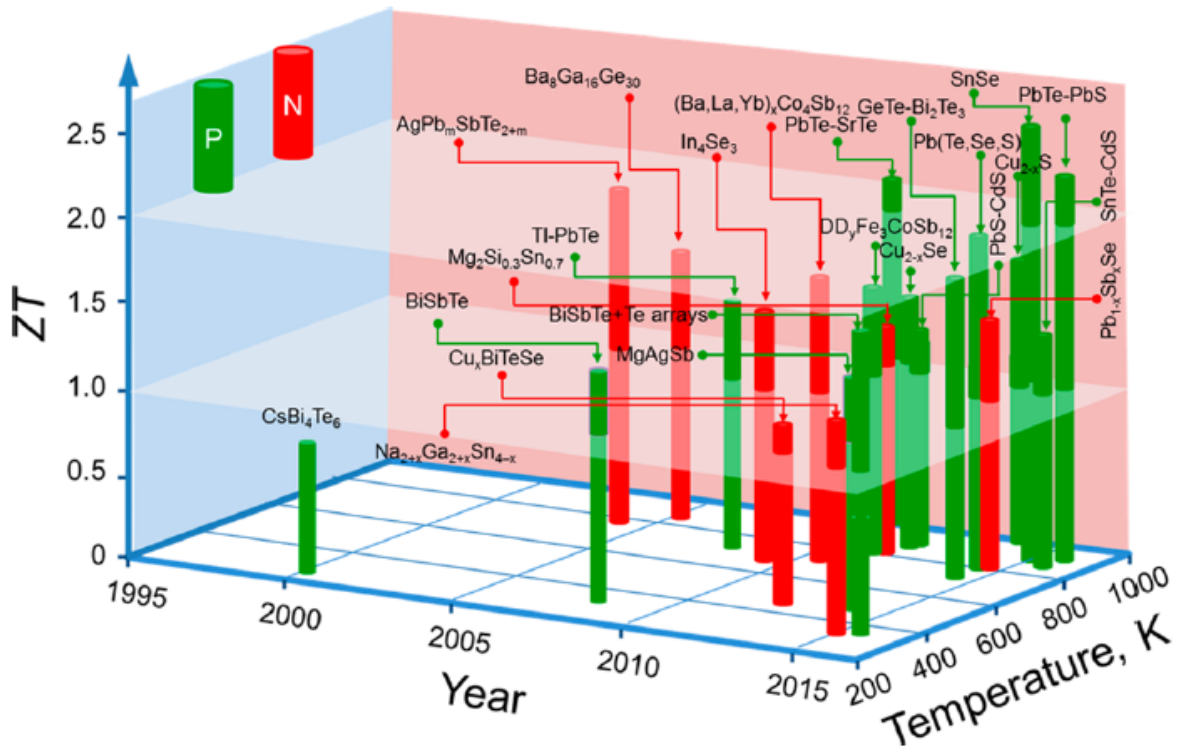
Konverzní účinnost jako funkce rozdílu pracovních teplot pro několik hodnot TE účinnosti je zobrazena na obr. 1.17 a). Jak je vidět, zvyšování rozdílu teplot koresponduje se zvýšením konverzní účinnosti, neboť získáváme více tepla, což je určeno Carnotovou účinností – vyšší rozdíly teplot jsou tedy žádoucí. Obr. 1.17 b) a c) zobrazují křivky pro různé hodnoty parametru ZT a poměrů T_H/T_C .



Obr. 1.17. a) Konverzní účinnost jako funkce teploty a parametru TE účinnosti Z (převzato z [14]); b) maximální poměr teploty teplého spoje k studenému jako funkce parametru TE účinnosti ZT ; c) maximální výkonový koeficient jako funkce parametru TE účinnosti ZT pro různé poměry teplot teplého k studenému spoji (převzato z [88]).

Přehled Z a ZT -parametru a jejich historický vývoj shrnuje obr. 1.18. Maximální ZT -parametr komerčních materiálů se přitom pohybuje kolem hodnoty 0,8. Významné místo zaujímají právě polovodiče tetradymitového typu, pracující v oblasti pokojových teplot (300 K).

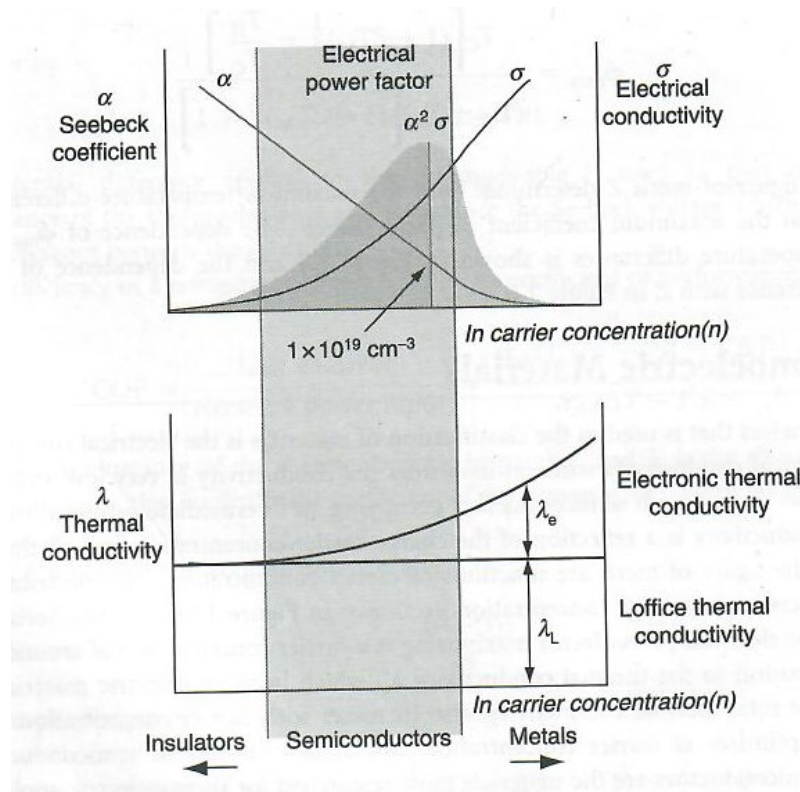
Na základě rovnic (1.49) a (1.50) je zřejmé, že ve výzkumu hledáme materiály s co nejvyšší elektrickou vodivostí σ (minimalizace Jouleova tepla) a Seebeckovým koeficientem α (produkce dostatečného napětí článkem), a s co nejnižší tepelnou vodivostí λ (minimalizace tepelných ztrát). Parametry σ , α a λ jsou však vzájemně provázány. Všechny jsou funkcí koncentrace nositelů náboje. Např. se zvyšující se koncentrací nositelů sice stoupá elektrická vodivost, ale Seebeckův koeficient naopak klesá. Se zvyšující se koncentrací nositelů také roste elektronická složka tepelné vodivosti. Dobré TE materiály tak musí mít optimální koncentraci nositelů náboje (viz obr. 1.19).



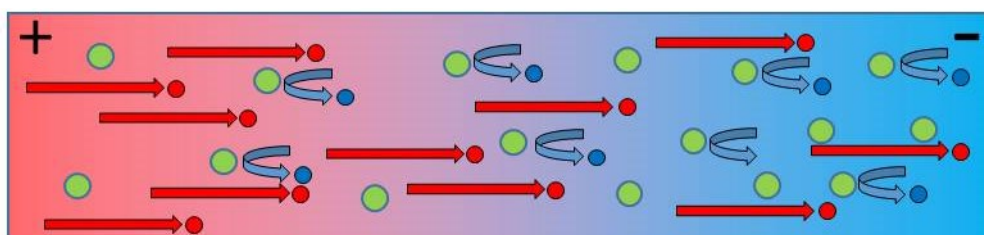
Obr. 1.18. Moderní termoelektrické materiály: ZT -parametr jako funkce teploty a roku ilustrující důležité mezníky. Zelené sloupce představují materiály p -typu, červené pak n -typu elektrické vodivosti. (Převzato z [89].)

V tzv. výkonovém faktoru $\sigma\alpha^2$ jsou tedy σ a α spolu svázány skrze pásovou strukturu. Pro příklad uvádíme, že v systému Bi-Sb-Te existují dopanty s mimořádnou energetickou závislostí hustoty stavů (*Density of States* – DOS), jež vede k vysokému výkonovému faktoru, např. PbTe dopovaný Tl [90], Bi₂Te₃ dopovaný Sn [91-93] a (Bi_{0,5}Sb_{0,5})₂Te₃ dopovaný Ga [94]. Dalším způsobem, jak lze zvyšovat výkonový faktor, je zavedení mimořádného rozptylu volných nositelů náboje. Taková představa může být odvozena ze srovnání hodnot Seebeckova koeficientu α při rozptylu volných nositelů náboje na akustických fononech a ionizovaných příměsích. Uvedený druhý proces vede k mnohem většímu α než ten první při daných Fermiho hladinách. Je tomu tak proto, že rozptyl volných nositelů náboje na akustických fononech vykazuje mnohem menší energetickou závislost než rozptyl na ionizovaných příměsích. Jinak řečeno, volné nositele s vyšší energií (horké) jsou ionizovanými příměslemi méně rozptylovány než volní nositelé s menší energií. To vede k většímu Seebeckovu koeficientu α , než v případě rozptylu volných nositelů náboje na akustických fononech. Rozptyl na ionizovaných příměsích nicméně stěží přežívá pokojovou teplotu kvůli zvyšujícímu se počtu fononů se zvyšující se teplotou. Cílem je tak zavést dodatečná rozptylová centra (eventuálně nabitá), aby umožnila vysoce energeticky závislý rozptyl volných nositelů náboje za vyšších teplot –

tj. energetické filtrování elektronů. Nanočástice jsou jeden z možných kandidátů [80, 81] (viz obr. 1.20).



Obr. 1.19. Schématická závislost elektrické vodivosti σ , Seebeckova koeficientu α , výkonového faktoru $\sigma\alpha^2$ a tepelné vodivosti λ na koncentraci volných nositelů náboje n . (Převzato z [14].)



Obr. 1.20. Obecné schéma energetického filtrování elektronů na defektech.

1.5 Interakce vedoucí k magnetickým uspořádáním

V této kapitole si probereme různé druhy magnetických interakcí, jenž mohou být důležité k tomu, aby magnetické momenty mohly spolu v pevných látkách „komunikovat“ a potenciálně tvořili uspořádání na dlouhou vzdálenost. Jedná se o magnetickou dipolární interakci a o různé druhy výměnných interakcí, zejména těch nepřímých: supervýměna, podvojná výměna, RKKY, anizotropní výměna. [95] Na závěr připojujeme GKA pravidla [96], jež budou mj. diskutována v experimentální části.

1.5.1 Interakce magnetických dipólů

První interakcí, která může hrát roli v uspořádání magnetických materiálů, je přímá interakce magnetických dipólů. Energie dvou magnetických dipólů μ_1 a μ_2 oddělených r je rovna:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) \right] \quad (1.51)$$

z čehož vyplývá, že pro většinu materiálů je příliš slabou, nebo k uspořádání dochází při velmi nízkých (héliových) teplotách, kde ovšem může hrát důležitou roli.

1.5.2 Výměnné interakce

Výměnné interakce tvoří jádro magnetického uspořádání na dlouhou vzdálenost. Jedná se v podstatě o elektrostatické interakce, vyvstávající z faktu, že náboje stejného znaménka stojí energii, pokud jsou blízko sebe, zatímco spoří energii, když jsou od sebe vzdáleny. Uvažujme jednoduchý model se dvěma elektrony s prostorovými souřadnicemi \vec{r}_1 a \vec{r}_2 . Dvojice spinů pak může být reprezentována operátorem (efektivním Hamiltoniánem) [95]:

$$\hat{\mathcal{H}}^{spin} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.52)$$

kde J konstanta výměny (výměnný integrál) definovaný jako:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{\mathcal{H}}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (1.53)$$

kde E_S je energie singletu a E_T je energie tripletu. Pokud je $J > 0$, $E_S > E_T$ a tripletový stav je upřednostněný ($S = 1$). Naopak $J < 0$, $E_S < E_T$ a singletový stav je upřednostněný ($S = 0$). Za

předpokladu, že rov. (1.52) lze použít na všechny sousední atomy, nabývá pro interakci více elektronů Hamiltonian *Heisenbergova modelu* tvaru:

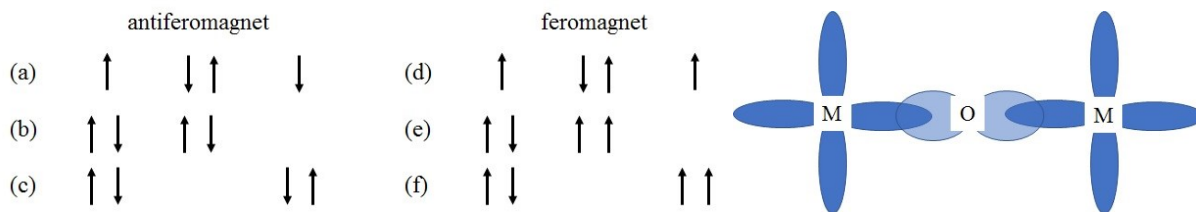
$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.54)$$

1.5.3 Přímá výměna

Jako přímou interakci označujeme tu, která k realizaci nepotřebuje žádného prostředníka. I když by se na první pohled mohlo zdát, že tento způsob interakce je jednoduchý, a tudíž běžný, opak je pravdou. U materiálů totiž velmi často nedochází k přímému překryvu orbitalů sousedních magnetických atomů. Např. u vzácných zemin jsou 4f elektrony silně lokalizovány u jádra a mají tak velmi malou pravděpodobnost většího dosahu překryvu, než je desetina meziatomové vzdálenosti. V tomto případě je tedy přímá výměna velmi nepravděpodobná. I v případě přechodných kovů jako je Fe, Co a Ni, kde jsou 3d orbitály lokalizovány dále od jádra, je velmi obtížné vysvětlit pozorované magnetické vlastnosti přímou výměnou. Ve většině materiálů tak musíme uvažovat jiný typ interakce – výměnnou interakci *nepřímou*.

1.5.4 Supervýměna (*superexchange*)

Jelikož je přímá výměnná interakce běžně krátkého dosahu, je výměnná interakce dalekého dosahu něčím více (*super*). Supervýměna může být definována jako nepřímá výměnná interakce mezi magnetickými ionty, které spolu přímo nesousedí, za předpokladu, že mezi těmito ionty je nemagnetický iont coby prostředník. Vzniká, neboť je zde úspora kinetické energie zpravidla pro antiferomagnetické spřažení. Preferuje ji mnoho oxidů a fluoridů přechodných kovů a vzácných zemin. Na obr. 1.21 vidíme dva ionty např. přechodných kovů oddělené iontem kyslíku. Pro jednoduchost budeme uvažovat, že magnetický moment na iontu přechodného kovu je dán jedním nepárovým elektronem. Pokud je systém dokonale iontový, každý iont kovu bude mít jeden nepárový elektron v *d* orbitalu a kyslík bude mít dva *p* elektrony v nejvyšší slupce. Obrázek demonstruje, že antiferomagnetické spřažení snižuje energii systému tím, že umožňuje těmto elektronům, aby se staly delokalizovanými – snižuje tak jejich kinetickou energii.

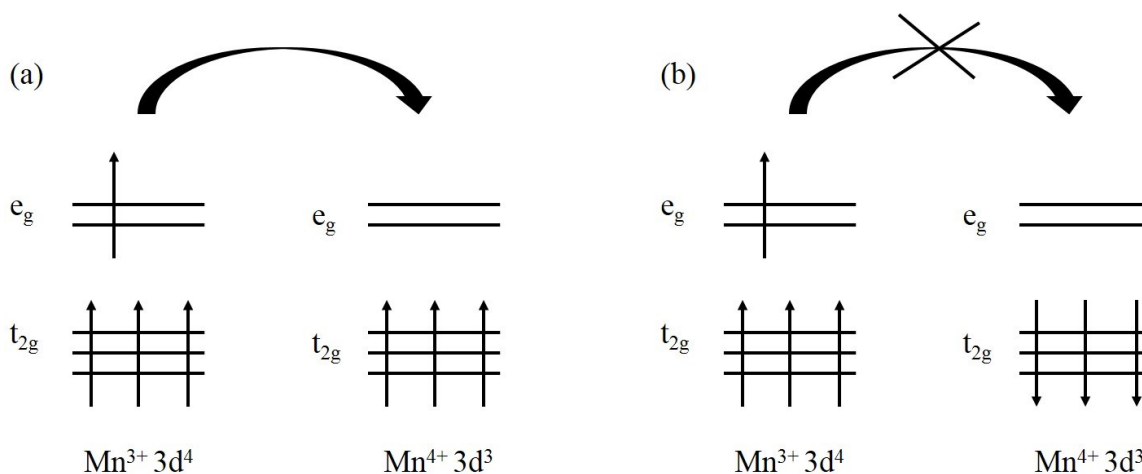


Obr. 1.21. Supervýměna v magnetickém oxidu. Šipky znázorňují spiny čtyř elektronů a způsob, jakým jsou umístěny atomy přechodného kovu (M) a kyslíku (O). (a) a (d) jsou základní stavy, (b)-(c) a (e)-(f) jsou stavy excitované. Feromagnetismus je zakázán vylučovacím principem – stojí více energie.

Supervýměna je silně závislá na úhlu vazby M-O-M. Za určitých okolností může být i feromagnetická. Jde ovšem o méně častý jev.

1.5.5 Podvojná výměna (*double exchange*)

Podvojná výměna je zpravidla feromagnetickou výměnnou interakcí, která vzniká v některých oxidech, kde magnetické ionty vykazují různou valenci. Příkladem může být $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, kde $x = 0.175$. Na obr. 1.22 e_g elektron může přeskočit z Mn^{3+} na sousední pozici Mn^{4+} pouze, pokud zde existuje díra stejného spinu. Přitom se musí vzít do úvahy též spinové uspořádání na hladině t_{2g} – k přeskoku dojde pouze, pokud jsou všechny spiny uspořádány v jednom směru. Pro feromagnetické uspořádání je tak vyžadováno vysokospinové uspořádání obou iontů. Jelikož proces přeskoků umožňuje úsporu kinetické energie je feromagnetické uspořádání energeticky výhodné. Feromagnetické uspořádání také zpravidla umožňuje e_g elektronům cestovat skrze krystal a materiál se stává vodivým. Podvojná výměna je tak v podstatě feromagnetickou supervýměnou v rozlehlém systému.



Obr. 1.22. Mechanismus podvojně výměny.

1.5.6 Anizotropní výměnná interakce

Podobně jako hraje roli prostředníka kyslíkový atom v supervýměně, je možné, že spin-orbitální interakce hraje roli podobnou. Excitovaný stav zde není spojen s kyslíkem, nýbrž je tvořen spin-orbitální interakcí v jednom z magnetických iontů. Existuje zde pak výměnná interakce mezi excitovaným stavem jednoho iontu a základním stavem druhého iontu. To se nazývá anizotropní výměnnou interakcí nebo také interakcí *Dzyaloshinsky-Moriya*. Hamiltonián mezi dvěma spiny \vec{S}_1 a \vec{S}_2 nabývá tvaru:

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \vec{D} \cdot \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \quad (1.55)$$

kde vektor \vec{D} leží paralelně nebo kolmo ke spojnici dvou spinů. Často ústí k pootočení spinů o malý úhel. Obvykle se vyskytuje v antiferomagnetech s malou feromagnetickou složkou – známý jako *slabý feromagnetismus*.

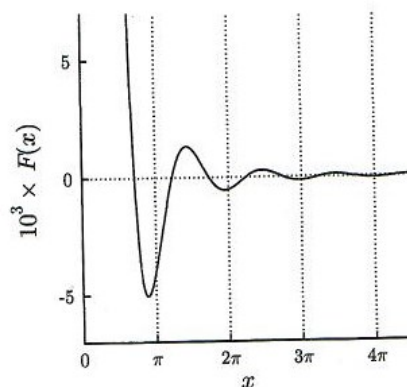
1.5.7 RKKY interakce

RKKY je druh nepřímé výměnné interakce v kovech a polovodičích. Tato interakce mezi magnetickými ionty je zprostředkována vodivostními elektrony. Lokalizovaný magnetický moment spinově polarizuje vodivostní elektrony a tato polarizace spáruje sousední magnetické momenty ve vzdálenosti r . Interakce je tak nepřímou, neboť neexistuje přímé spárování mezi magnetickými momenty. RKKY interakce (nebo též *itinerantní výměna*) je nazvána podle prvních písmen příjmení svých objevitelů: Ruderman, Kittel, Kasuya a Yosida. Párování závisí na r a výměnné interakci $J_{RKKY}(r)$:

$$J_{RKKY}(r) \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (1.56)$$

kde k_F je poloměr Fermiho koule ($r \gg k_F^{-1}$). Interakce je dalekého dosahu a má oscilační závislost na vzdálenosti mezi magnetickými momenty – v závislosti na vzdálenosti může jít o feromagnet nebo antiferomagnet. Spřažení osciluje s vlnovou délkou π/k_F (kvůli dispersi susceptibility elektronového plynu χ) podle funkce (obr. 1.23):

$$F(x) = \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (1.57)$$

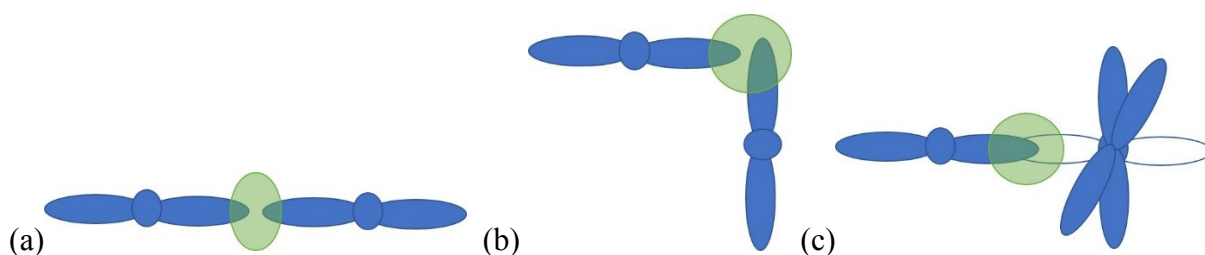


Obr. 1.23. Oscilační funkce (rov. 48) popisující prostorovou magnetizaci při RKKY interakci. (Převzato z [95].)

1.5.8 GKA pravidla

K výměnným interakcím patří i tzv. GKA pravidla. Jsou pojmenována podle počátečních písmen svých objevitelů, Goodenough, Kanamori a Anderson. Lze zformulovat tři základní pravidla (viz obr. 1.24) [96]:

1. Výměnná interakce mezi dvěma zpola zaplněnými orbitaly je silná a antiferomagnetická
2. Pokud úhel mezi orbitaly je 90° , výměnná interakce je slabá a feromagnetická
3. Výměnná interakce mezi zpola zaplněným a prázdným orbitalem je slabá a feromagnetická



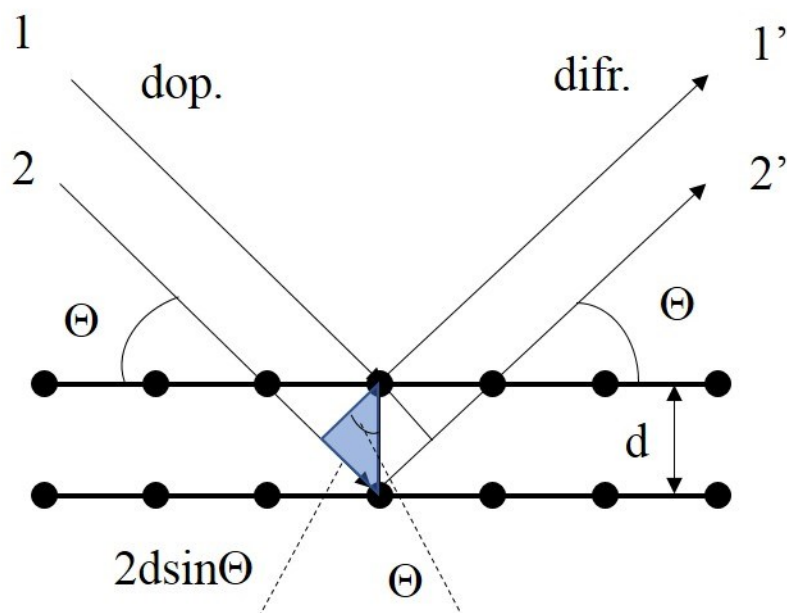
Obr. 1.24. GKA interakce: a) mezi dvěma zaplněnými orbitaly; b) orbitaly svírajícími úhel 90° c) orbitalem zpola zaplněným a prázdným.

1.6 Identifikace struktury a složení

V této kapitole pojednáme o technikách či metodách sloužících k identifikaci struktury a kvalitativní i kvantitativní analýze daného materiálu. Půjde o rentgenovou difrakční analýzu, skenovací elektronovou mikroskopii vybavenou energiově disperzním analyzátozem (SEM EDS), rentgenovou fluorescenci (XRF) a mikroskopii atomárních sil (AFM).

1.6.1 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakční analýza se používá k identifikaci struktury a ke stanovení mřížkových parametrů. Je založena na difrakci rentgenova záření na mřížce krystalických látek.



Obr. 1.25. K odvození Braggovy rovnice.

Principiálně jde v případě difrakce o odraz na soustavě rovnoběžných atomových rovin v krystalu. K interferenci dochází, pokud dopadají dva rovnoběžné paprsky na soubor krystalických rovin pod úhlem Θ , který je současně úhlem odrazu paprsků. Jestliže je dráhový rozdíl obou paprsků d roven celistvému násobku vlnové délky λ použitého rentgenova záření, dojde k zesílení intenzity záření. Pro konstruktivní interferenci difraktovaného paprsku tak musí být splněna Braggova podmínka (viz obr. 1. 25):

$$\Delta = n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (1.58)$$

kde λ je vlnová délka použitého záření a d je mezirovinná vzdálenost (vzdálenost dvou sousedních difraktujících rovin). Hodnoty d souvisí s parametry elementární buňky prostřednic-

tvím vztahů, které lze odvodit na základě geometrických úvah. Pro hexagonální mřížku, ve které lze indexovat i tetradymitovou strukturu, platí:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (1.59)$$

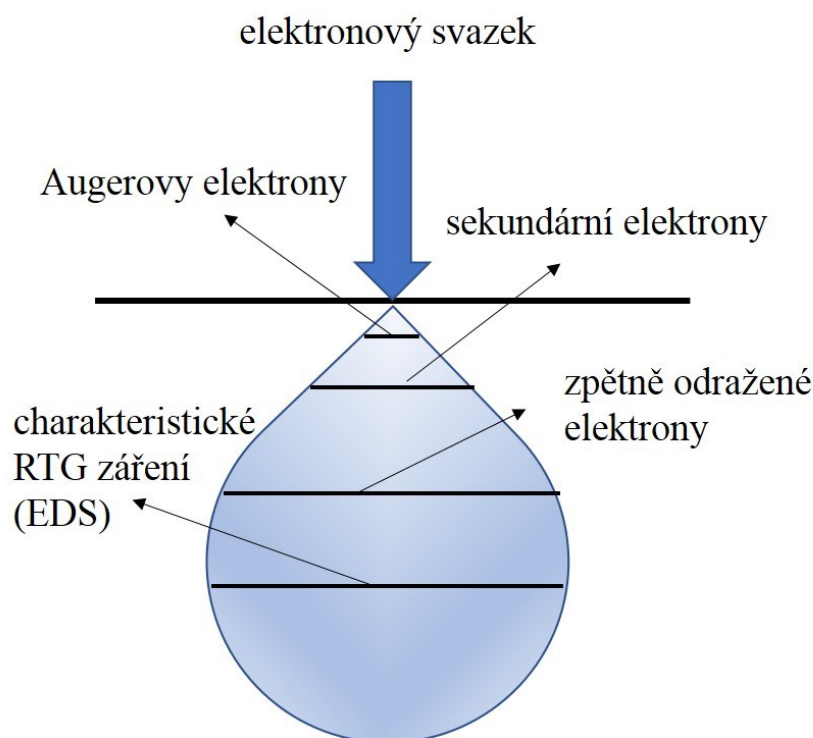
kde a , c jsou mřížkové parametry, (h, k, l) jsou Millerovy indexy, což jsou převrácené hodnoty relativních úseků na osách, které vytíná daná rovina. Analýzou naměřeného difraktogramu, tj. závislosti intenzity záření dopadajícího na detektor na úhlu θ , za použití vztahů (1.58) a (1.59) lze stanovit mřížkové parametry a a c . Pro objem elementární buňky v hexagonální soustavě platí:

$$V = a^2c\sqrt{3/4} \quad (1.60)$$

1.6.2 Řádkovací elektronová mikroskopie (s EDS analýzou)

Řádkovací elektronová mikroskopie (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) je technika umožňující jemné studium preparátu, který vyžaduje minimální přípravu. Rozlišovací schopnost se přitom pohybuje až v desetinách nanometru. Elektronový svazek je ve vakuu fokusován elektrostatickými a elektromagnetickými čočkami. Kontrast obrazu je podmíněn pružnými a nepružnými srážkami elektronů s hmotou, kdy na tvorbě obrazu se podílejí ty nepružné. Nejdůležitější produkty interakce jsou zobrazeny na obr. 1.26. Sekundární elektrony přitom zobrazují zejména topografii povrchu vzorku, zpětně odražené elektrony mohou určit prvkové rozložení na základě elementárního kontrastu.

Doplněním SEM o energiově-disperzní analyzátor (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – EDS) lze pak určit kvantitativní i kvalitativní složení prvků v ozářeném elementu vzorku. To je dáno faktem, že charakteristické záření je určeno atomovými čísly prvků a intenzita signálu závisí zejména na koncentraci prvku.



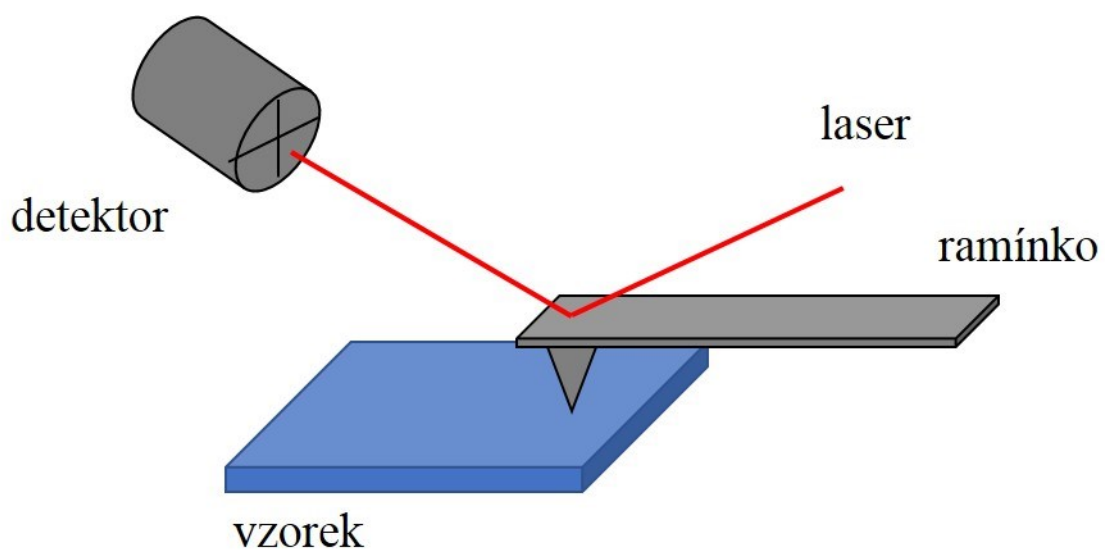
Obr. 1.26. Interakce elektronů se vzorkem.

1.6.3 Rentgenová fluorescence

Rentgenová fluorescence (*X-ray fluorescence* – XRF) je nejrozšířenější metodou atomové spektroskopie v oblasti subvalenčních elektronů. Podobně jako EDX využívá charakteristické záření emitované jednotlivými prvky (ke kvalitativní i kvantitativní analýze) pevných látek. Primárním zdrojem je tu ovšem rentgenové záření. Analýzu spektra rentgenového záření lze provést na základě difrakce vlnění na analyzátorovém krystalu (vlnově-dispersní systémy) nebo rozkladem spektra podle energie polovodičovým detektorem (energiově-dispersní systémy).

1.6.4 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (*Atomic Force Microscopy* – AFM) je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Funguje na základě přitažlivých sil, které se projeví při přiblížení velmi ostrého hrotu k povrchu vzorku. Tyto síly způsobí ohnutí nosníku, na němž je upevněn hrot (viz obr. 1.27). AFM může pracovat v dotykovém, bezdotykovém či poklepovém režimu. Na interakci se přitom podílí několik svrchních vrstev atomů hrotu i vzorku. Výsledný signál je tak dán součtem všech signálů. Hrot přitom snímá atomární sílu, ramínko zprostředkovává informaci o síle.



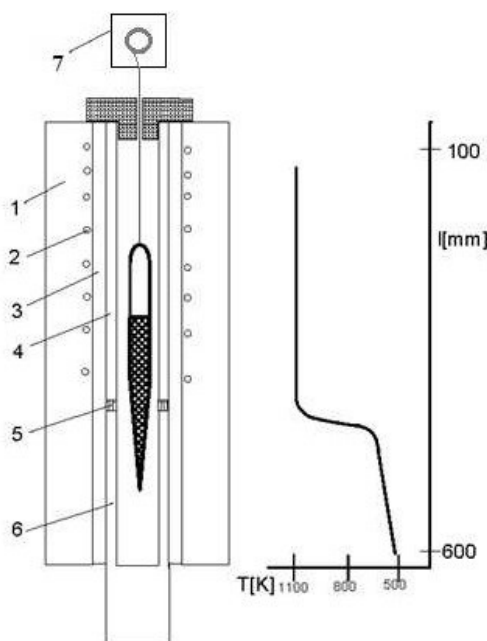
Obr. 1.27. K vysvětlení principu AFM.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Příprava vzorků

Vzorky byly připravovány v křemenných ampulích, které byly před použitím vymyty zředěnou kyselinou dusičnou (1:3, >1 den) a destilovanou vodou a vyžháný na plynovém kahanu. Do ampulí byly naváženy prvky polovodičové čistoty (5N) Bi a Se s přesností 0,0002 g. Pro dopování byly použity prekurzory Cr_2Se_3 a MoSe_2 . Cr_2Se_3 byl předsyntetizován při teplotě 1300 K po dobu 7 dnů v křemenné ampuli, MoSe_2 byl zakoupen. Všechny výchozí materiály jsou od Sigma-Aldrich. Ampule byly evakuovány na zbytkový tlak $p < 2 \cdot 10^{-3}$ Pa a zataveny. Syntéza a růst monokrystalů byly prováděny dvěma způsoby:

- 1) V horizontální elektrické odporové peci s náběhem 0,3 K/min na teplotu 1043 K a následnou temperací 14 dní při teplotě 823 K s rychlostí sestupu 0,1 K/min na tuto teplotu. Nakonec byly ampule zakaleny na vzduchu na pokojovou teplotu. – Metoda řízeného chladnutí taveniny (*Free Melt Crystallization* – FMC).
- 2) Ve vertikální odporové peci tažením teplotním gradientem 80 °C/cm z teploty 1183 K rychlostí 2,1 mm/hodinu, v konické křemenné ampulí, viz obr. 2.1. – Bridgmanova metoda (*Bridgman method* – BM).



Obr. 2.1. Schéma pece pro pěstování monokrystalů Bridgmanovou metodou: 1. tepelná izolace, 2. topné vyunutí, 3. keramická trubka, 4. trubka z nerez. oceli, 5. azbestový kroužek, 6. chladičí měděný blok, 7. hodinový strojek.

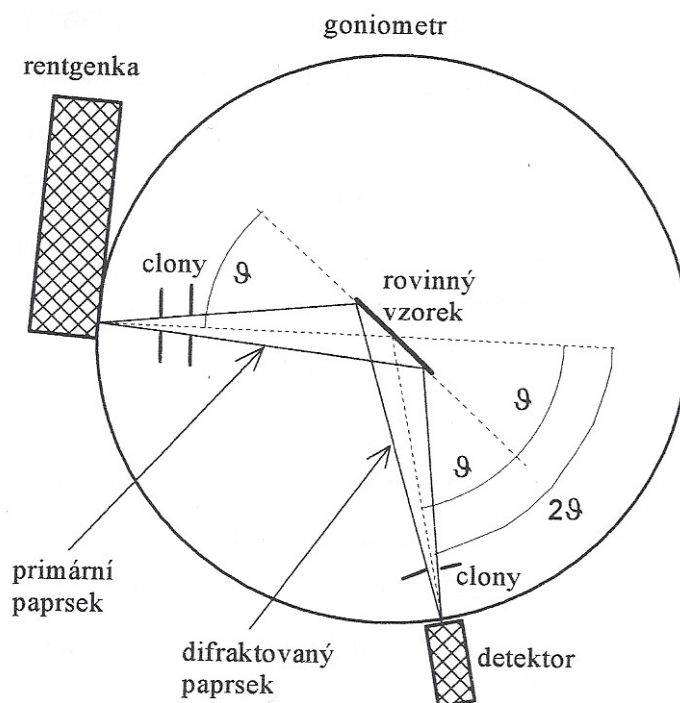
Metoda řízeného chlazení taveniny (FMC) byla pro nás hlavní metodou získání monokrystalů, neboť umožňuje inkorporovat vyšší koncentrace dopantu za předpokladu jeho homogenní distribuce. Bridgmanova metoda (BT) oproti tomu je ve své podstatě zonální rafinace, vykazuje tak nehomogenní distribuci dopantu ve směru růstu krystalu. Krystaly připravené Bridgmanovou metodou jsme použili, abychom lépe porozuměli chování dopantu během růstu krystalu. Podstatnou roli zde hraje rozdělovací koeficient *liquidus-solidus* dopantu v Bi_2Se_3 . Většinou je rozpustnost TM vyšší v kapalně fázi, jako tomu je i v našem případě. Vyšší obsah TM tak má čelo krystalu než jeho špice.

Metodou FMC byly získány monokrystaly o rozměrech 10-20 mm délky, 3-6 mm šířky a 3 mm tloušťky, ze kterých byly vyřezány vzorky o rozměrech $10-15 \times 3 \times (0,1-0,2) \text{ mm}^3$ pro měření fyzikálních vlastností. BT poskytuje krystaly větší jak 50 mm délky, 8 mm šířky a 5 mm tloušťky.

2.2 Metody identifikace struktury a složení

2.2.1 Prášková RTG analýza

Difraktogramy ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) byly zaznamenávány na práškových vzorcích za použití difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Německo) s Bragg-Brentanovým Θ - Θ goniometrem (poloměr 217,5 mm) vybaveným Ni-beta filtrem a LynxEye detektorem (viz obr. 2.2). Snímkování bylo provedeno za pokojové teploty v rozmezí od 10 do 90° (2Θ) s krokem 0.01° a časem 1 s na jeden krok. Mřížkové parametry byly upraveny za použití Le Bailovy metody implementované v programu FullProf.



Obr. 2.2. Schéma goniometru dle Bragg-Brentana. (Převzato z [97].)

2.2.2 RTG difrakce s vysokým rozlišením

Za účelem vizualizace náhodně potočených mosaikových bloků byla na monokrystalických vzorcích prováděna rentgenostrukturní difrakce s vysokým rozlišením (HR XRD), a to na difraktometru RIGAKU vybaveném zatavenou $\text{CuK}\alpha$ trubicí, primární parabolickou multivrstevnatou optikou, $2x220\text{Ge}$ monokrystalickým monochromátorem, $3x220\text{Ge}$ analyzátozem a proporcionálním bodovým detektorem. Za použití sestavy s vysokým rozlišením bylo

možné měřit distribuci difraktované intenzity v recipročném prostoru s rozlišením méně než 10^{-4} \AA^{-1} .

2.2.3 RTG fluorescenční analýza

Ke zjištění aktuální koncentrace dopantu a makroskopických nehomogenit bylo použito rentgenové fluorescenční analýzy (XRF). Mapování bylo provedeno μ -XRF spektrometrem M4 TORNADO (Bruker), Rh-50keV, vybaveném polykapilární rentgenovou optikou.

2.2.4 Analýza SEM/EDS

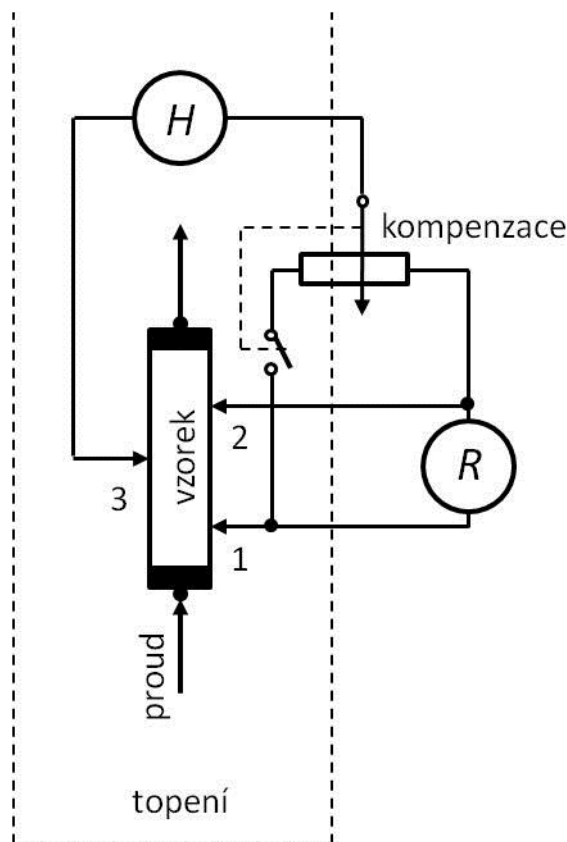
K odhalení mikroskopické homogenity bylo použito energiově-disperzní RTG mikroanalýzy (EDS) jako součásti výbavy skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) LYRA 3 (Tescan) – EDS analyzátor Aztec X-Max 20 (Oxford Instruments).

2.2.5 Mikroskopie atomárních sil

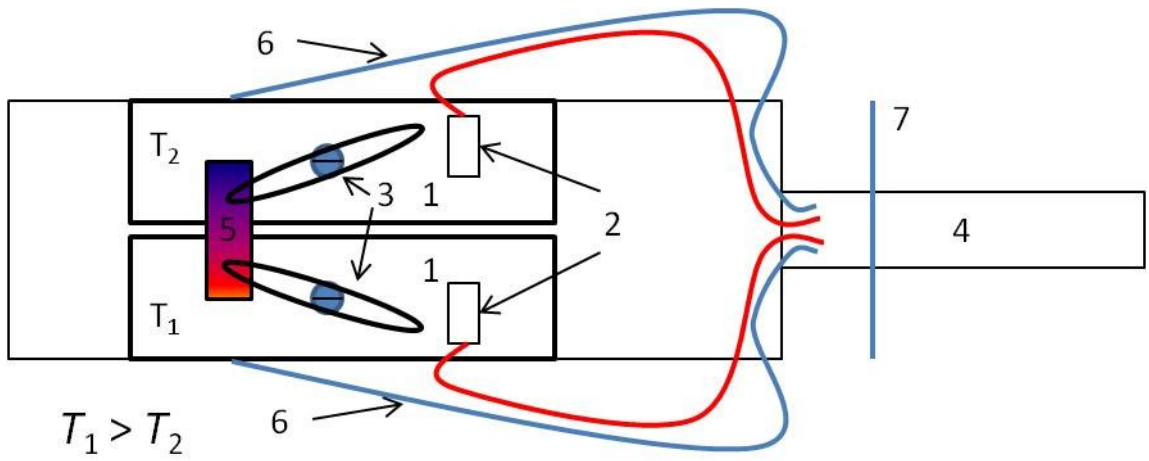
Obraz topologie a mapování fázového posuvu čerstvě obnaženého povrchu nejsvrchnější vrstvy byl měřen přístrojem AFM SolverPro M, Nt-MDT (Rusko) s rozlišením 512x512 pixelů. Pro měření byly použity HA_NC hroty (rezonanční frekvence 140 kHz, silová konstanta 3.5 N/m). Pro více detailů viz [98, 99].

2.3 Měření transportních a magnetických vlastností

Měřené transportní parametry zahrnují elektrickou vodivost $\sigma(i \perp c)$, Hallův koeficient $R_H(B \parallel c)$ a Seebeckův koeficient $\alpha(\Delta T \perp c)$. Tyto parametry byly měřeny ve směru kolmém na trigonální osu c , tj. elektrické pole a gradienty teploty byly užity v bazální rovině, zatímco vektor magnetické indukce byl paralelní k osám c . Všechny tyto parametry byly měřeny v teplotním rozsahu od 80 do 470 K. Proudové kontakty byly vytvořeny vodivou grafitovou pastou. Měření úbytku napětí bylo provedeno skrze platinové drátky (50 μm v průměru), které byly k vzorkům připojeny termokompresí. Hallův jev a elektrická vodivost byly měřeny nanovoltmetrem „lock-in“ s 29 Hz buzením a statickým magnetickým polem 0,6 T (viz obr. 2.3). Seebeckův koeficient byl určen longitudinální technikou v ustáleném stavu s teplotním rozdílem mezi 3 a 3,5 K. Teplotní gradienty byly měřeny pomocí přesných termočlánků měď-konstantan (viz obr 2.4). Magnetické vlastnosti byly zkoumány za použití MPMS aparatury (Quantum Design).



Obr. 2.3. Schéma sondy pro měření elektrické vodivosti a Hallova koeficientu: R odpovídá měřenému úbytku napětí mezi 1 a 2, H je měřené Hallovo napětí.



Obr. 2.4. Schéma sondy pro měření Seebeckova koeficientu: 1. měděné bloky s elektrolyticky nanesenou vrstvou rhodia, 2. odporový ohřev, 3. přítlačná pérka, 4. nosná tyč, 5. vzorek, 6. termočlánky, 7. radiační štít.

2.4 Výsledky a jejich diskuse

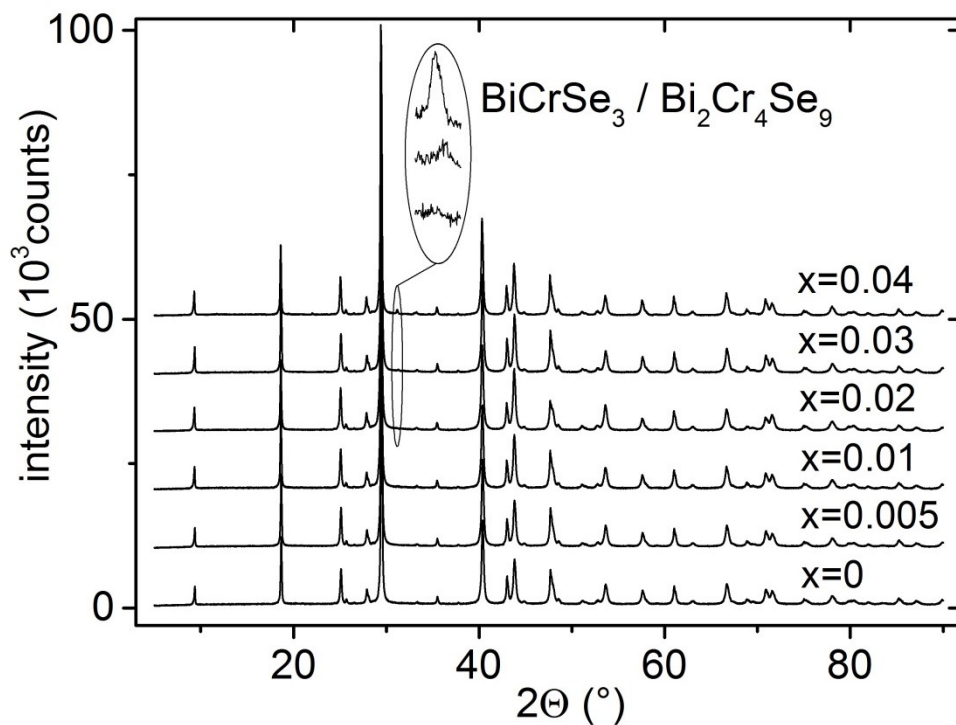
Výsledky a jejich diskusi rozdělíme na základě studovaného systému $\text{Bi}_{2-x}\text{TM}_x\text{Se}_3$ do dvou (chronologicky navazujících) podkapitol. První se bude zabývat chromem dopovaným Bi_2Se_3 , na ní naváže molybdenem dopovaný Bi_2Se_3 .

2.4.1 Systém $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$

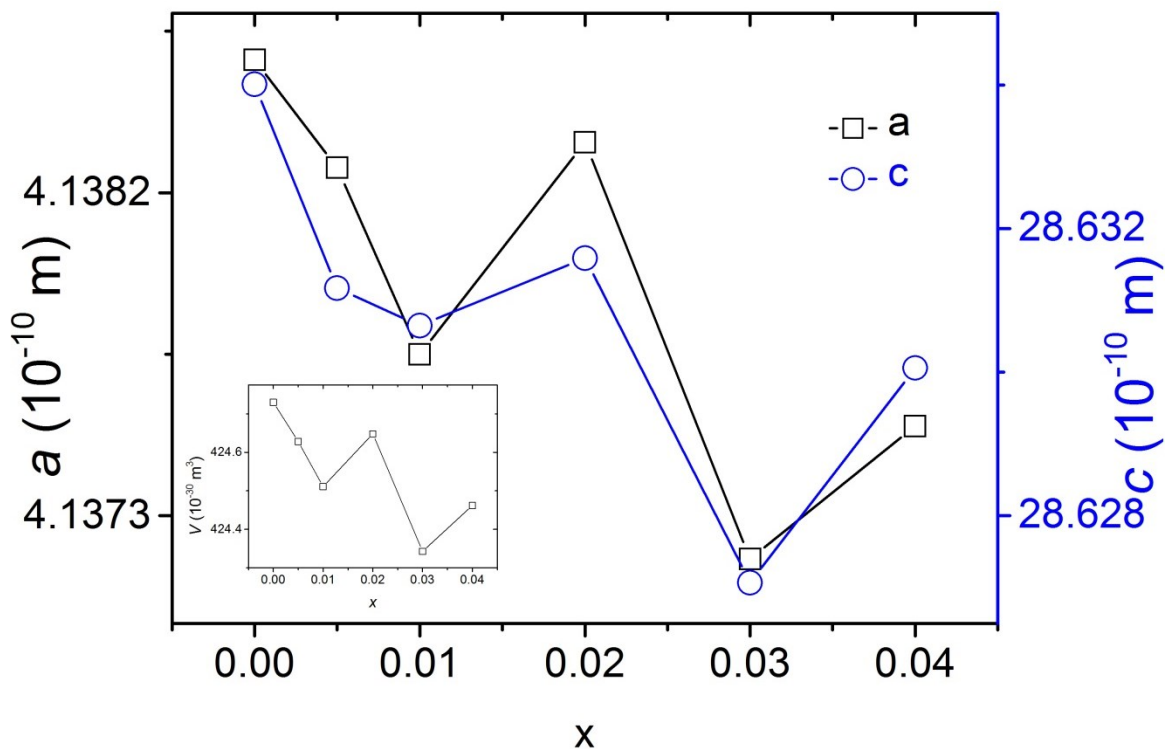
$\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ byl studován kompozičním rozsahu $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03$ a $0,04$ (nominálně).

2.4.1.1 Interpretace práškové RTG difrakční analýzy

Typické difraktogramy $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ získané z rozpráškovaných monokrystalů jsou zobrazeny na obr. 2.5. Ačkoliv všechny difrakční píky mohou být přiřazeny struktuře Bi_2Se_3 pro $x \leq 0,01$, vidíme zde také sekundární fáze. Jeden pík při $2\Theta = 31,3^\circ$ je přiřaditelný buď $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$ nebo γ -fázi (složení přibližně BiCrSe_3) při $x = 0,03$ a $0,04$. Z důvodu absence vlastností těchto sloučenin v literatuře, jsme se snažili $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$ připravit a charakterizovat (viz příloha A níže). Zmíněný pík sekundárních fází je těžko detekovatelný pro nominální složení $\text{Bi}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{Se}_3$, a to i v případě velmi přesného měření. Rovnovážná rozpustnost Cr v Bi_2Se_3 tak při teplotě 820 K leží určitě pod $x = 0,02$. Jde o nominální koncentraci, nad kterou se mohou tvořit mikroprecipitáty (detekovatelné RTG difrakcí) nebo cizí fáze. Nanoprecipitáty se ovšem mohou tvořit už i při mnohem nižších koncentracích Cr v závislosti na kinetice růstu krystalu a na základě této analýzy je nelze vyloučit. Mřížkové parametry výchozího materiálu, $a = 0,41387$ nm a $c = 2,86303$ nm, jsou v dobré shodě s těmi uvedenými v databázi (PDF-4+/ICDD). Pozorujeme, že mřížkové parametry mírně klesají se vzrůstající koncentrací Cr (obr. 2.6). Hodnoty mřížkových parametrů a a c pro $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ jsou uvedeny v tabulce 2.1. Dodejme, že ačkoliv skutečné koncentrace dopantu jsou nízké, atomové poloměry substitučního Cr [$r(\text{Cr}^{3+}) = 0,0755$ nm a $r(\text{Cr}^{2+}) = 0,094$ nm] jsou mnohem menší než v případě Bi [$r(\text{Bi}^{3+}) = 0,117$ nm]. [100] Malý, ale měřitelný, pokles odvislý od dopování, je podle našich zkušeností na hranici experimentální chyby. Můžeme tak pozorovat jistou rozpustnost Cr v Bi_2Se_3 , nemůžeme ovšem diskutovat tuto rozpustnost v souvislosti s Vegardovým pravidlem.



Obr. 2.5. Difraktogramy monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ pro nominální $x = 0-0,04$. Je zde jasný důkaz cizí fáze (pík při $2\theta = 31,3^\circ$) pro $x = 0,03$ a $0,04$, který může být přiřazen buď BiCrSe_3 , nebo $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$. Tento pík je stěží rozpoznatelný v případě nominálního $x = 0,02$. Difraktogramy jsou pro větší jasnost posunuty vertikálně o 10^4 .



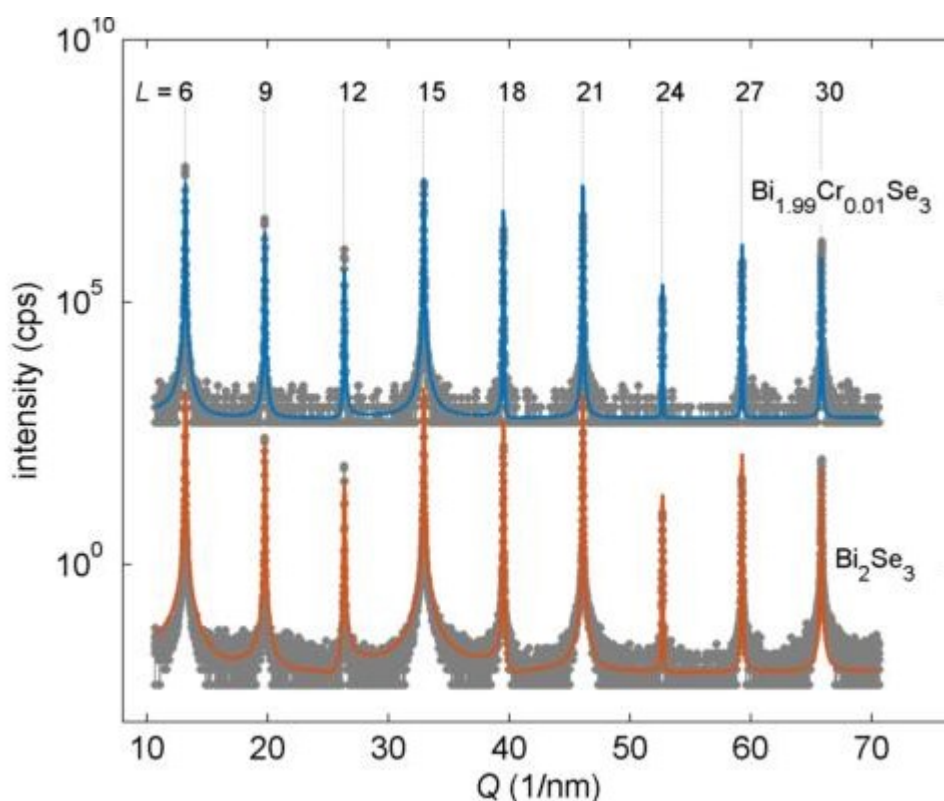
Obr. 2.6. Závislost mřížkových parametrů a a c a objemu elementární buňky V (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ pro nominální $x = 0-0,04$.

Tab. 2.1. Srovnání nominální koncentrace Cr s koncentrací získané z XRF monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ rostlých FMC s jejich mřížkovými parametry při 300 K. Rozdíl mezi x_{nom} a x_{XRF} je kvůli segregaci Cr na povrchu ingotu.

$x_{\text{nominální}}$	x_{XRF}	a (10^{-10}m)	c (10^{-10}m)	V (10^{-30}m^3)
0	0	4,13857	28,63401	424,730
0,005	0,0025	4,13827	28,63117	424,628
0,01	0,005	4,13775	28,63065	424,511
0,02	0,009	4,13834	28,63159	424,648
0,03	0,005	4,13718	28,62707	424,343
0,04	0,019	4,13755	28,63006	424,462

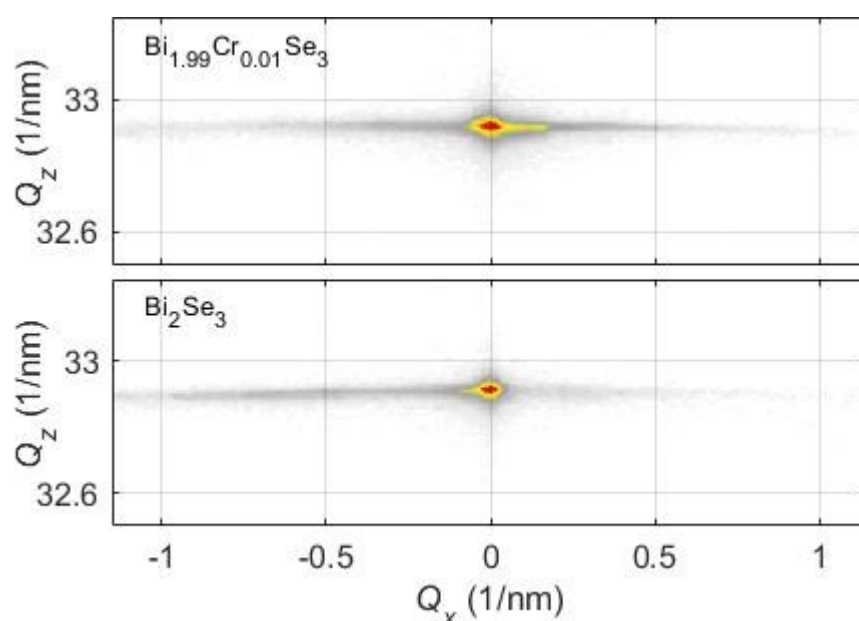
2.4.1.2 Interpretace RTG difrakční analýzy s vysokým rozlišením

Výsledky RTG difrakční analýzy s vysokým rozlišením jsou zobrazeny na obr. 2.7-2.9. Na obr. 2.6 je vyobrazen symetrický $2\theta/\omega$ snímek měřený na Bi_2Se_3 a $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ ($x = 0,01$) monokrystalech (body) spolu se simulacemi (čáry). Třebaže povrch vzorku byl (0001), trajektorie snímku v recipročném prostoru protíná body recipročné mříže 000L, avšak dovolena jsou pouze difrakční maxima $L = 3, 6, \dots$. Teoretické pozice maxim jsou označeny vertikálními tečkovanými čarami.



Obr. 2.7. Symetrické skeny RTG difrakce s vysokým rozlišením monokrystalů Bi_2Se_3 a $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ (body) a simulované křivky (čáry) za použití krystalografických dat čistého Bi_2Se_3 z [101]. Vertikální linie značí pozice difrakčního maxima 000L, křivky vzorku dopovaného Cr jsou pro zřetelnost posunuty vertikálně.

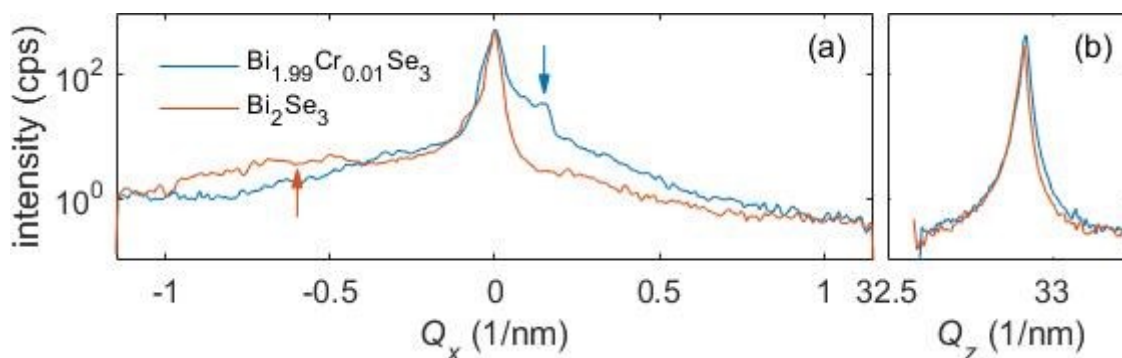
Křivky byly simulovány za použití krystalografických dat z ref. [102]. Srovnání změřených a nasimulovaných křivek svědčí o excelentní kvalitě zkoumaného vzorku; nejsou zde stopy difusního rozptylu od precipitátů obohacených o Cr, ani další píky od fází Bi_mSe_n . Citlivost RTG difrakce s vysokým rozlišením je však podstatně nižší než práškové RTG difrakce, co se týká přítomnosti cizích fází. Amplitudy difrakčních maxim $000L$ změřených a nasimulovaných se liší více v případě vzorku $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ než v případě Bi_2Se_3 . Tomu tak může být proto, že vzdálenosti bazálních (0001) rovin ve vzorku dopovaném Cr se liší od tabelovaných hodnot. To může způsobeno tím, že atomy Cr jsou přítomny v mezimřížkových polohách nebo ve van der Waalsových mezerách.



Obr. 2.8. Mapy reciprokého prostoru RTG difrakce s vysokým rozlišením měřené podél 000.15 bodů reciproké mříže monokrystalů $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ (nahore) a Bi_2Se_3 (dole). Barevná škála pokrývá čtyři řády rozptylové intenzity. Srovnej s obrázkem 2.7.

Jelikož je v tomto snímku rozptylový vektor vždy kolmý k povrchu vzorku, nemůže tento druh snímkování detekovat náhodně pootočené mosaikové bloky. Za účelem vizualizace tohoto typu defektů byly měřeny mapy reciprokého prostoru podél hlavního maxima 000.15 (pro více detailů viz [103, 104]) vzorku monokrystalu $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ a čistého Bi_2Se_3 (obr. 2.8). Obr. 2.9 (a, b) zobrazují lineální snímky extrahované z měřených map podél os Q_x a Q_z , v tomto pořadí. Mapy reciprokého prostoru demonstrují, že připravené krystaly jsou dobré kvality. Horizontální difusní roztažení difrakčních maxim může být pozorováno v obou vzorcích $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ a Bi_2Se_3 . To je způsobeno náhodně pootočenými mosaikovými bloky. V obou zkoumaných vzorcích je nicméně hlavní maximum 100x vyšší než je difusní příspě-

vek. Na základě tohoto faktu vyvozujeme, že většina objemu vzorku není pootočená, resp. že pootočené bloky zaujímají méně než 1 % z celého ozářeného objemu. Detailní prozkoumání získaných dat odhalilo dvě zajímavé vlastnosti, které jsou viditelné hlavně ve snímku Q_x na obr. 2.9 (a). Křivka vzorku $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ vždy obsahuje poněkud ostré boční maximum [modrá šipka v obr. 2.9 (a)]. Označené maximum pochází od velkého pootočeného mosaikového bloku. Stupeň pootočení může být odhadnut jako $0,26^\circ$ s ohledem na sousedící krystalovou matici. Laterální rozměr může být porovnán s koherentní délkou primárního RTG svazku, tj. 0.5-1,0 μm . Podobnou vlastnost můžeme nalézt na Q_x snímku Bi_2Se_3 [červená šipka na obr. 2.8 (b)]. Interpretace tohoto jevu je obtížná a může být zapříčiněna mnoha pootočenými bloky (pootočení řádu 1°). Tyto bloky jsou pravděpodobně velmi malé v laterálním směru (desítky nm). Na obr. 2.9 (b) jsou zobrazeny vertikální (Q_z) snímky extrahované z obr. 2.8. Tyto Q_z snímky obou vzorků jsou velmi podobné a jejich šířky jsou srovnatelné s experimentálním rozlišením. Tato skutečnost naznačuje, že vzdálenosti (0001) bazálních rovin v pootočených mozaikových blocích a v hlavním krystalu jsou totožné, tj. lokální mřížky bloků jsou pouze pootočeny, ale nikoliv deformovány. Fyzikální podstata těchto bloků není jasná. Mohou být například tvořeny laterálně malými deformacemi ve výstavbě bazálních atomových rovin Bi-Se (chyby výstavby nebo dvojčatění). Vliv dislokací je méně pravděpodobný, neboť nebyla pozorována žádná deformace mřížkových bloků.

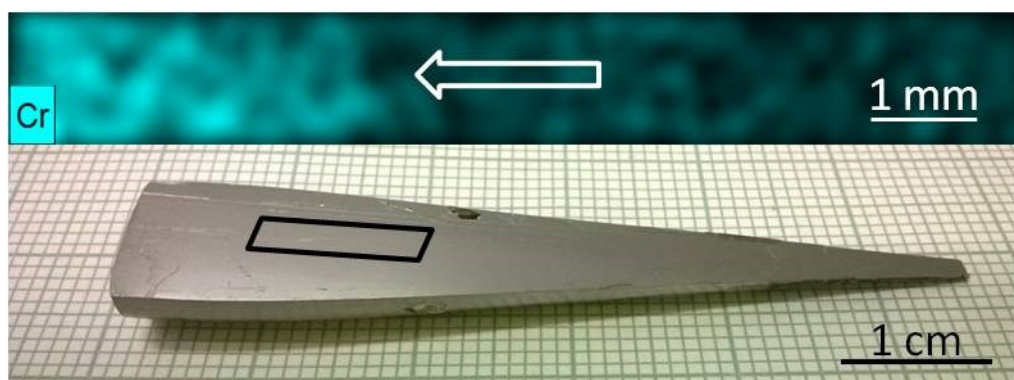


Obr. 2.9. Lineární skeny extrahované z map reciprokého prostoru na obr. 2.8 podél horizontálních (a) a vertikálních (b) směrů. Šipky značí vlastnosti diskutované v textu.

2.4.1.3 Interpretace RTG fluorescenční analýzy

RTG fluorescenční analýza byla provedena na krystalu připraveném BT i na vzorcích připravených metodou FMC. Na obr. 2.10 je zobrazeno RTG fluorescenční mapování Cr ($\approx 100 \mu\text{m}$ penetrační hloubky) štěpné plochy monokrystalu připraveného BT. Ve skutečnosti

pozorujeme náhodnou tvorbu nehomogenit ve všech studovaných monokrystalech pro $x \geq 0,01$, třebaže jejich výskyt významně klesá se snižováním obsahu Cr. Zvyšující se koncentrace Cr je dále patrná směrem k čelu krystalu, což značí vyšší rozpustnost Cr spíše v kapalné než v tuhé fázi. Skutečná rozpustnost Cr ve vzorcích Bi_2Se_3 je podle RTG fluorescenční analýzy nižší, jak shrnuje tab. 2.1. Na základě této analýzy tak nemůžeme usuzovat na skutečnou rozpustnost Cr v Bi_2Se_3 . Magnetická měření naznačují, že maximální rozpustnost je $x_{\text{MAX}} \leq 0,003$ (v případě vzorků temperovaných při 823 K), jak je popsáno níže. Předpokládáme tak tvorbu nanoprecipitátů, jenž nejsou detekovatelné práškovou RTG difrakcí, v případě $x \geq 0,003$. Na základě tohoto faktu budou složení a vlastnosti vzorku silně záviset na jeho tepelné historii. Pokud jde o krystaly připravené FMC, použili jsme monokrystalické vzorky připravené z vnitřku ingotu, neboť povrch může obsahovat fáze bohaté na Cr. Dodáváme, že teoretická informační hloubka je v případě RTG fluorescenční analýzy $\approx 12 \mu\text{m}$ tloušťky (experimentálně ověřeno na 12-13 μm), což se jistě blíží průměrné objemové koncentraci Cr.

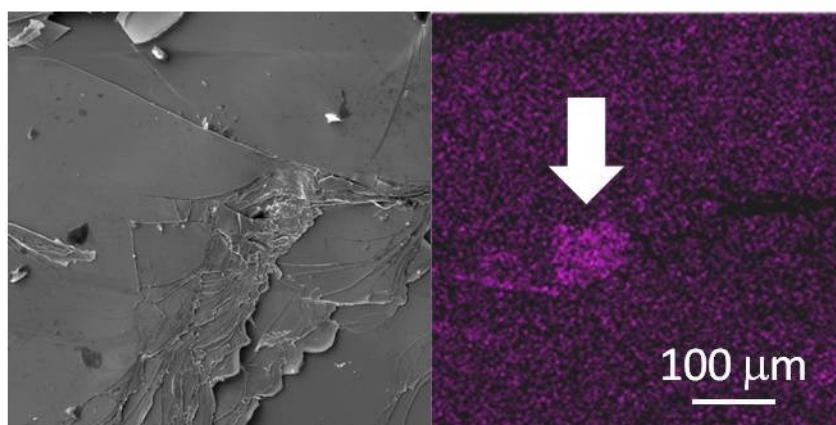


Obr. 2.10. RTG fluorescenční mapování chromu (nahore) monokrystalu $\text{Bi}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Se}_3$ rostlého BT (dole; černý obdélník představuje analyzovanou oblast). Silná nehomogenita v distribuci Cr je zřejmá. Koncentrace Cr vzrůstá směrem ke konci (čelu) Bridgmanovského krystalu, což naznačuje, že rozpustnost Cr je vyšší v kapalné fázi než v pevné fázi.

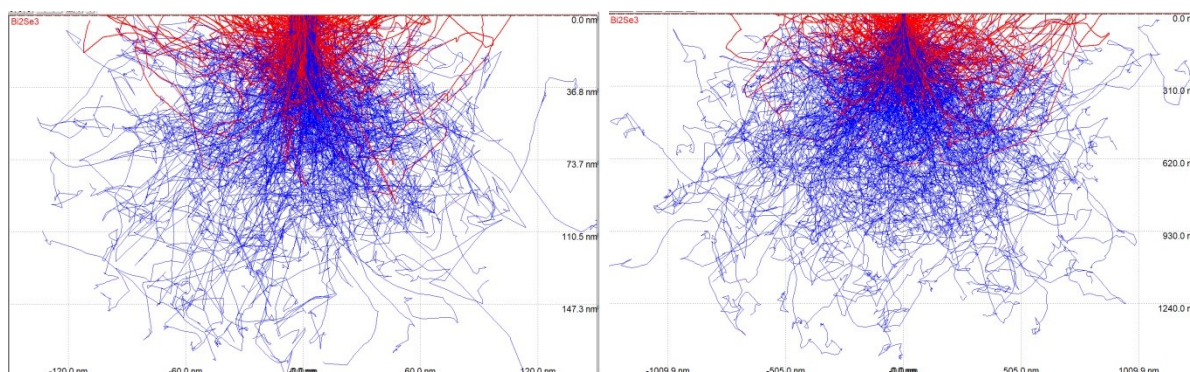
2.4.1.4 Interpretace SEM/EDS analýzy

Analýzu SEM/EDS jsme použili jako komplementární metodu k RTG fluorescenci, neboť dosahuje mnohem menší penetrační hloubky ($\approx 100 \text{ nm}$), která limituje i hloubku informační. Oproti RTG fluorescenci, EDS analýza FMC vzorků vykazuje nižší až nulovou koncentraci Cr na povrchu monokrystalu, nezávisle na jeho složení. Museli jsme provést velké množství skenů, abychom objevili oblasti vykazující vyšší než nulové koncentrace Cr, neboť

tyto oblasti jsou skrze objem krystalu uloženy náhodně. Uspěli jsme v oblasti čela krystalu připraveného BT, kde se takové precipitáty tvoří často kvůli růstu z taveniny obohacené o Cr a vyskytují se častěji právě těsně pod povrchem. Takový snímek je zobrazen na obr. 2.11. Jak lze očekávat, koncentrace z EDS analýzy závisí na urychlovacím napětí U elektronového svazku. Zatímco získáváme 5 at% Cr pro $U = 20$ kV (penetrační hloubka elektronů ≈ 900 nm 80 % signálu EDS jde z hloubky ≈ 480 nm), v případě $U = 5$ kV (penetrační hloubka elektronů ≈ 100 nm 80 % signálu EDS jde z hloubky ≈ 55 nm) získáváme 16 at% Cr. Simulace penetrační hloubky byla provedena programem CASINO Monte Carlo (v2.42) [105] (viz obr. 2.12). To jasně značí, že chrom tvoří vrstevnaté inkluze v matici Bi_2Se_3 . Perfektní vrstevnatá struktura Bi_2Se_3 není ovšem přítomností Cr narušena (obr. 2.11).



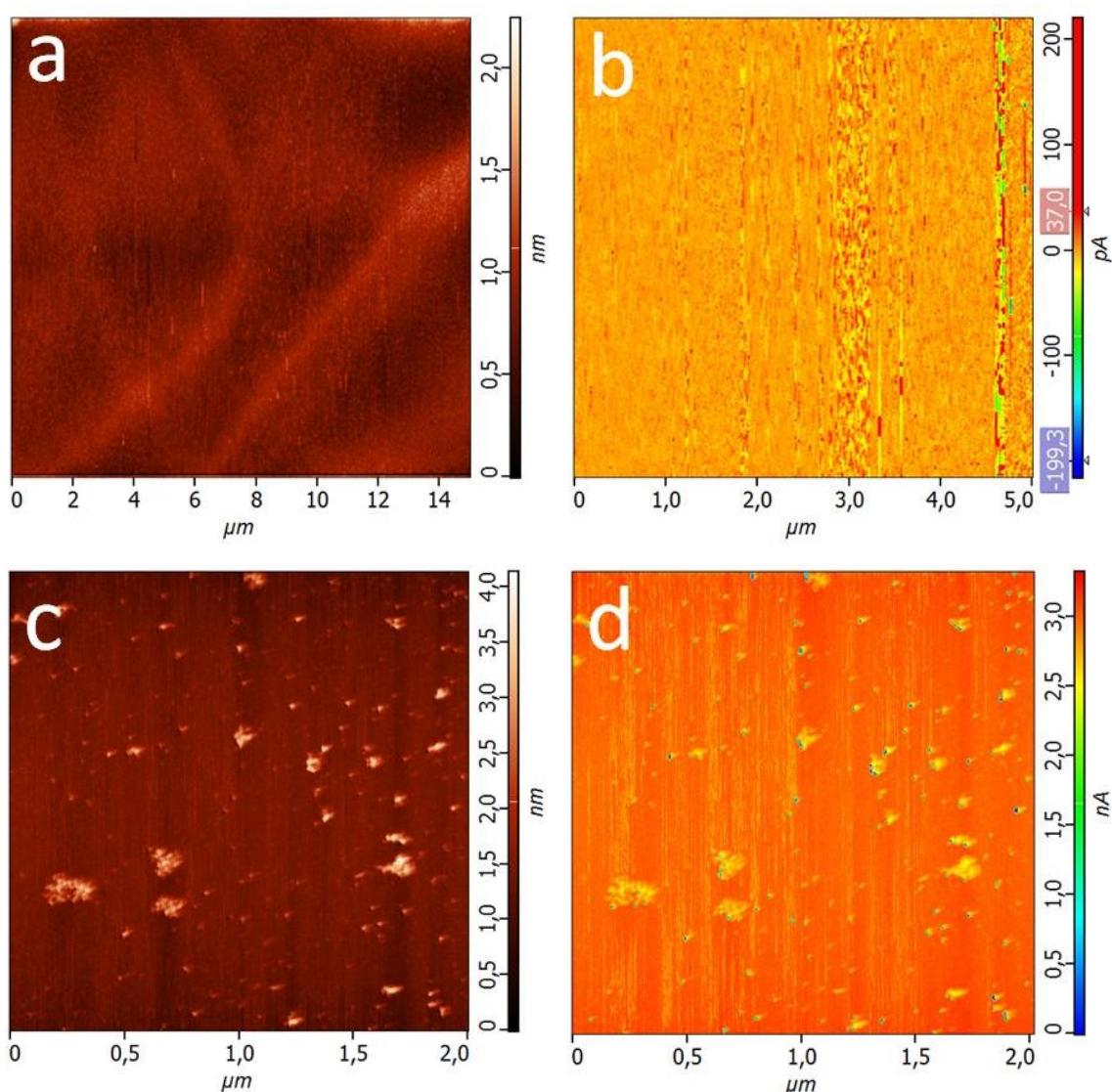
Obr. 2.11. SEM/EDS mapování chromu v monokrystalech $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ rostlých BT.



Obr. 2.12. Simulace maximální penetrační hloubky elektronů (modře) a zpětně odražených elektronů (červeně) provedená programem CASINO Monte Carlo (v2.42) [105] pro 5 keV (vlevo) a 20 keV (vpravo) v případě Bi_2Se_3 .

2.4.1.5 Interpretace mikroskopie atomárních sil (AFM)

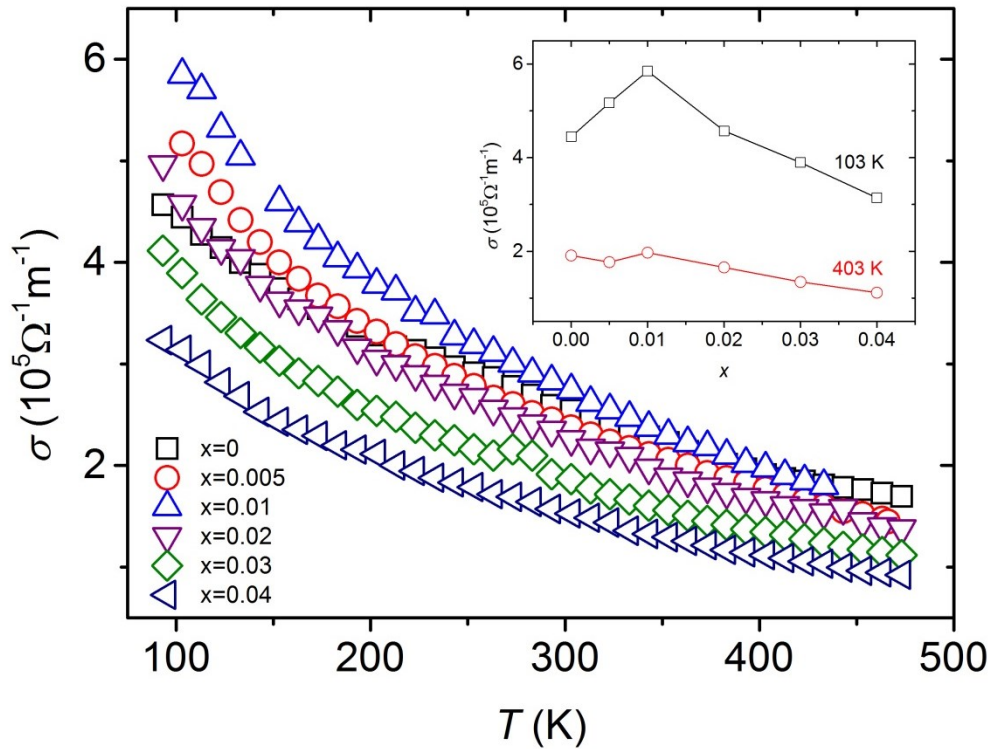
AMF měření poskytuje obrázek krystalového povrchu ve vysokém rozlišení. Mapování AFM byla vždy provedena na čerstvém povrchu po stržení tenké vrstvy pomocí lepicí pásky. Cr má v systému $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ tendenci tvořit rozptýlené nanoskopické defekty (precipitáty/nanoinkluze) o výšce několika nm a laterálních délkách desítek až stovek nm (obr. 2.13). V kontrastu se vzorky dopovanými Mo (viz kap. 2.4.2.4), precipitáty Cr se objevují po každých 5 až 10 stržení. To naznačuje, že precipitáty založené na Cr buď zvyšují přilnavost sousedních vrstev Bi_2Se_3 nebo že jsou rozloženy méně homogenně.



Obr. 2.13. a)-b) typický povrch čerstvě strženého monokrystalu analyzovaného AFM bez viditelných defektů. c)-d) nalezené defekty/precipitáty po několikátém stržení vzorku analyzovaného AFM. Hnědá škála značí topografii, modro-červená škála značí fázový kontrast. Nalézáme defekty/precipitáty o výšce několika nm a laterálních rozměrech desítek až stovek nm. Analýza byla provedena na monokrystalu $\text{Bi}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{Se}_3$.

2.4.1.6 Interpretace transportních měření

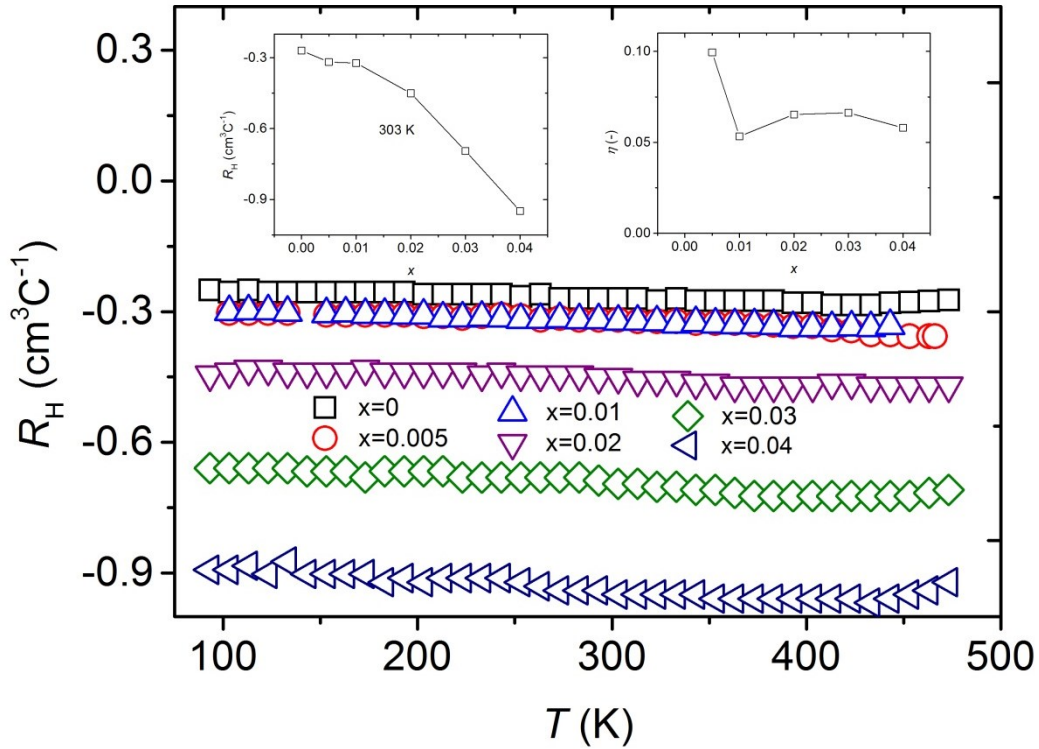
Teplotní závislosti elektrické vodivosti $\sigma(\perp c)$, Hallova koeficientu $R_H(B\parallel c)$ a Seebeckova koeficientu $\alpha(\Delta T \perp c)$ jsou zobrazeny na obr. 2.14-2.16. Všechny vzorky jsou ve stavu blízkému rovnováze (při $T = 823$ K) a jejich vlastnosti se při cyklování měření v měřeném teplotním rozsahu nemění – vzorky jsou stabilní.



Obr. 2.14. Závislost elektrické vodivosti na teplotě a nominální koncentraci Cr (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$.

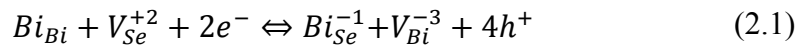
Teplotní závislost uvedených parametrů naznačuje, že se jedná o degenerovaný polovodič. Obr. 2.17 zobrazuje logaritmickou závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě. Exponent r se blíží hodnotě -1,5 (plná čára na obr. 2.17) nezávisle na dopování, což naznačuje, že rozptyl na akustických fononech je dominantním rozptylovým mechanismem při teplotě vyšší, než je teplota místnosti. V oblasti nižších teplot jde o kombinaci rozptylu na akustických fononech a ionizovaných příměsích, nebo alternativně na optických fononech (nejvýraznější v případě čistého Bi_2Se_3 , jenž obsahuje nejvyšší koncentraci přirozených defektů, což je diskutováno níže). Fyzikální parametry za pokojové teploty jsou uvedeny v tabulce 2.2, která zahrnuje i skutečné koncentrace Cr. Všechny parametry svědčí o tom, že chrom se chová jako akceptor, ačkoliv nominální dopovací účinnost η zůstává poměrně nízká (≈ 10 %; obr. 2.15). To naznačuje, že se tvoří defekty typu $\text{Cr}_{\text{Bi}}^{-1}$ (chrom ve stavu Cr^{2+}) a Cr_{Bi} (chrom ve stavu Cr^{3+}).

To je v souladu s měřením magnetické susceptibility, které odhalilo tvorbu vysokospinového Cr^{2+} .

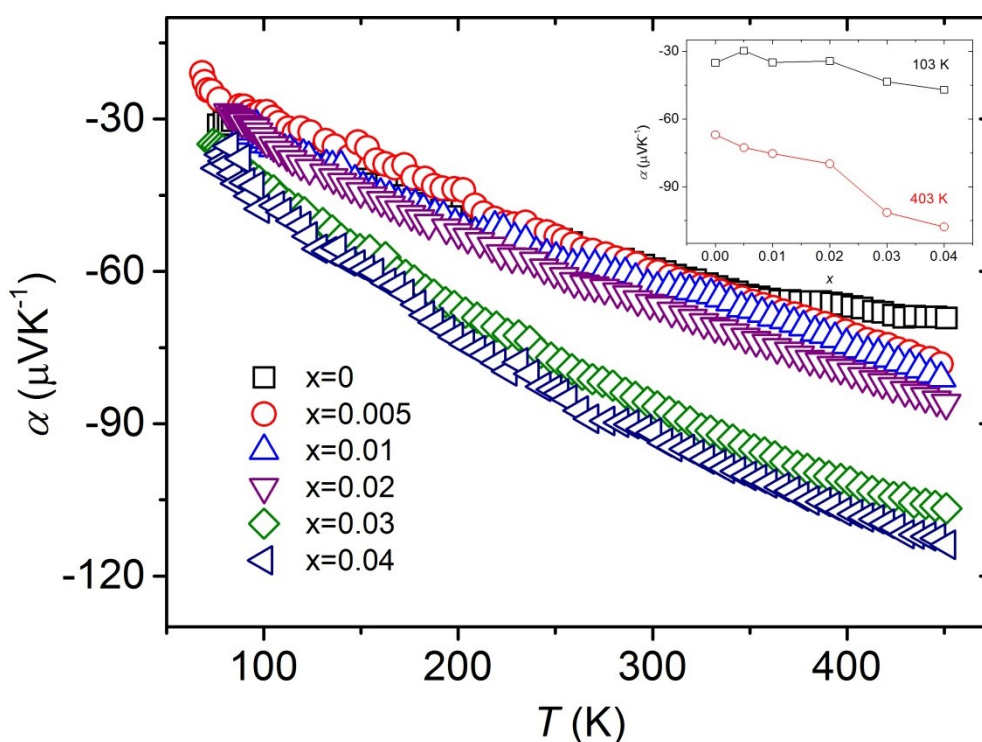


Obr. 2.15. Závislost Hallova koeficientu na teplotě a nominální koncentraci Cr (levý výřez) monokystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$. Pravý výřez zobrazuje nominální dopovací účinnost $\eta = \Delta n/c(\text{Cr})$, kde Δn je rozdíl v koncentraci elektronů mezi dopovaným a nedopovaným Bi_2Se_3 , a $c(\text{Cr})$ je nominální koncentrace chromu, oboje v cm^{-3} . Koncentrace elektronů n může být vypočtena s použitím následující rovnice: $n = \frac{r_H}{R_H e}$ (rov 1.20). Hallův faktor r_H je konstantní pro jednu určitou teplotu. Velmi malý rozdíl mezi efektivní hmotnostmi (a tak pohyblivostí) elektronů ve dvou pásech (jak je diskutováno níže) zaručuje, že můžeme použít tento jednoduchý vztah. Ačkoliv bychom pro akustické fonony mohli dosadit $r_H=0,8$ [106], používáme $r_H = 1$, abychom zachovali soulad s literaturou [např. 107].

Pohyblivost chromem dopovaných vzorků se přitom chová kontraintuitivně, neboť je vyšší, než je pohyblivost čistého Bi_2Se_3 . To nasvědčuje, že se jedná o nějaký proces vedoucí k uzdravování struktury, jenž vede ke zvýšení rozptylových časů. Uzavřeme tuto diskusi tvrzením, že Cr snižuje množství dvou dominantní defektů [77]: Se vakancí V_{Se} a antistrukturálních Bi na místech po atomech Se, Bi_{Se} . Ve skutečnosti by proces uzdravování struktury mohl být důvodem pro chování podobné akceptorovému, pokud jde o posun v rovnováze přirozených defektů [108]:



Na podkladě magnetických měření však také připisujeme efekt dopování tvorbě Cr^{2+} . Mimo substitučního zabudování, Cr^{2+} může být součástí nano-/mikro-inkluzí ve van der Waalsových mezerách. Dodáváme, že tvorba fáze $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$ zachovává stechiometrii 2:3 pro matici Bi_2Se_3 a nemůže přímo ovlivnit stechiometrii hostitelské struktury a rovnováhu dle rovnice (2.1).



Obr. 2.16. Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě a nominální koncentraci Cr (výřez) monokystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$.

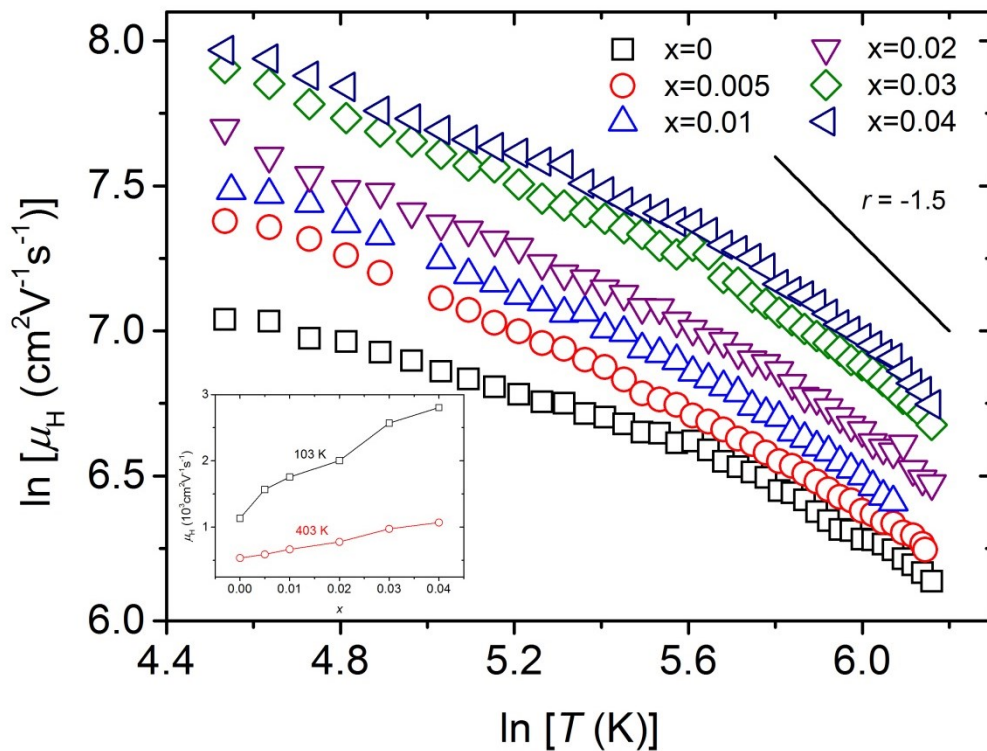
Tab. 2.2. Srovnání transportních parametrů monokystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ rostlých FMC při 300 K.

$x_{\text{nominální}}$	$\sigma (10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1})$	$R_H (\text{cm}^3 \text{C}^{-1})$	$n (10^{19} \text{cm}^{-3})$	$S (\mu\text{VK}^{-1})$
0	2,54	-0,270	2,31	-59
0,005	2,37	-0,318	1,96	-60
0,01	2,74	-0,323	1,92	-63
0,02	2,26	-0,451	1,38	-66
0,03	1,86	-0,695	0,90	-85
0,04	1,53	-0,949	0,66	-91

Výsledky rentgenové difrakce s vysokým rozlišením ukázaly, že krystalová kvalita vzorků dopovaných Cr je srovnatelná s čistým Bi_2Se_3 , nicméně stále vykazuje odlišné vlastnosti. Oba vzorky sice obsahují náhodně pootočené mosaikové bloky (ačkoliv odlišné povahy), pokles koncentrací přirozených defektů však, spíše než mozaicita, může vysvětlit zvýše-

nou pohyblivost nositelů náboje. Podle našich experimentů je zvýšená mozaicita nedílnou součástí přechodnými kovy dopovaných tetradymitových krystalů (viz diskuse Mo-Bi₂Se₃ níže).

Dodáváme, že snižování koncentrace elektronů by mělo vést ke zřetelnému zvýšení efektivní hmotnosti, a tak ke zřetelnému snížení pohyblivosti volných nositelů náboje, neboť vyšší vodivostní pás s nižší efektivní hmotností se zcela vyprázdní, jak je diskutováno níže [107]. Stejně zdůvodnění platí i pro Seebeckův koeficient. K tomu dodáváme, že pohyblivost volných nositelů vzorků připravených epitaxi molekulárním svazkem (MBE) je o dva řády nižší než pohyblivost v monokrystalických vzorcích, což vede k elektrické vodivosti hoppingového typu [72, 73].



Obr. 2.17. Logaritmičká závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě a nominální koncentraci Cr (výřez) monokrystalů Bi_{2-x}Cr_xSe₃. Tučná čára odpovídá rozptylu na akustických fononech. Rozptyl na akustických fononech je dominantním nad $T = 400$ K, nezávisle na dopování.

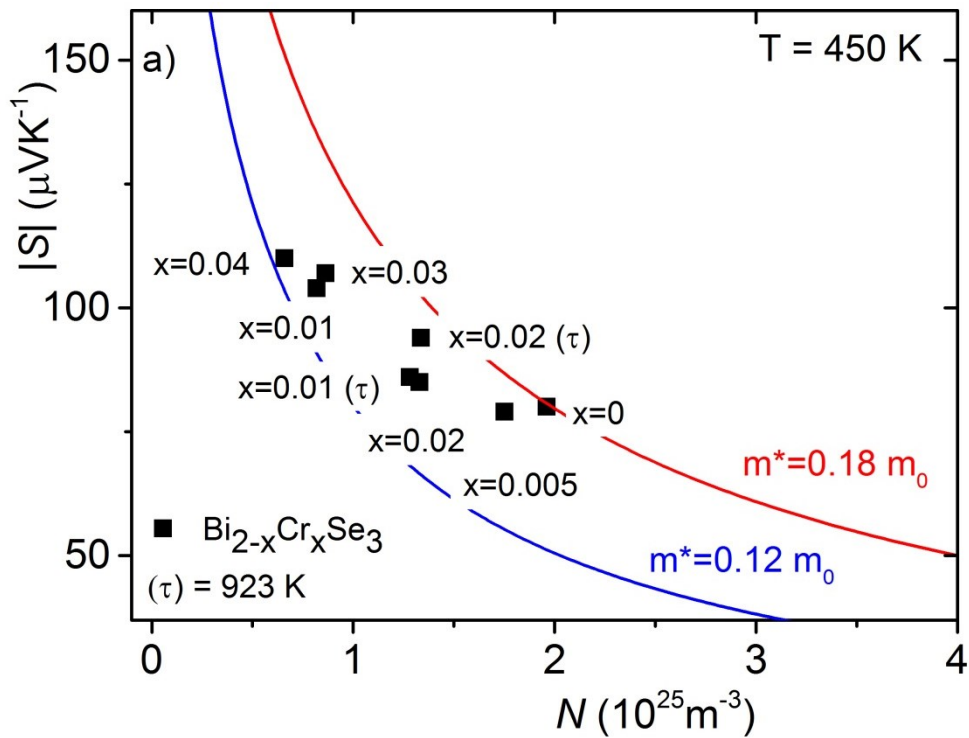
V případě Bi₂Se₃ dopovaného Cr pozorujeme neobvyklé chování. Obr. 2.18 zobrazuje Seebeckův koeficient jako funkci koncentrace volných nositelů náboje (tzv. *Pisarenkův graf*). Křivky představují teoretickou závislost založenou na jednoduchém parabolickém modelu, který je použitelný pro transportní parametry v krystalové rovině *ab* (*in-plane*), neboť energetické spektrum je zde téměř parabolické [109]. Teoretické křivky jsou tak vypočteny za použi-

tí Fermiho integrálů pro parabolické přiblížení [110]. Seebeckův koeficient (viz rov. 1.35b) a koncentrace nositelů náboje jsou popsány rovnicemi [111, 112]:

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left[\eta - \frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} \right] \quad (2.2)$$

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_d k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\eta) \quad (2.3)$$

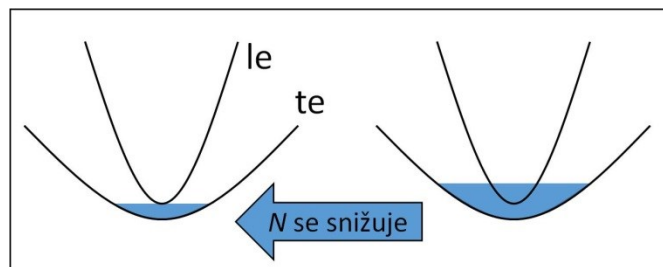
kde r je parametr rozptylu ($-1/2$ pro akustické fonony, $3/2$ pro ionizované příměsi poskytující závislost relaxačního času volných nositelů náboje na energii $\tau = \tau_0 E^r$, m_d je efektivní hmotnost (DOS) a $F_n(\eta)$ je Fermi-Diracův integrál (viz rov. 1.9). Za použití experimentálně zjištěného Seebeckova koeficientu α a koncentrace nositelů n lze tak získat efektivní hmotnost (DOS).



Obr. 2.18. Závislost Seebeckova koeficientu na Hallově koncentraci VNN pro $r_H = 1$ (Pisarenkův graf) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ při $T = 450$ K. Použití $r_H = 0,8$ (viz popis obr. 2.15) by mohlo posunout body k nižším koncentracím VNN, ale nezmění sklon. Symbol τ značí vzorky temperované při 923 K.

V našem případě jsme graf vykreslili při teplotě $T = 450$ K, abychom si byli jisti, že se nacházíme v oblasti rozptylu na akustických fononech. Obrázek vypadá podobně i v případě nižší teploty ($T = 300$ K v obr. 2.20) a jiných rozptylových mechanismů. Všechny

tyto křivky naznačují mimořádné chování tím, že Seebeckův koeficient α nesleduje teoretickou závislost. Experimentální odchylka funkce $\alpha = f(n)$ je vyšší než teoreticky předpovězená hodnota, což brání takovému vysvětlení, které by souviselo se zvyšováním efektivní hmotnosti nositelů náboje. Podle [107, 109] ve vodivostním pásu existují dva typy volných nositelů náboje: nižší vodivostní pás s těžšími elektrony $m = 1,12m_e$ a vyšší vodivostní pás $m = 0,075m_e$, jenž je méně zaplněný. Tyto dva pásy jsou odděleny velmi malou energií ≈ 40 meV, která dovoluje parabolické přiblížení [107, 109]. Seebeckův koeficient α je navíc průměrován přes elektrickou vodivost pro dva typy VNN (viz rov. 1.37) [113]. Příspěvek elektronů s nižší hmotností k Seebeckovu koeficientu α by tak měl být nižší a měl by vést spíše ke snížení než ke zvýšení α se snižováním koncentrace VNN, a naopak (viz obr. 2. 19).



Obr. 2.19. Vyprázdňení pásu lehkých elektronů (le) se snižováním koncentrace elektronů. Obsazený pás těžkých elektronů (te) naznačuje spíše vyšší Seebeckův koeficient než je ten, který předpovídá Pisarenkův graf. To je v rozporu s experimentem.

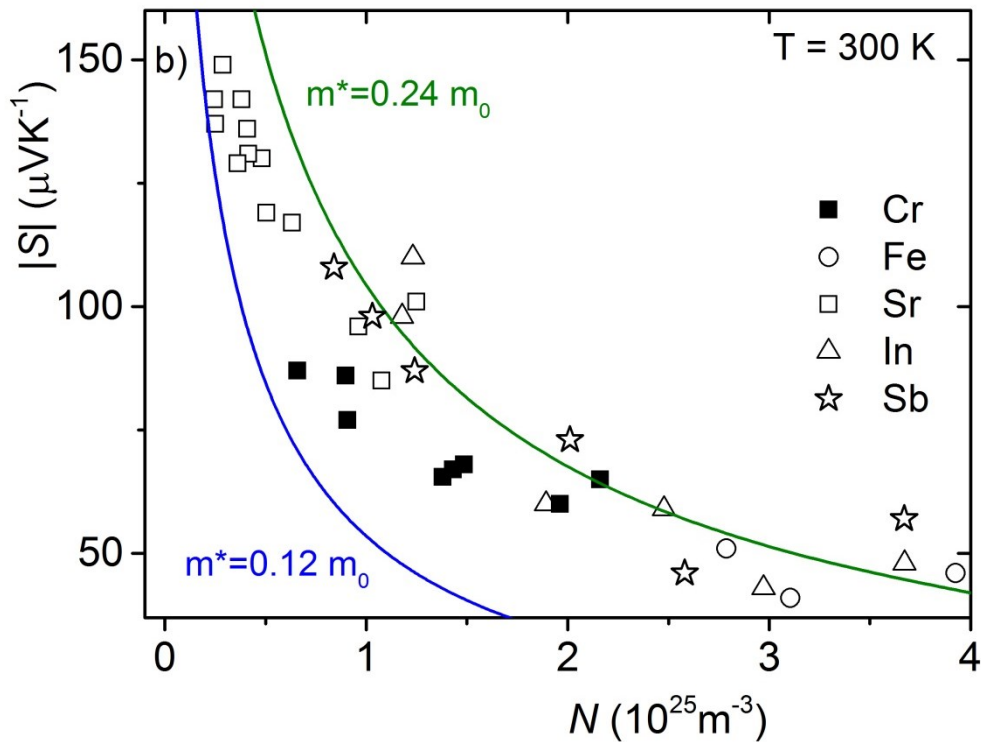
Takové výsledky volají po srovnání s ostatními publikovanými daty. Jelikož v literatuře se téměř neobjevují data pro $T = 450$ K, poskytujeme srovnání s relevantními daty v případě $T = 300$ K na obr. 2.20. Zatímco vzorky Bi_2Se_3 dopovaného atomy In, Sb a Fe [114, 115, 107] se podřizují teoretické křivce, dopování atomy Sr [108] vykazuje mírné odchylky od teoretických hodnot, které jsou však mnohem slabší, než jsou ty pozorované v případě Bi_2Se_3 dopovaného Cr; dostáváme např. $\alpha = 87/117 \mu\text{VK}^{-1}$ pro $n \cong 0,65 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ v případě vzorků Bi_2Se_3 dopovaného Cr/Sr.

Věříme, že tyto výsledky by mohly vypovídat o mimořádném energetickém filtrování volných elektronů. Navrhujeme přitom tři možné mechanismy. Za prvé, atomy Cr mohou tvořit defekty v blízkosti okraje vodivostního pásu [79] a zachytit elektron kvůli stavům s různou valencí $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$. Taková skutečnost může být energeticky selektivní a poskytovat mimořádný Seebeckův koeficient α . Stejně tak tvorba nanoprecipitátů založených na Cr, jak bylo a bude diskutováno, může vést k takovému rozptylu elektronů, jenž je závislý na energii. Na základě tohoto pohledu jsou některé planární typy defektů (nanoinkluze), odvozené od

misfit struktur [79], reálnými kandidáty. Ve skutečnosti mohou takové defekty nést určitý náboj a napodobovat rozptyl na ionizovaných příměsích při vyšších teplotách. Jiné vysvětlení je vliv mozaicity, tj. tvorba nanostruktur kvůli malé variaci ve sklonu trigonální osy c pro monokrystaly dopované Cr. Oba tyto procesy by mohly vést k odlišným lokálním hustotám náboje a mít vliv na energetickou závislost μ a σ [90-94]. Poslední navržené vysvětlení sestává ze snižování/formování vakancí Se a antistrukturálních defektů Bi, které jsou efektivními nabitými rozptylovými centry. To by mohlo naznačovat, že rozptyl od těchto vakancí/antistrukturálních defektů přežívá do poměrně vysokých teplot v Bi_2Se_3 . To můžeme pozorovat srovnáním obrázků 2.18 a 2.20. Jedná se zejména o přítomnost rozptylu VNN na ionizovaných příměsích při $T = 300$ K, jež vede k očividně vyšším efektivním hmotnostem elektronů ve srovnání s $T = 450$ K. Obr. 2.17 naznačuje mírné slábnutí rozptylu od ionizovaných příměsí při dopování přes celý měřený teplotní rozsah. Uzdravování struktury by tak mohlo být alternativním vysvětlením. To by mohlo také vysvětlit odklon Seebeckova koeficientu α od teoretické hodnoty. Když přecházíme od rozptylu VNN na ionizovaných příměsích k rozptylu VNN na akustických fononech, výkonový faktor by se ovšem neměl zlepšovat. Ve skutečnosti není energetické filtrování definováno a priori. Většinou se na základě energetického filtrování předpokládá, že se zvýší Seebeckův koeficient α , zatímco dojde k mírnému poklesu elektrické vodivosti. V našem případě pozorujeme oboje – vzrůstající pohyblivost (vodivost) a Seebeckův koeficient α (ačkoliv pomaleji, než by se dalo očekávat). To může být spojeno s faktem, že pohyblivost je vždy vyšší v případě rozptylu VNN na paramagnetických nenabitých bodových defektech ve srovnání se všemi ostatními rozptylovými centry ve zředěných roztocích magnetických nečistot v úzko-pásových polovodičích [116].

Existuje důkladná teoretická studie, která ukazuje, že oříznutí nízko a vysoko energetických polovin Fermiho okna může vyvolat zlepšení nebo skok ve výkonovém faktoru [80]. Na obrázku 2.21 pozorujeme zvýšení výkonového faktoru. Dodáváme, že je tomu tak částečně kvůli optimalizaci koncentrace VNN [117] a částečně kvůli mimořádnému chování. Snažíme se nicméně obhájit, že pokles (zvýšení) α není ani kvůli snižování (zvýšování) degenerace ani kvůli změnám efektivní hmotnosti v pásu, jak bylo diskutováno výše (viz obr. 2.19). To je také zřejmé ze srovnání s ostatními systémy na obr. 2.20. Tzv. „energetické filtrování“ by však mělo být raději považováno za pravděpodobné vysvětlení než za jediné možné. Tato záležitost nepochybně čeká na své důkladné prověření. Dalším alternativním vysvětlením,

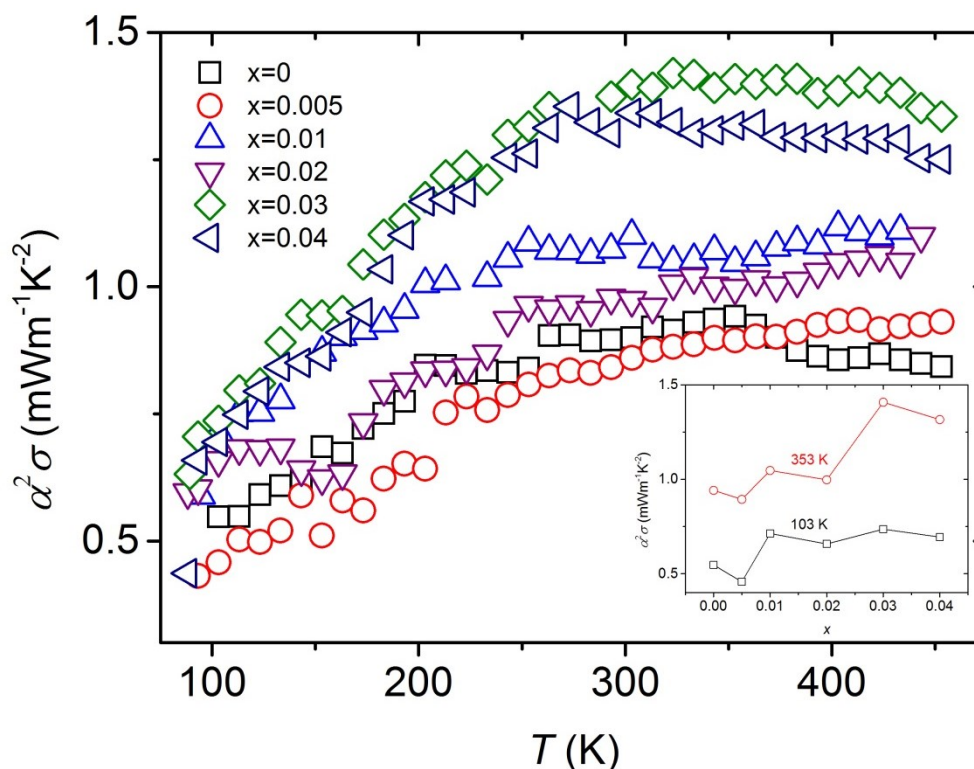
ačkoliv stále ne pečlivě vyloženým, může být pozoruhodná diskuse vlivu těžkých-lehkých pásových kombinací (což je náš případ) na termoelektrické vlastnosti chalkopyritů v [120].



Obr. 2.20. Srovnání monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ a Bi_2Se_3 dopovaného jinými prvky vykazuje neobvyklé chování Cr v matici Bi_2Se_3 . Reference jsou obsaženy v textu podkapitoly 2.4.1.6.

Důležité je, že mimořádné chování pozorujeme u vzorků s $x = 0,01$; $0,02$ a $0,03$. Maximum Seebeckova koeficientu α (a výkonového faktoru) těchto tří vzorků míří k vyšším hodnotám ve srovnání s čistým Bi_2Se_3 , ačkoliv je očividně posunuto k vyšším teplotám (obr. 2.16 a 2.21). Takový posun maxima Seebeckova koeficientu α k vyšším teplotám je u běžných systémů spojen se zvýšením koncentrace VNN a snížením α .

Věříme, že jde spíše o běžný jev vztahující se k dopování chalkogenidových materiálů přechodnými kovy s malou rozpustností těchto přechodných kovů, jak bylo naznačeno v [119]. Jestliže nanoprecipitáty různého rozměru mohou lépe pokrýt větší plochu Fermiho okna [80-82], může takové energetické filtrování být optimalizováno skrze změny (např. kinetiky) růstového procesu.



Obr. 2.21. Závislost výkonového faktoru na teplotě a nominální koncentraci Cr (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$.

2.4.1.7 Interpretace magnetických měření

Abychom podpořili předchozí experimenty a objasnili povahu případných precipitátů, rozhodli jsme se využít magnetických měření. Jak jsme uvedli (kap. 1.2), již byly studovány tenké vrstvy $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ připravené epitaxi molekulárním svazkem (MBE) [72, 73] nebo interkalovaný $\text{Cr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [74]. Všechny práce popisují netradiční feromagnetické (FM) uspořádání s maximálními kritickými teplotami 35 K v případě $x = 0,1$ a 20 K v případě $x = 0,05$. Oproti tomu byla popsána tendence k antiferomagnetickému (AFM) uspořádání v případě jednoho substituovaného vzorku monokrystalu $\text{Bi}_{1,85}\text{Cr}_{0,15}\text{Se}_3$ [75]. Tato skutečnost naznačuje, že se v jednom vzorku mohou vyskytovat obě formy magnetického uspořádání. Tendence k tvorbě klastrů v přesycených materiálech, jež byla diskutována výše, tento závěr podporuje. Zejména koncentrace atomů Cr se může (tj. bude) prostorově měnit v rámci vzorku i v rámci klastru. V takovém případě bude kinetika přípravy vzorku hrát důležitou roli hned vedle termodynamiky, která by jinak mohla vést k rovnováze. Tvorba *misfit* sloučenin, která byla popsána v [79], může vysvětlit rozmanitost magnetických vlastností. Je tomu tak proto, že interakce v rámci vrstvy i mezi vrstvami mohou vytvářet FM i AFM uspořádání [79]. Výsledkem bylo, že jsme našli vzorky s různými složeními v rámci jednoho monokrystalu. Očeká-

vali jsme nicméně, že nalezneme homogennější vzorky, které vykazují PM uspořádání v případě nejzředěnějších systémů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$, resp. že nalezneme AFM a FM uspořádání ve vzorcích, které jsou nuceny inkorporovat vyšší koncentrace Cr. A skutečně, vzorky $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ s nominálním $x = 0,005$ a skutečným $x = 0,0025$ vykazují téměř čistý PM, což naznačuje, že chrom je opravdu rozpuštěn v matici (obr. 2.22). Ani křivky magnetizace nevykazují žádné známky magnetického uspořádání. Namísto toho magnetizace při vyšších polích saturuje a dokonale kopíruje Brilluinovu funkci (výřez obr. 2.22). Téměř shodný obrázek pozorujeme v případě nominálního $x = 0,01$ a $0,02$ (skutečné $x = 0,005$ a $0,009$). V případě nominálního $x \geq 0,02$ se však složení monokrystalických vzorků značně různí v rámci jednoho ingotu a obecně vykazuje různé magnetické vlastnosti a obsahy Cr. Analýza magnetických vlastností byla přitom následující. Za prvé předpokládáme zamrznání orbitálního elektronového momentu Cr (Cr je $3d$ prvek) [1]. Celkový magnetický moment J je tedy roven spinovému magnetickému momentu S , $J = S$. Za použití dat polní závislosti magnetizace, která byla fitována Brilluinovou funkcí, jsme dostali J_{Brill} a koncentraci atomů Cr v hostitelské matici $n(\text{Cr})_{\text{Brill}}$. Použili jsme tu samou $n(\text{Cr})_{\text{Brill}}$ k fitování dat teplotní závislosti susceptibility za použití Curie-Weissova (CW) zákona, abychom získali J_{CW} pro srovnání. Použili jsme CW zákon daný jako:

$$\chi = \frac{C}{T - T_{\text{CW}}} + \chi_0 \quad (2.4)$$

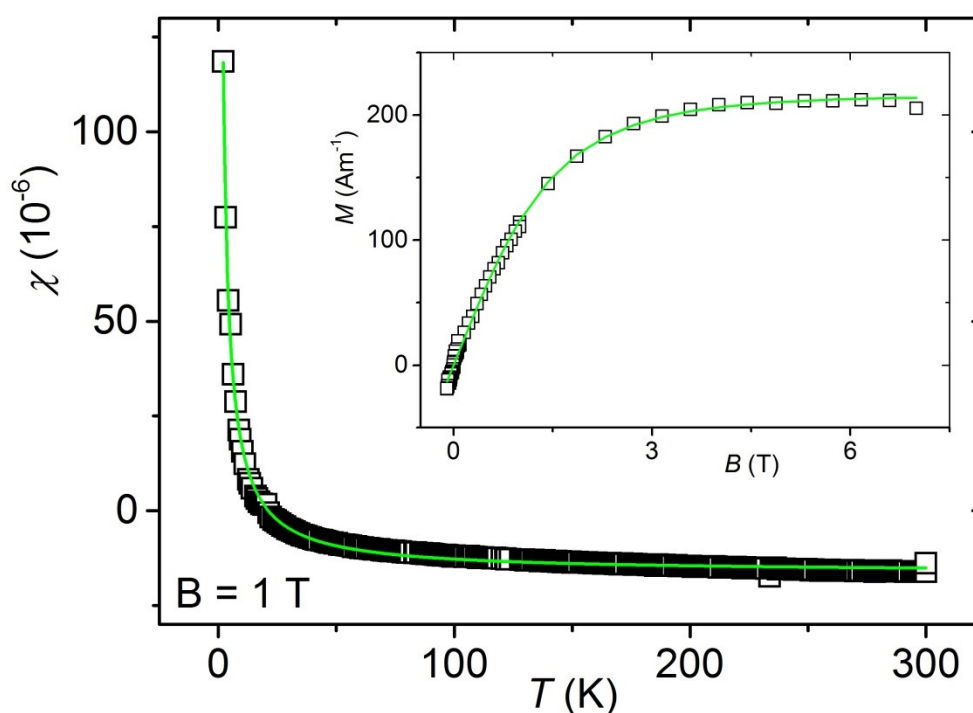
kde χ je magnetická susceptibila, C je Curieova konstanta, T_{CW} je kritická paramagnetická teplota a χ_0 je teplotně nezávislý člen, který většinou zahrnuje diamagnetické/paramagnetické příspěvky hostitelské mřížky. Curieova konstanta může být přitom použita pro výpočet J_{CW} podle vztahu:

$$C = n(\text{Cr})g_J\mu_0\mu_B^2J_{\text{CW}}(J_{\text{CW}} + 1) \quad (2.5)$$

kde Landého faktor je $g_J = 2$ v případě orbitálního zamrznání, μ_0 je permeabilita vakua a μ_B je Bohrov magneton. Tyto parametry shrnuje tab. 2.3.

Takovýto postup poskytuje J , které je lehce vyšší než teoretická hodnota 1,5. To naznačuje, že se tvoří oba typy uvedených defektů, $\text{Cr}_{\text{Bi}}^{-1}$ (chrom efektivně ve stavu Cr^{2+} , $J = 2$) hned vedle Cr_{Bi} (chrom efektivně ve stavu Cr^{3+} , $J = 1,5$). To je v souladu s měřeními Hallova koeficientu, jež ukazují mírnou donorovou aktivitu, jak bylo diskutováno výše. Předpokládáme tvorbu vysokospinového Cr^{2+} . Čtvrtý nepárový elektron Cr^{2+} tak obsadí místo v e_g orbitalu vedle třech elektronů v orbitalu t_{2g} , což je v souladu se slabým krystalovým polem matrice Se. Za předpokladu, že skutečný substituční roztok (žádné clustery, pouze Cr_{Bi}) Cr v Bi_2Se_3 vy-

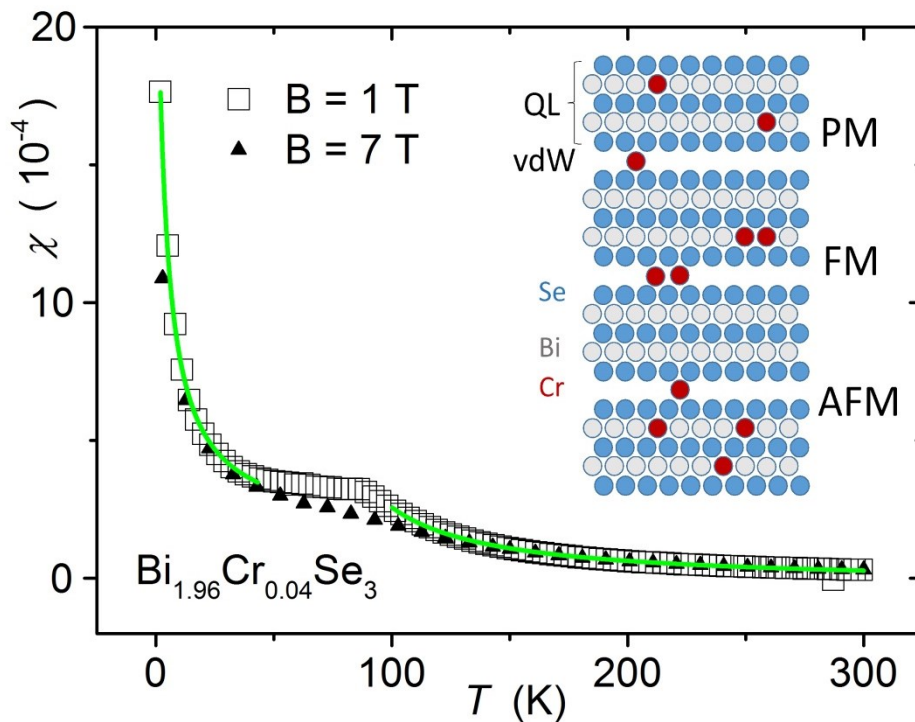
tváří PM, a že AFM/FM jsou produkty sloučenin a klastrů zabudovaných v monokrystalu, je maximum rozpustnosti $x_{MAX} \leq 0,003$ (tab. 2.3). Pozorujeme silnou nehomogenitu v případě vzorků s nominálním $x \geq 0,02$ doprovázenou tvorbou cizích fází $\text{BiCrSe}_3/\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$. Poměrně komplexní magnetické vlastnosti jsou pozorovány v případě jednoho vzorku $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ s nominálním $x = 0,04$ (obr. 2.23). Zatímco pro vysoké teploty vychází z CW fitu kladná T_{CW} , tj. FM uspořádání, pro nízké teploty z CW fitu vychází záporná T_{CW} , tj. AFM uspořádání. Naneštěstí nepozorujeme žádnou hysterezi v magnetizačních datech, abychom tam mohli podpořit FM uspořádání. Věříme, že jde o velmi měkký materiál, tj. že hystereze leží mimo měřicí rozsah.



Obr. 2.22. Teplotní závislost magnetické susceptibilitě monokrystalu $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ s nominálním $x = 0,005$. Tlustá čára představuje fit podle Curie-Weissova zákona (rov. 2.4). Výřez zobrazuje závislost magnetizace na magnetické indukci stejného vzorku monokrystalu. Tlustá čára představuje fit podle Brillouinovy funkce. Diamagnetická část úměrná poli B byla z experimentálních hodnot odečtena.

Takové chování může být vysvětleno částečným obsazením oktaedrických pozic van der Waalovy mezery atomy Cr. Takovéto částečné obsazení, 0,44 z oktaedrických vdW pozic, bylo popsáno v případě *misfit* vrstevnaté sloučeniny odvozené ze systému Bi-Cr-Se v [79]. K tomu bylo dále v [120] publikováno hromadění atomů manganu ve vdW mezeře Bi_2Te_3 epitaxních vrstev. Podle zavedených GKA pravidel (viz kap. 1.5.8) [např. 121], výměnná interakce iontů Cr^{3+} (konfigurace $t_{2g}^3 - e_g^0$) spřažených přes atomy Se při úhlu 90° ,

tvoří FM uspořádání. To je případ dvou atomů Cr v sousedních oktaedrických pozicích v rámci vrstvy kvintupletu nebo vdW mezery. Na druhou stranu most Cr-Se-Cr při úhlu 180° dovoluje výměnou interakci, supervýměnu, $t_{2g}^3 - e_g^3$ iontů Cr^{3+} a je AFM povahy. To je případ dvou atomů Cr v rámci vrstvy kvintupletu nebo samostatného atomu Cr ve vdW mezeře spráženého s Cr na místě po Bi v rámci vrstvy kvintupletu (viz výřez obr. 2.23). Máme tu tak dvě soupeřící interakce, FM a AFM, a to na PM pozadí zředěného tuhého roztoku Cr – osamocené substituční defekty Cr_{Bi} v matici Bi_2Se_3 (viz výřez obr. 2.23). Dodáváme, že pouhý výskyt Cr^{2+} (konfigurace $t_{2g}^3 - e_g^1$) umožňuje FM uspořádání skrze podvojnou výměnu, tj. skrze skutečný elektronový transfer mezi ionty Cr^{3+} a Cr^{2+} . Je zajímavé, že závislost $\chi = f(T)$ je téměř nezávislá na orientaci, tj. rozdíl mezi orientací magnetického pole v rovině a skrze rovinu leží v rámci chyby měření. Takové chování není očekávané v silně anizotropním mediu, ačkoliv je pravděpodobně vlastní Cr v tetradymitových krystalech, jak naznačuje Sb_2Te_3 dopovaný Cr [1]. Překvapivým je také vliv intenzity magnetického pole (obr. 2.23). Takovému podivnému chování volá po důkladné studii na větším množství vzorků a je mimo záběr této práce.



Obr. 2.23. Teplotní závislost magnetické susceptibilitě monokrystalu s nominálním složením $Bi_{1.96}Cr_{0.04}Se_3$ při $B = 1$ a 7 T. Tlusté čáry jsou fity podle Curie-Weissova zákona (rov. 2.4). Výstupy shrnuje tabulka 2.3. Výřez zobrazuje tři způsoby uložení malého množství atomů Cr v rámci vrstev kvintupletu nebo mezi těmito vrstvami – ve van der Waalově mezeře Bi_2Se_3 vedoucí k PM, FM a AFM stavu – viz text.

Tab. 2.3. Magnetické vlastnosti monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ při $B = 1 \text{ T}$ ($x_{\text{Brill}} \cong n_{\text{Brill}}/7,06 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Brillouinova funkce byla použita při fitování experimentálních dat měřených při $T = 2 \text{ K}$. Celkové momentové číslo iontu Cr bylo vypočteno z Brillouinovy funkce J_{Brill} a z Curie- Weissova zákona, J_{CW} . Data v případě $x = 0,04$ nemohou být interpretována v rámci Brillouinovy funkce. J_{CW} je tak vypočten s použitím x_{XRF} . Viz obr. 2.23. Dodáváme, že detekční limit Cr v XRF experimentech je $x \leq 0,001$.

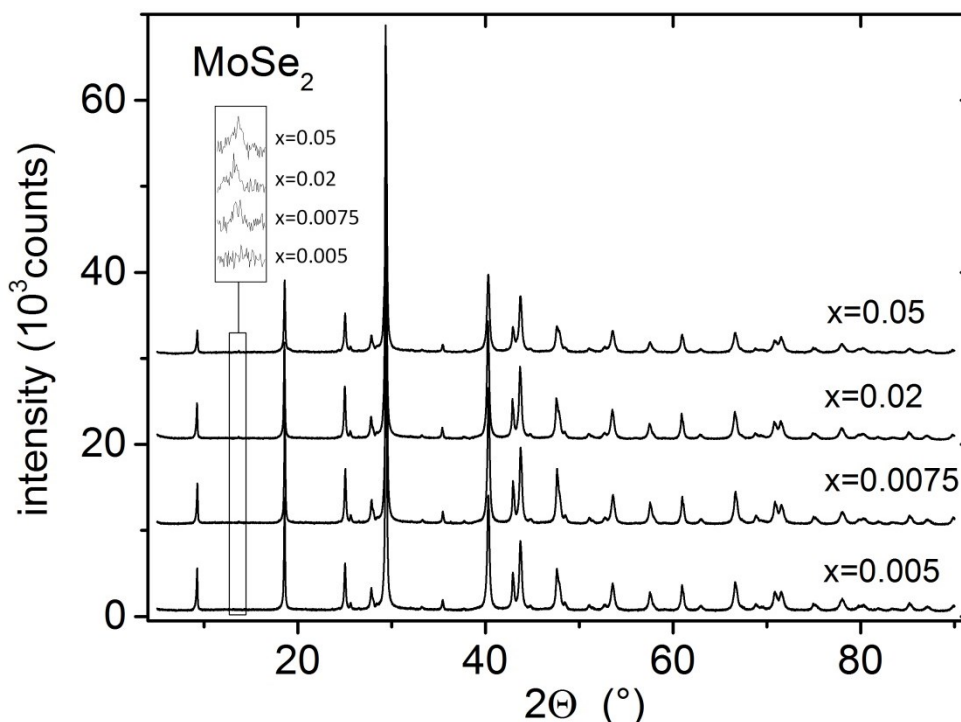
nominální x	$x_{\text{Brill}}/x_{\text{XRF}}$	$J_{\text{Brill}}/J_{\text{CW}}$	$n(\text{Cr})_{\text{Brill}} (10^{19}\text{cm}^{-3})$	$T_{\text{CW}}(\text{K})$	$\chi_0 (10^{-6})$	Rozsah fitu (K)
0,005	0,001/0,0025	1,77/1,84	0,65	-0,7	16,3	2-300
0,01	0,003/0,005	1,70/168	2,1	1,0	20,1	2-300
0,02	0,0026/0,009	1,71/1,74	1,83	-0,5	-2,9	2-300
0,04 LT	-/0,019	-/2,0	-	-4,0	132	2-45
0,04 HT	-/0,019	-/2,3	-	60	-16	100-300

2.4.2 Systém $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$

$\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ byl studován kompozičním rozsahu $x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,02; 0,03$ a $0,05$ (nominálně).

2.4.2.1 Interpretace práškové RTG difrakční analýzy

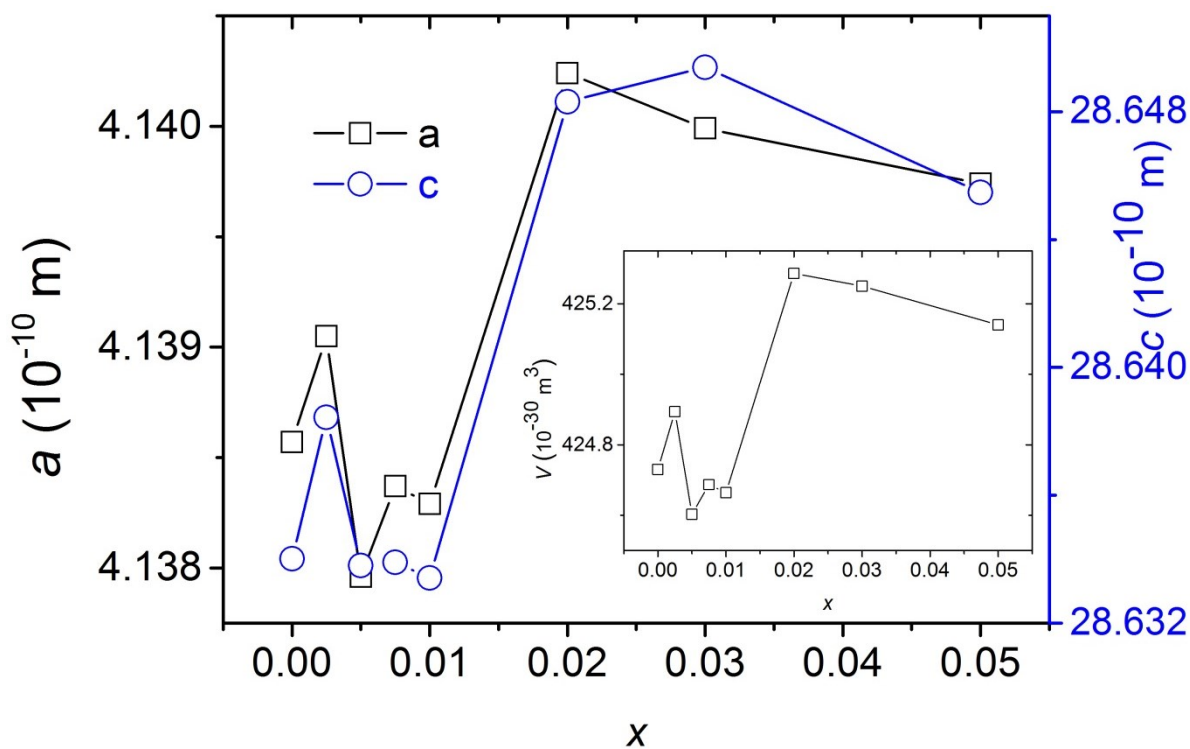
Typické difraktogramy $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ získané z rozpráškovaných monokrystalů jsou zobrazeny na obr. 2.24. V případě $x \leq 0,005$ mohou být všechny píky přiřazeny ke struktuře Bi_2Se_3 . Druhá fáze se objevuje v případě $x \geq 0,0075$ (jeden velmi malý pík při $2\Theta \approx 13,7^\circ$, (002) odpovídající MoSe_2). Tento pík je těžko detekovatelný pro všechny nominální koncentrace začínající u $\text{Bi}_{1,9925}\text{Mo}_{0,0075}\text{Se}_3$ i pro měření s vysokým rozlišením. Důležitým faktem je, že intenzita tohoto píku se zvyšuje zanedbatelně se zvyšující se nominální koncentrací Mo (výřez na obr. 2.24).



Obr. 2.24. Difraktogramy monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ pro nominální $x = 0-0,05$. Je zde jasný důkaz cizí fáze (pík při $2\Theta = 13,7^\circ$) pro $x = 0,0075$ směrem k $0,05$, který může být přiřazen MoSe_2 (výřez). Tento pík není detekovatelný v případě nominálního $x = 0,005$. Difraktogramy jsou pro větší jasnost posunuty vertikálně.

Odtud plyne, že množství MoSe_2 , které způsobuje uvedenou reflexi, je téměř konstantní, nezávislé na nominálním složení. To ukazuje, že toto množství odráží pouze rozdíl v rozpustnosti Mo v tuhém Bi_2Se_3 mezi teplotou krystalizace/růstu ($\approx 710^\circ\text{C}$) a teplotou temperace (550°C). Dodáváme, že pro práškovou difrakci byla použita pouze vnitřní část objemu

monokrystalu, abychom vyloučili přítomnost sloučenin segregovaných na povrchu. Toto množství MoSe_2 tak musí odpovídat množství MoSe_2 precipitovanému z objemu monokrystalu. Precipituje především v rámci mikroskopických dutin, kterými jsou malé bublinky vyplněné peletkami MoSe_2 . Takové mikroskopické dutiny se vyskytují ve velké většině selenidových (sulfidových) monokrystalů. To je vidět i na obrázku ze SEM prezentovaném níže (obr. 2.27). Zbytek MoSe_2 nerozpustný v pevné fázi při teplotě růstu krystalu zůstává na povrchu vykrystalizovaného objemu vzorku (ingotu). Mřížkové parametry hostitelské struktury, $a = 0,413856(2)$ nm a $c = 2,86342(1)$ nm, jsou v dobré shodě s mřížkovými parametry v databázi (PDF-4+/ICCD). Pozorujeme, že mřížkové parametry a a c mírně klesají se zvyšující se koncentrací Mo směrem k nominálnímu $x = 0,01$ a stejně tak i objem elementární buňky (viz obr. 2.25).



Obr. 2.25. Závislost mřížkových parametrů a a c a objemu elementární buňky V (výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ pro nominální $x = 0-0,05$.

Tento pokles v mřížkových parametrech a objemu elementární buňky je nicméně v rámci experimentální chyby pro $x \leq 0,01$. V případě $x > 0,01$ pozorujeme skokové zvýšení mřížkových parametrů hostitelské mříže. Toto zvýšení odráží změnu ve stechiometrii hostitelské struktury kvůli precipitaci MoSe_2 , která silně posouvá stechiometrii hostitelské struktury směrem k Se-ochuzenému/Bi-obohacenému stavu. Na základě výsledků z práškové RTG difrakce uzavíráme, že substituční rozpustnost Mo v tuhém Bi_2Se_3 jak je určena vzorcem Bi_2 .

$x\text{Mo}_x\text{Se}_3$ je velmi nízká ($x \leq 0,005$) ve stavu blízkém rovnováze při teplotě 550 °C, avšak mírně roste s rostoucí teplotou. Poznamenáváme, že nepozorujeme žádný MoSe_2 v práškové RTG difrakci vzorku $\text{Bi}_{1,9925}\text{Mo}_{0,0075}\text{Se}_3$ temperovaného při teplotě 670 °C. Používáme zde nominální koncentrace, ačkoliv ty skutečné mohou být v hostitelské struktuře mnohem nižší (viz v případě $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$ – tab. 2.1). Výskyt precipitovaného MoSe_2 v rámci mikroskopických dutin činí nemožným analyzovat složení hostitelské matrice (substituční Mo) precizněji, např. s použitím atomové absorpční spektroskopie.

Tab. 2.4. Srovnání nominální koncentrace Mo monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ rostlých FMC s jejich mřížkovými parametry při 300 K.

$x_{\text{nominální}}$	a (10^{-10}m)	c (10^{-10}m)	V (10^{-30}m^3)
0	4,13857	28,63401	424,730
0,0025	4,13905	28,63844	424,894
0,005	4,13796	28,6338	424,603
0,0075	4,13837	28,6339	424,687
0,01	4,13829	28,63341	424,664
0,02	4,14024	28,64831	425,286
0,03	4,13999	28,64939	425,25
0,05	4,13974	28,64548	425,14

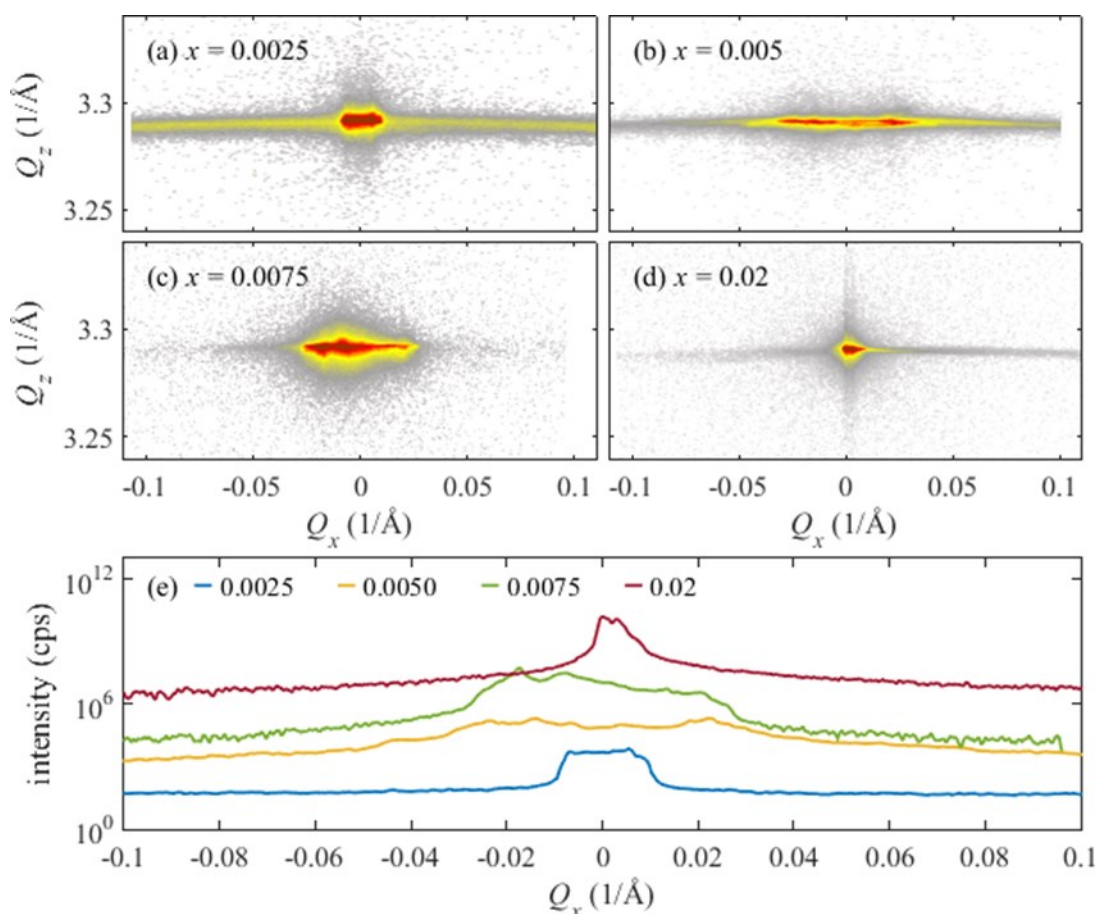
2.4.2.2 Interpretace RTG difrakční analýzy s vysokým rozlišením

K zobrazení náhodně pootočených mozaikových bloků jsme použili RTG difrakční analýzu s vysokým rozlišením, aby tak více osvětlila nesrovnalosti diskutované níže. Měřili jsme mapy reciprokého prostoru okolo hlavního maxima 000,15 vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$. Výsledky jsou zobrazeny na obr. 2.26 (detaily viz [103, 104]).

Je zajímavé, že horizontální rozmytí je intenzivnější pro vzorky s koncentrací Mo $x = 0,0025$ a $x = 0,005$ [výřezy (a, b)]. Tyto vzorky tak obsahují mnohem více malých dezorientovaných domén, než je tomu v nedopovaném vzorku (viz obr. 2.8 dole). Ve výřezech (c) a (d), jenž zobrazují výsledky pro $x = 0,0075$ a $x = 0,02$, je intenzita horizontálního rozmytí srovnatelná s tou pro nedopovaný vzorek. Relativní množství malých dezorientovaných domén je tak znovu malé.

Je třeba dodat, že uvedená horizontální rozmytí, výřezy (a)-(c), vykazují podstatné horizontální rozšíření hlavního difrakčního maxima. To může být vysvětleno přítomností několika málo dezorientovaných domén (zrn). Pozorujeme, že charakteristická dezorientace se zvyšuje se zvyšujícím se x a dosahuje maxima při $x = 0,0075$. To je ve shodě s výskytem dvojrstev

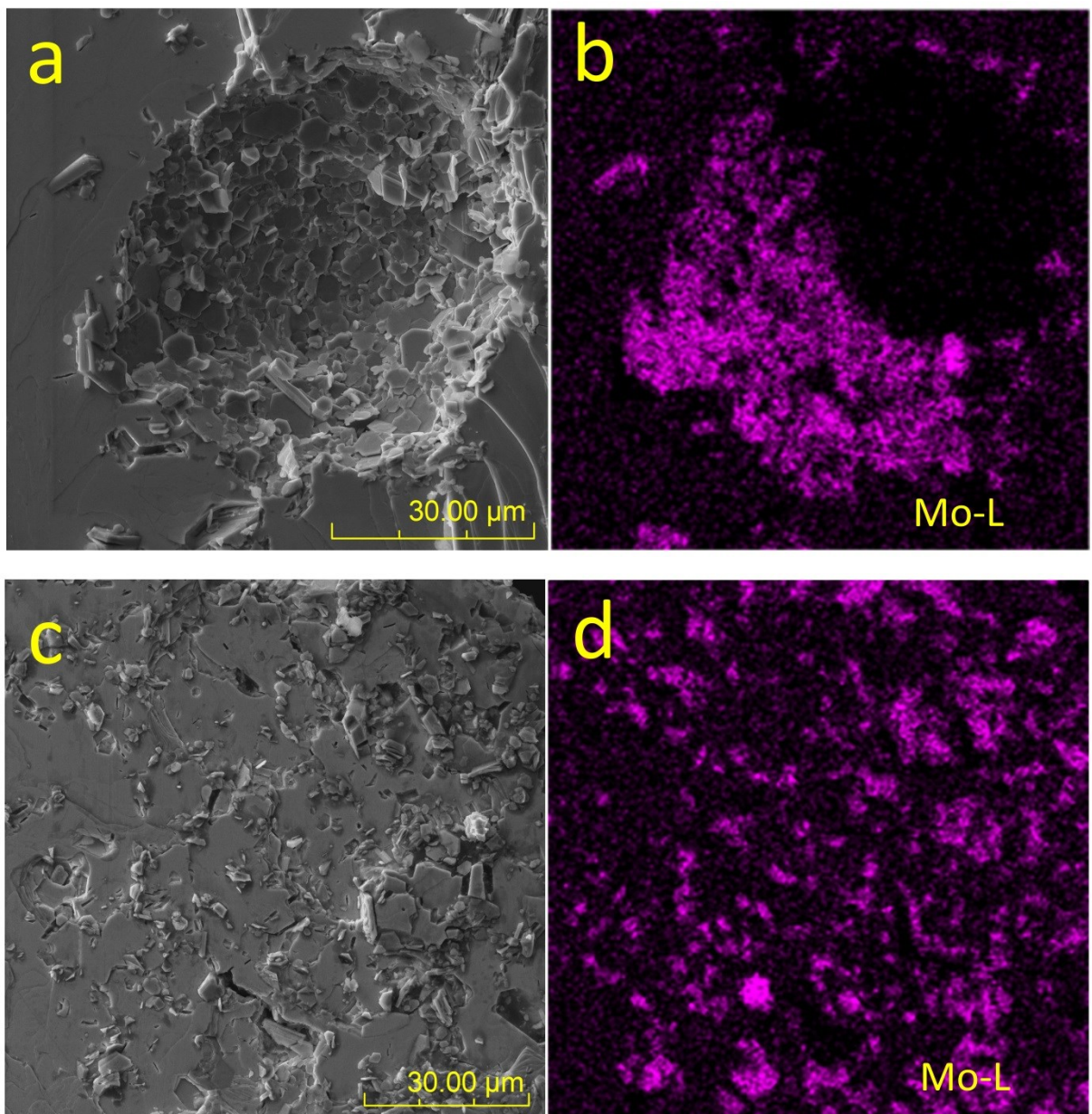
Bi_2 , diskutovaných níže. Ve vzorku s $x = 0,02$ však nejsou taková velká dezorientovaná zrna viditelná. Z vertikální šířky difrakčního maxima můžeme vyvodit, že velikost dezorientovaných zrn je srovnatelná s koherenční šířkou primárního RTG paprsku, může tak dosahovat velikosti několika stovek nm nebo více. Zatímco strukturní kvalita vzorků z hlediska RTG difrakce klesá se zvyšující se koncentrací x (Mo), vzorek s $x = 0,02$ se opět stává strukturně dokonalým. Tento obrázek odráží vyčerpání/formování bodových defektů (Bi_i , Bi_{Se} a V_{Se}) a dvojrstev Bi_2 při procesu dopování. Tento závěr je navíc v souladu s transportními měřeními; v případě $x \geq 0,02$ jsou transportní vlastnosti $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ srovnatelné s těmi v případě čistého Bi_2Se_3 . Nepřítomnost širokých horizontálních rozmytí souvisí s nejvyšším výkonovým faktorem. Dodáváme, že uvedené mapování reciprokého prostoru je reprodukovatelné a vykazuje podobné vlastnosti i po vícenásobném sloupenutí tenké vrstvičky materiálu za použití lepicí pásky. Nepozorujeme žádné známky pro souvislé dvojrstvy Bi_2 , které byly publikovány v [122]; v uvedené práci byly však vzorky Bi_2Se_3 temperovány na vzduchu.

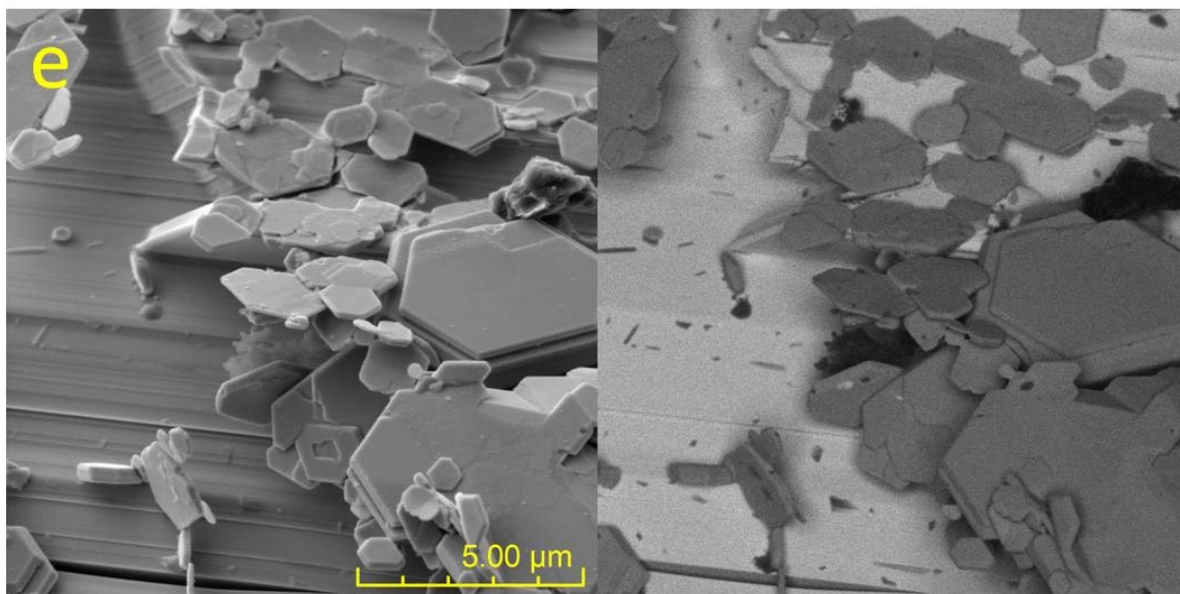


Obr. 2.26. Mapy reciprokého prostoru RTG difrakce s vysokým rozlišením měřené podél 000.15 bodů reciproké mříže monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ s $x = 0,0025-0,02$ [panely (a)-(d)]. Barevná škála pokrývá pět dekad rozptylové intenzity. Na panelu (e) jsou zobrazeny horizontální výřezy map podél difrakčního maxima. Křivky jsou pro přehlednost posunuty vertikálně. Pro nedopovaný Bi_2Se_3 viz obr. 2.8 a 2.9.

2.4.2.3 Interpretace SEM/EDS analýzy

SEM/EDS analýza je zobrazena na obr. 2.27. EDS analýza vykazuje velmi nízkou (pokud vůbec nějakou) koncentraci molybdenu na čerstvě štípnutém povrchu monokrystalu $\text{Bi}_{1,9925}\text{Mo}_{0,0075}\text{Se}_3$. Dodáváme, že nominální koncentrace Mo leží v rámci detekčního limitu (≈ 1 at.%) EDS zařízení. Pozorujeme náhodně precipitované klastry MoSe_2 (na základě detailní bodové EDS analýzy), které jsou zabudované v dutinách objemu monokrystalu nebo na jeho povrchu (obr. 2.27). Precipitace MoSe_2 v dutinách je v souladu s rozdílovým množstvím MoSe_2 diskutovaným v kap. 2.4.2.1. Výskyt precipitátů MoSe_2 se dramaticky snižuje se snižující se nominální koncentrací Mo.



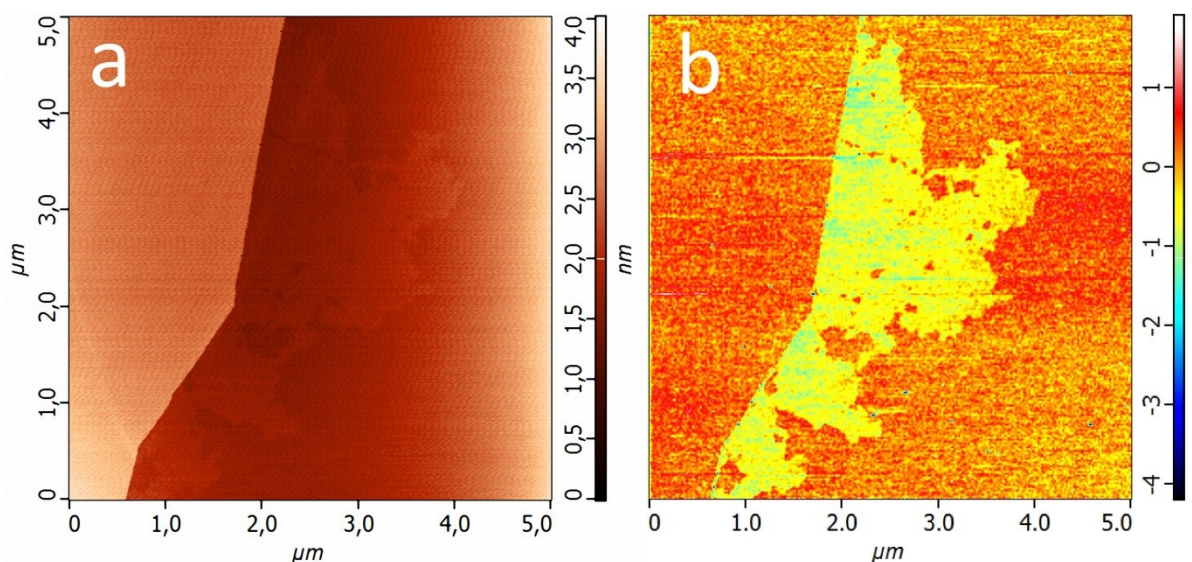


Obr. 2.27. a) SEM snímek dutiny čerstvě štíplého monokrystalu s odpovídajícím b) EDS mapováním obsahu molybdenu. Chybějící signál Mo v horní pravé části skenu je způsoben stínícím efektem kvůli topografii měřené oblasti. c) SEM sken přirozeného povrchu vyrostlého monokrystalu s odpovídajícím d) EDS mapováním obsahu molybdenu. EDS analýza segregovaných pelet e) dává poměr Mo:Se 1:2. Všechna měření byla vykonána na monokrystalech $\text{Bi}_{1,9925}\text{Mo}_{0,0075}\text{Se}_3$.

2.4.2.4 Interpretace mikroskopie atomárních sil (AFM)

Typické mapování mikroskopii atomárních sil (AFM) na bezvadném povrchu, kde EDS analýza ukázala pouze stopové množství Mo (pod detekčním limitem), je zobrazeno na obr. 2.28 a) (topologie) a 2.28 b) (fázový obraz). Pozorujeme zde vrstevnaté defekty $\approx 0,35$ nm tloušťky rozprostírající se laterálně přes relativně velké plochy, větší než několik μm . Tato oblast představuje kontrast ve fázovém obrazu, tj. materiálové odlišnosti týkající se hustoty/adheze nebo tvrdosti jsou hlavními příčinami pro přilnavost hrotu k těmto bodům v kontrastu se zbytkem materiálu. To silně naznačuje vnoření dvojvrstvy Bi_2 , jež má nejlepší shodu, co se týká tloušťky [122]. Dodáváme, že tyto defekty se v objemu vyskytují poměrně často. Objevují se opakovaně, po každém sloupnutí vrstvy. Nabízí se možnost, že takové vrstvy vedou k přednostní/snažší štěpnosti, a tak k jejich očividně vyššímu výskytu. Avšak, takové Bi_2 vrstvy mezi kvintuplety Bi_2Se_3 by neměly vést k preferenční štěpnosti podél vdW rovin, kvůli zesílení vdW vazby mezi dvojvrstvami a vrstvami kvintupletu Bi_2Se_3 [123]. Tvorba dvojvrstev Bi_2 je řízena podstechiometrií Se kvůli precipitaci MoSe_2 . MoSe_2 difunduje směrem k povrchu nebo směrem k dutinám a ponechává tak strukturu Bi_2Se_3 ochuzenou o Se. Stav Bi_2Se_3 ochuzený o Se běžně vede ke tvorbě vakancí po Se, které se chovají jako donory

snížující rozptylové časy volných elektronů [124-126]. Překvapivě se opak zdá být pravdou v případě $x < 0,01$, jak vyplývá z transportních měření níže. Pozorujeme snižování koncentrace elektronů a zvyšování jejich pohyblivosti při procesu dopování Mo (viz kap. 2.4.2.5). To je doprovázeno tvorbou dvojvrstev Bi_2 mezi vrstvami kvintupletu Bi_2Se_3 , jak prokázala měření AFM. Změřená tloušťka odpovídá tloušťce dubletů Bi_2 [123, 127]. Odtud plyne, že Mo má tendenci podporovat tvorbu dvojvrstev namísto vakancí po Se, V_{Se} . Výsledky transportních měření popsané níže podporují toto tvrzení. Dodáváme, že pro tři precipitované atomy Mo produkujeme pouze jeden atom Bi pro dvojvrstvu. To znamená, že „kompletní“ dvojvrstva Bi_2 by se měla objevit v každé 600 vrstvě kvintupletu Bi_2Se_3 pro $\Delta x = 0,01$. Uspořádané dvojvrstvy jsou charakteristickou vlastností pro stechiometricky vyšší struktury Bi-Se, např. Bi_4Se_3 [127]. Dodáváme, že tloušťky trojvrstvy MoSe_2 či dvojvrstvy MoSe jsou 0,65 a 0,45 nm.

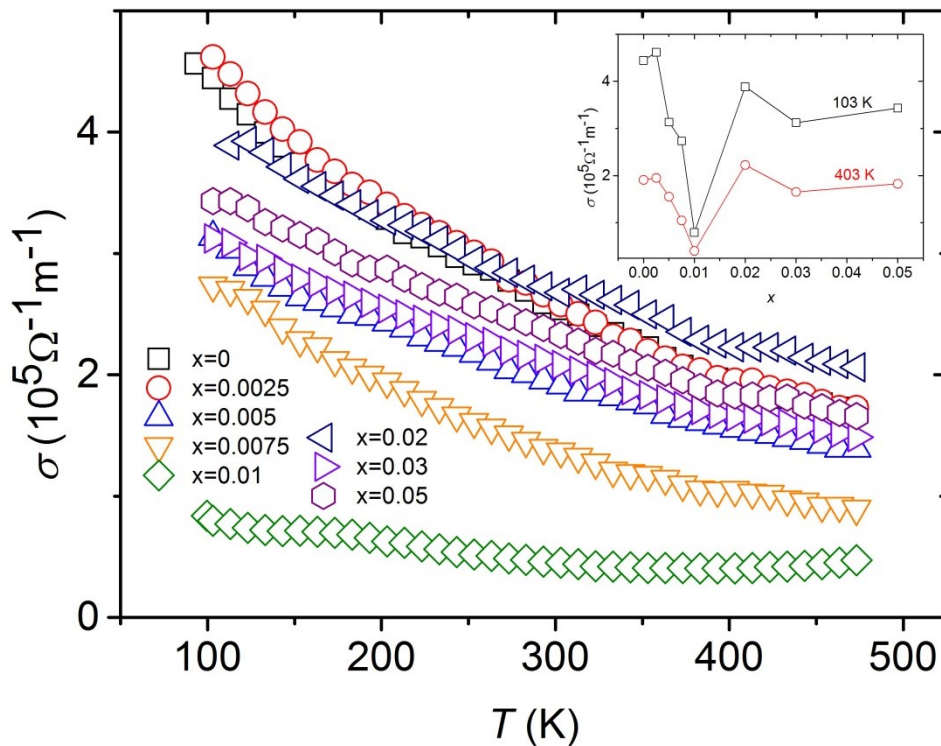


Obr. 2.28. AFM mapování topografie a) a fázového kontrastu b) monokrystalu $\text{Bi}_{1,9925}\text{Mo}_{0,0075}\text{Se}_3$. Výška vertikální ostré hrany odpovídá vrstvě kvintupletu Bi_2Se_3 (0,95 nm). Od této hrany se doprava rozprostírá vrstevnatý defekt s tloušťkou 0,35 nm, jež je srovnatelná s tloušťkou dvojvrstvy Bi_2 .

2.4.2.5 Interpretace transportních měření

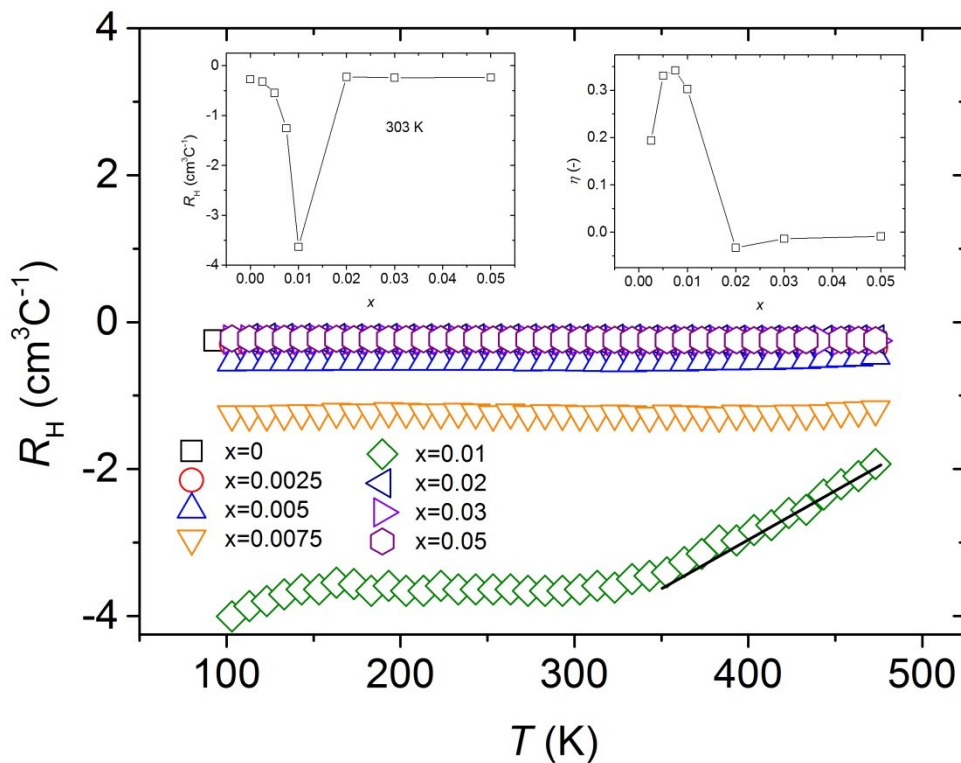
Teplotní závislosti elektrické vodivosti $\sigma(\perp c)$, Hallova koeficientu $R_{\text{H}}(\parallel c)$ a Seebeckova koeficientu $\alpha(\Delta T \perp c)$ jsou zobrazeny na obr. 2.29-2.31. Výřezy zobrazují závislosti těchto parametrů na koncentraci x . Hodnoty za pokojové teploty shrnuje tab. 2.5.

Teplotní závislost uvedených parametrů naznačuje, že se v případě všech vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ jedná o degenerovaný polovodič. Všechny uvedené parametry naznačují, že až do koncentrace $x \approx 0,01$ se molybden chová jako akceptor. Při uvedené koncentraci všechny tři parametry vykazují extrém. Ve srovnání s čistým (nedopovaným) Bi_2Se_3 Hallova koncentrace n i elektrická vodivost σ se řádově snižují v případě $x = 0,01$, zatímco Seebeckův koeficient α je téměř trojnásobně vyšší ve srovnání s čistým Bi_2Se_3 . Na druhou stranu, v případě $x \geq 0,02$ mírně roste koncentrace elektronů a všechny parametry těchto vzorků jsou shodné s těmi jako v případě nedopovaného vzorku. V případě $x = 0,01$ se Hallova koncentrace s teplotou zvyšuje, což naznačuje aktivační proces. Jednoduchá Arrheniova analýza dává aktivační energii $E_A \approx 0,09$ eV (tlustá černá čára na obr. 2.30), kterou předběžně přiřazujeme aktivační energii substitučních defektů Mo, jak bude diskutováno níže. Aktivační energie všech přirozených defektů v Bi_2Se_3 je však blízká nule [126] a zakázaný pás je publikován v rozsahu 0,22-0,3 eV [7, 128]. Vysvětlením může nicméně být bipolární transport, a to z pohledu poněkud náhlého poklesu Seebeckova koeficientu nad teplotou 350 K. Zvýšení koncentrace VNN v případě $x \geq 0,02$ je pravděpodobně spojeno s návratem ke struktuře defektů výchozího Bi_2Se_3 , jak už bylo diskutováno v kapitole 2.4.2.2.

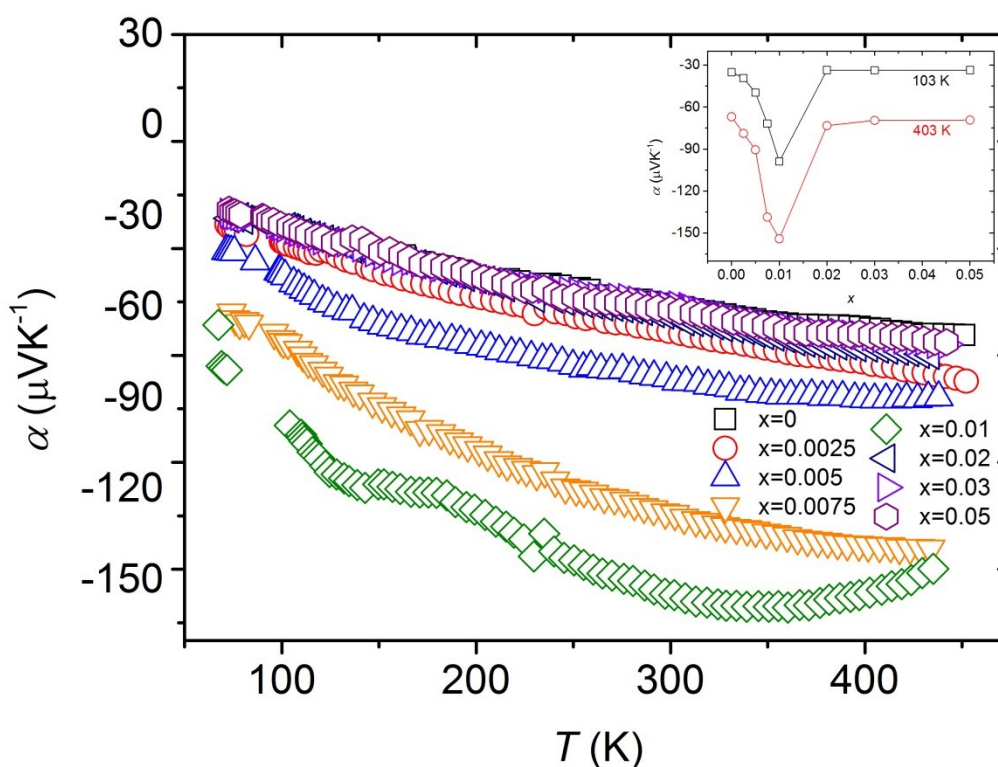


Obr. 2.29. Závislost elektrické vodivosti na teplotě a nominální koncentraci Mo (výřez) monokystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$.

Je zajímavé, že nominální dopovací účinnost je nízká a nabývá hodnot $\eta \approx 0,2$ v případě $x = 0,0025$ a zůstává téměř konstantní s hodnotou $\eta \approx 0,3$ v případě následujících třech vzorků s $x = 0,005-0,01$, následovaná téměř nulovou účinností v případě $x \geq 0,02$ (viz obr. 2.30). Nominální účinnost je poněkud nízká; $\eta = 1$ odpovídá poskytnutí jedné díry jedním atomem Mo. Dopovací účinnost prvku obecně klesá se zvyšující se koncentrací v Bi_2Se_3 většinou kvůli vlastnímu kompenzačnímu efektu (nebo interakcí s) přirozenými defekty [108, 129]. Jestliže uvažujeme velmi nízkou substituční rozpustnost ($x \leq 0,005$), nízká (a téměř konstantní až do $x = 0,01$) dopovací účinnost silně naznačuje neobvyklou interakci s přirozenými defekty. Ačkoliv se DFT výpočty ve výstupech trochu liší, můžeme uzavřít, že defekty s nejnižší energií tvorby jsou selenové vakance, V_{Se} , intersticiály Bi, Bi_i , a antistrukturální defekty Bi_{Se} , které jsou všechny donory [32, 33, 34-37]. Pokles např. koncentrace V_{Se} tak vysvětluje akceptorové chování pozorované při dopování Mo. To je ovšem v rozporu s precipitací MoSe_2 , která zásadně posouvá stechiometrii hostitelské struktury směrem ke stavu Se-ochuzeném/Bi-oboženém. Se-ochuzený stav pro změnu vede spíše k tvorbě než vyčerpání těchto bodových defektů [34, 126, 130]. Tento rozpor odráží tvorbu dvojvrstev Bi, kterou se v této kapitole budeme ještě zabývat.



Obr. 2.30. Závislost Hallova koeficientu na teplotě a nominální koncentraci Mo (levý výřez) monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$. Pravý výřez zobrazuje nominální dopovací účinnost $\eta = \Delta n/c(\text{Mo})$ – viz popis obr. 2.15. Černá čára představuje data pro Arrheniův fit ($n = C e^{E_A/k_B T}$) pro případnou aktivaci $\text{Mo}_{\text{Bi}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{Bi}}^{+1} + e^-$; $E_A \approx 0,09$ eV.



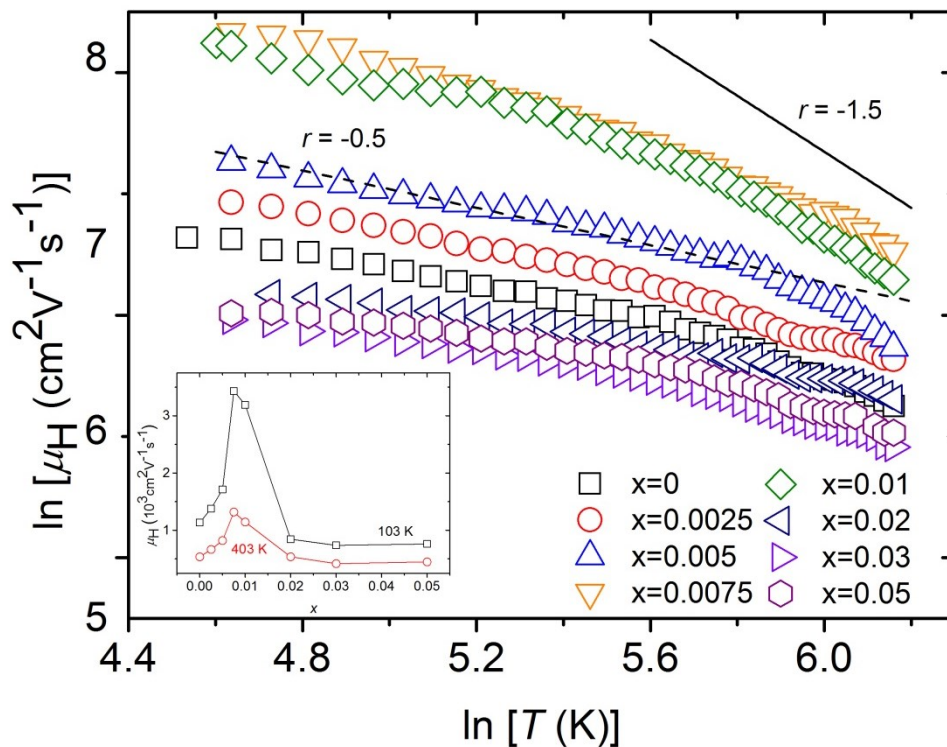
Obr. 2.31. Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě a nominální koncentraci Mo (výřez) monokystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$.

Tab. 2.5. Srovnání transportních parametrů monokystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ rostlých FMC při 300 K.

$x_{\text{nominální}}$	$\sigma (10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1})$	$R_{\text{H}} (\text{cm}^3 \text{C}^{-1})$	$n (10^{19} \text{cm}^{-3})$	$S (\mu\text{VK}^{-1})$
0	2,54	-0,270	2,31	-59,0
0,0025	2,54	-0,317	1,97	-69,0
0,005	1,91	-0,546	1,14	-85,0
0,0075	1,37	-1,255	0,50	-129,0
0,01	0,45	-3,633	0,17	-156,0
0,02	2,68	-0,225	2,78	-63,5
0,03	2,08	-0,240	1,97	-62,0
0,05	2,33	-0,238	2,60	-61,5

Mimoto pohyblivost vzorků dopovaných Mo ($x \leq 0,01$) vzrůstá směrem k hodnotě vyšší, než je pohyblivost nedopovaného Bi_2Se_3 (obr. 2.32), což je kontra-intuitivní a je formálně v rozporu s jakoukoliv tvorbou bodových defektů. Naznačuje to spíše přítomnost nějakého ozdravného procesu vedoucího ke zvětšení střední volné dráhy / rozptylových časů VNN. Dominantními donory zde mohou být Bi_i , Bi_{Se} a V_{Se} . Z toho plyne, že podobně jako snížení koncentrace elektronů, je zvýšení koncentrace VNN v souladu se snížením koncentrace defektů. To je však opět v rozporu s Se-ochuzeným stavem. Ačkoliv pokles např. v koncentraci V_{Se} může ústít v posun rozptylového mechanismu směrem k rozptylu na akus-

tických fononech, pozorujeme spíše mírné než významné změny ve změně mechanismu rozptylu VNN. S odkazem na obr. 2.32 uzavřeme, že ve vyšetřovaném teplotním rozsahu je dominantním rozptylovým mechanismem rozptyl na optických fononech [131]. Ačkoliv kombinace rozptylu na ionizovaných příměsích a akustických fononech odpovídá experimentu stejně tak dobře. Vyšší pohyblivost byla publikována v případě nedopovaného Bi_2Se_3 [131], ačkoliv pro vzorky jejichž koncentrace VNN byla o více jak řád nižší $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Zmíněný článek naznačuje, že koncentrace VNN řádu 10^{17} cm^{-3} je spojena s optimem pohyblivosti VNN v Bi_2Se_3 s nejnižším rozptylovým poměrem; tzn. že pohyblivost klesá pro nižší koncentrace VNN ($\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Tento jev je připsán velmi vysoké dielektrické funkci kvůli silným nízko frekvenčním optickým fononům, což vede ke snížení Coulombovské interakce VNN s ionizovanými příměsemi. Otázka, proč pohyblivost znovu klesá při dalším snižování koncentrace VNN zůstává nicméně autory nezodpovězena. Tato práce naznačuje, že tomu tak je kvůli změnám ve struktuře defektů (viz kap. 2.4.2.2).

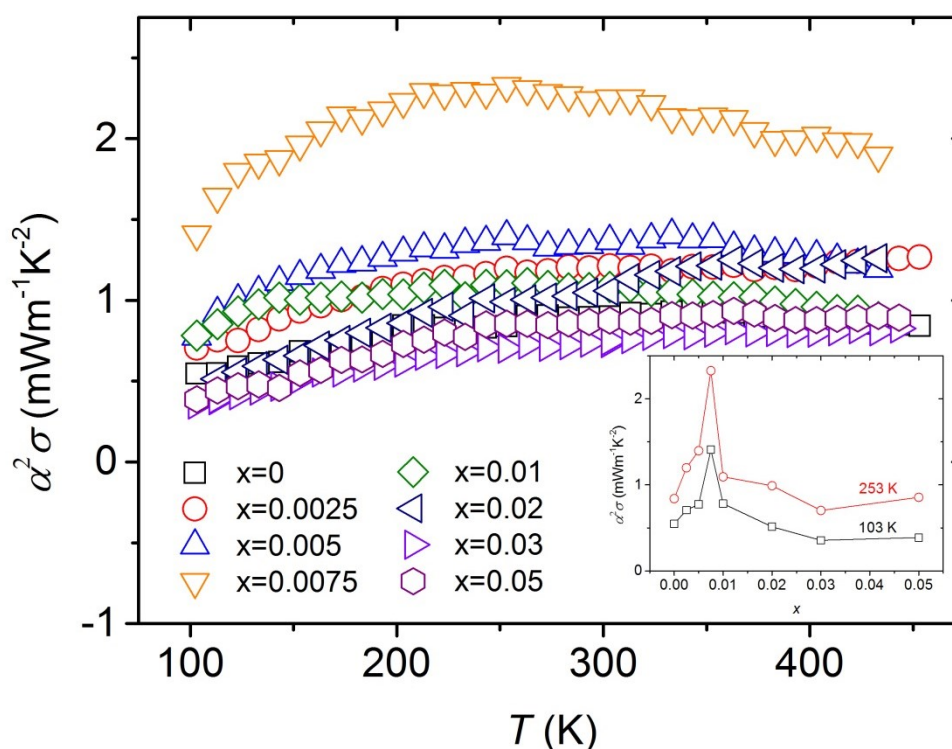


Obr. 2.32. Logaritmická závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě a nominální koncentraci Mo (výřez) monokystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$. Tučná čára odpovídá rozptylu na akustických fononech, čárkovaná rozptylu na optických fononech. Rozptyl na akustických fononech je dominantním nad $T = 400 \text{ K}$, nezávisle na dopování.

Snižování pohyblivosti VNN v případě $x > 0,01$ je pravděpodobně spojeno s návratem struktury defektů k výchozímu Bi_2Se_3 , jak bylo diskutováno v kapitole 2.4.2.2. Ačkoliv po-

strádáme experimentální důkaz, předpokládáme návrat ke struktuře s vysokou koncentrací bodových defektů (Bi_i , Bi_{Se} a V_{Se}) kvůli vysoké podstechiometrii Se. Jelikož jsou všechny defekty donory [34], vzrůst koncentrace elektronů v případě $x > 0,01$ zahrnuje tvorbu defektů.

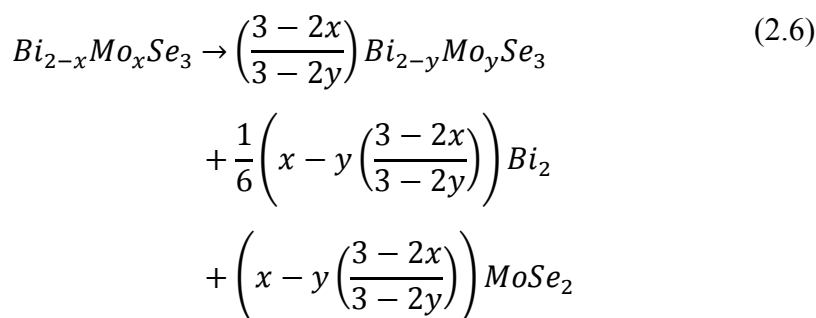
Vzrůst pohyblivosti VNN vede k velkému výkonovému faktoru $\sigma\alpha^2 \geq 2 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ rozprostírajícímu se přes široký teplotní rozsah 150-400 K (obr. 2.33). Podle našich nejlepších znalostí nebyl tak vysoký výkonový faktor přes takový teplotní interval v případě Bi_2Se_3 dosud publikován. Obvykle dosahuje výkonový faktor $2 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ pro malý teplotní rozsah [50, 132].



Obr. 2.33. Závislost výkonového faktoru na teplotě a nominální koncentraci Mo (výřez) monokystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$.

Na základě těchto experimentálních dat navrhujeme následující scénář. Za prvé předpokládáme, že malé množství Mo tvoří substituční defekty Mo_{Bi} (Mo^{3+} substituuje Bi^{3+}) a neposkytuje žádné volné nositele až do vyšší teploty v případě $x = 0,01$, kde Mo^{3+} může poskytnout elektron, formálně přijímající stav Mo^{4+} , $\text{Mo}_{\text{Bi}}^{1+}$ (obr. 2.30). Toto malé množství Mo nicméně katalyzuje tvorbu dvojvrstev Bi_2 . Substituční rozpustnost Mo může být odhadnuta z redukované (60%) relativní dopovací účinnosti pro vzorek s $x = 0,0025$ ve srovnání se vzorky s $x = 0,005-0,01$. 40% rozdíl totiž odpovídá tvorbě substitučního Mo^{3+} . Z toho můžeme odhadnout substituční rozpustnost $y \approx 0,001$ (viz rov. 2.6 níže). Přebytek molybdeny precipi-

tuje ve formě MoSe_2 s tím, že posunuje stechiometrii směrem k Bi-obohacenému/Se-ochuzenému stavu. Nedostatek Se vede k tvorbě dvojvrstev Bi_2 namísto intersticiálů Bi , Bi_i , antistrukturálních defektů Bi_{Se} nebo vakancí, V_{Se} , které se tvoří v nedopovaném Bi_2Se_3 [34]. Dvojvrstvy na oplátku značně zvyšují vazebné energie mezi vrstvami kvintupletů a ionicitu vnějších atomů Se ve vrstvách kvintupletů Bi_2Se_3 [123], což v podstatě vede ke snížení koncentrace přirozených defektů v cyklickém scénáři „slepice vs. vejce“. Zda-li takový proces může překonat nízkou pohyblivost VNN povrchových stavů [131] je otevřenou otázkou. Bylo by to však velmi prospěšné pro studium topologických stavů. Celková stechiometrie může být vyjádřena následující reakcí:



První až třetí člen na pravé straně zde odpovídá substituční rozpustnosti Mo, tvorbě dvojvrstev Bi_2 a segregaci MoSe_2 ; y tudíž odpovídá substituční rozpustnosti $y \approx 0,001$.

Narážíme nicméně na další poněkud problematický bod. Podle rentgenové difrakce s vysokým rozlišením vykazují vzorky s nejvyšší pohyblivostí ($x = 0,005-0,01$) nejméně uspořádanou strukturu (viz kap 2.4.2.2 výše). Nedopované vzorky a vzorky s $x \geq 0,02$ překvapivě vykazují strukturální uspořádání. Neuspořádanost struktury jednoznačně odporuje ozdravnému procesu a vysoké pohyblivosti VNN.

Tyto rozpory volají po vysvětlení. Tato práce ukazuje, že neuspořádaná struktura není v případě Bi_2Se_3 nezbytně spojena s nízkou pohyblivostí. Spíše opak je pravdou. To otvírá otázku, jak zacházet s pohyblivostí ve vrstevnatých binárních krystalech. Výsledky silně naznačují, že monokrystaly Bi_2Se_3 (a možná i jiné vrstevnaté struktury) by měly být považovány za nedokonalou (nekoherentní) strukturu ve smyslu přenosu náboje; i malé množství nanoskopických defektů v jinak dokonalém krystalu zhorší pohyblivost VNN. Nejvíce se vyskytujícími defekty v Bi_2Se_3 jsou selenové vakance, V_{Se} , intersticiály Bi , Bi_i a antistrukturální defekty Bi_{Se} [34-37]. Tyto defekty zavádí dodatečný rozptyl VNN a snižují střední volnou dráhu VNN. Z toho plyne, že intrinzičká pohyblivost VNN dokonalé struktury může být mnohem vyšší, než je experimentálně měřená pohyblivost. Takové nanoskopické defekty představují příliš vysoké bariéry pro průchod VNN, zkracující jejich střední rozptylový čas. Naše výsledky naznačují, že dopování může modifikovat nebo případně zmenšit tyto nanoskopické defek-

ty. Ačkoliv dopováním ve skutečnosti zavádíme další defekty, současně jsou to defekty s nižšími bariérami. Tento jev byl publikován v polykrystalickém vrstevnatém SnSe₂ skrze dopování fluorem [133]. My jsme tento jev pozorovali již v chromem dopovaném Bi₂Se₃ (viz kap. 2.4.1 výše) a nyní ho, mnohem výrazněji, pozorujeme v případě molybdenem dopovaném Bi₂Se₃. Dodáváme, že tento jev nemůže být přiřazen transportu dvěma typy nositelů náboje. Je zajímavé, že tento jev vedl ke značnému zvýšení výkonového faktoru k jeho maximální hodnotě; podle analýzy provedené v [134] je maximum výkonového faktoru $\sigma\alpha^2 \approx 2 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ v případě optimální elektrické vodivosti $\sigma_{\text{opt}} \approx 1400 \text{ Scm}^{-1}$ při pokojové teplotě. Vzrůst výkonového faktoru může odrážet buď vzrůst pohyblivosti VNN, nebo spíše energetickou závislost navozenou pohyblivostí, kdy dosahujeme vyššího Seebeckova koeficientu ve smyslu Mottovy rovnice (rov. 2.7) důkladně pojednané v [90]. Seebeckův koeficient α zde závisí na logaritmických derivacích podle energie, a to energeticky závislé koncentraci n VNN (zde ve skutečnosti hustoty stavů (DOS)) a energeticky závislé pohyblivosti μ VNN na Fermiho hladině E_F :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (2.7)$$

Změna ve struktuře defektů může zlepšit druhou část závorky (rov. 2.7). Ke skokovému zvýšení v hustotě stavů, které zvýší energetickou závislost koncentrace n VNN a efektivní hmotnost m_{ef} ($\mu = e\tau/m_{ef}$), pravděpodobně nedojde kvůli parabolické pásové struktuře [107]. Ve skutečnosti se tyto dva příspěvky vznikající z n a m_{ef} mají tendenci vyrušit. Zůstáváme tak pouze s energeticky závislým relaxačním časem τ (rov. 2.8):

$$\frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \cong \frac{1}{\tau} \frac{d\tau(E)}{dE} \quad (2.8)$$

Tento výraz může být důvodem pro poměrně vysoký Seebeckův koeficient α navzdory tomu, že je tvořen vysoce pohyblivými elektrony. K tomu dochází na pozadí přechodu od rozptylu bodovými defekty k méně energeticky náročnému, ale více energeticky závislému rozptylu jinými defekty (např. dvojvrstvy, mosaicita).

3 ZÁVĚR

Vyšetřovali jsme změny mikrostruktury a transportních vlastností Bi_2Se_3 vyvolané dopováním Cr a Mo. Metodou řízeného chladnutí taveniny (FMC) jsme připravili série monokrystalických vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ a $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ v kompozičním rozsahu $x = 0-0,04$ a $x = 0-0,05$ (nominálně) ve stavu blízkému rovnováze při $T = 823$ K. Všechny tyto vzorky byly charakterizovány práškovou RTG difrakcí a měřením transportních vlastností: měrné elektrické vodivosti $\sigma(i \perp c)$, Hallova koeficientu R_H ($B \parallel c$) a Seebeckova koeficientu α ($\Delta T \perp c$). Vybrané vzorky byly dále charakterizovány RTG difrakcí s vysokým rozlišením, skenovací elektronovou mikroskopií vybavenou energiově disperzním analyzátozem (SEM EDS), rentgenovou fluorescencí (XRF), mikroskopií atomárních sil (AFM) a měřením magnetické susceptibility χ ($B \parallel c$ i $B \perp c$).

Chrom i molybden vykazují akceptorové chování, ačkoliv jejich dopovací účinnost je poněkud nízká. Dopovací účinnost Cr dosahuje přibližně 10 %, Mo 30 % (tzn. $\approx 0,1$, resp. $0,3$ děr na atom). Skutečná (substituční) rozpustnost Cr v Bi_2Se_3 je $x \approx 0,003$ a Mo v Bi_2Se_3 $x \approx 0,001$.

V případě systému $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ předpokládáme, že se v kompozičním rozsahu $x = 0,003-0,02$ tvoří nanoprecipitáty; cizí fáze ($\text{BiCrSe}_3/\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$) se objevují pro $x \geq 0,02$. Tento závěr je v souladu s měřeními EDS/XRF/AFM. Mapování reciprokého prostoru odhalilo změnu v mozaicitě. Myslíme si, že změny vyvolané dopováním Cr vedly k mimořádnému chování transportních vlastností u Bi_2Se_3 . Mimořádné chování Seebeckova koeficientu a pohyblivosti volných nositelů náboje vedlo ke zvýšenému výkonovému faktoru u dopovaných krystalů. Z našeho pohledu to naznačuje mimořádné energetické filtrování volných elektronů. Navrhujeme tři možné mechanismy. Za prvé jde o zachycení elektronu kvůli smíšenému valenčnímu stavu $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$. Tvorba nanoprecipitátů založených na sloučenině Cr dále vede k energeticky závislému rozptylu elektronů. Pozměněná mozaicita nakonec může vyvolat výhodné energetické filtrování elektronů. Pro termoelektrické aplikace by další změny způsobu přípravy mohly být prospěšné, pokud jde o optimalizaci nanostrukturování. Pozměněná kinetika může např. vést k vyšší koncentraci menších inkluzí. Magnetizační data podporují obrázek načrtnutý na základě transportních dat. Navíc naznačují soupeření feromagnetické a antiferomagnetické interakce na paramagnetickém pozadí zředěného tuhého roztoku Cr v matici Bi_2Se_3 . Monokrystaly dopované Cr jsou tak hodny zájmu, zejména co se týká způsobu jejich přípravy, kde kinetika i termodynamika hrají podobnou roli.

V případě $\text{Bi}_{2-x}\text{Mo}_x\text{Se}_3$ se objevuje cizí fáze (MoSe_2) při $x \geq 0,0075$. Množství této fáze je přitom nezávislé na nominální koncentraci dopantu. Kvůli precipitaci MoSe_2 dopování Mo posune složení matice směrem ke stavu Se-ochuzenému/Bi-obohacenému. Se-ochuzený stav vyvolá tvorbu vakancí Se, V_{Se} , intersticiálů Bi, Bi_i , a antistrukturních defektů, Bi_{Se} (jenž jsou donory) v nedopovaném Bi_2Se_3 . Bi_2Se_3 tak vykazuje elektrickou vodivost n -typu. Naproti tomu Se-ochuzené složení vede k tvorbě dvojvrstev Bi_2 v Mo dopovaném materiálu, jak je vidět z experimentů mikroskopie atomárních sil (AFM). Uzavíráme tak, že dopování Mo napomáhá tvorbě dvojvrstev Bi_2 a snižuje tvorbu příslušných přirozených bodových defektů. Jestliže tvorba dvojvrstev Bi_2 posiluje vazbu mezi kvintuplety Bi_2Se_3 , podporuje tak vyčerpání přirozených defektů vyvolaných původně dopováním Mo ve scénáři „slepice vs. vejce“. Tvorba dvojvrstev a snižování přirozených defektů se saturuje při $x \approx 0,01$. Podle difrakce s vysokým rozlišením a transportních měření, další posun směrem k Se-ochuzenému složení pro $x > 0,01$ obnovuje původní strukturu a složení defektů Bi_2Se_3 . Zdali tvorba dvojvrstev může zlepšit pohyblivost volných nositelů povrchových stavů na Bi_2Se_3 kvintupletech, zůstává zatím otevřenou otázkou.

Naše práce ukazuje, že neuspořádaná struktura u Bi_2Se_3 není nezbytně doprovázena nízkou pohyblivostí volných nositelů náboje. Spíše opak je pravdou. Z toho vyplývá, že intrinzičká pohyblivost volných nositelů náboje této struktury je mnohem vyšší, než experimentálně získané hodnoty. Bodové defekty (V_{Se} , Bi_i a Bi_{Se}) představují bariéry, které jsou příliš vysoké pro procházející elektrony. Zdá se však, že počet defektů nebo jejich bariér může být snížen dopováním. Ačkoliv tak ve skutečnosti dopováním zavádíme další defekty, tyto představují nižší energetické bariéry a tedy vyšší pohyblivost volných nositelů. Tento jev jsme pozorovali v případě Cr-dopovaného Bi_2Se_3 a je zřetelnější v případě Mo-dopovaného Bi_2Se_3 . Z toho vyplývá, že rozptyl na ionizovaných příměsích nemusí být pro termoelektrické vlastnosti tak výhodným, jak se věřilo. Energetické bariéry tvořené např. V_{Se} se zdají být pro pohyblivost nositelů a výkonový faktor škodlivé. Tyto výsledky naznačují, že vysoká pohyblivost je pro dosažení vysokého výkonového faktoru důležitější, než je rozptylový mechanismus. Lze navíc očekávat, že přechodným kovem navozená mozaicita sníží tepelnou vodivost, což je příznivé pro hodnoty parametru termoelektrické účinnosti ZT .

4 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Dyck, J. S., Drasar, C., Lostak, P., Uher, C., Phys. Rev. B 71 (2005) 115214.
- [2] Kulbachinski, V. A., Tarasov, P. M., and Bruck, E., Physica B 368 (2005) 32–41.
- [3] Kulbachinski, V. A., Tarasov, P. M., and Brück, E., JETP Letters, Vol. 81, No. 7, (2005) 342–345.
- [4] Kulbachinski, V. A., Tarasov, P. M. and Brück, E., Journal of Experimental and Theoretical Physics, Vol. 101, No. 3, (2005) 528–534.
- [5] Hor, Y. S., Roushan, P., Beidenkopf, H., Seo, J., Qu, D., Checkelsky, J. G., Wray, L. A., Hsieh, D., Xia, Y., Xu, S.-Y., Qian, D., Hasan, M. Z., Ong, N. P., Yazdani, A., and Cava, R. J., Phys. Rev. B 81 (2010) 195203.
- [6] Pearton, S. J., Abernathy, C. R., Norton, D. P., Hebard, A. F., Park Y. D., Boatner, L. A., Budai, J. D., Mat. Sci. and Eng. R 40 (2003) 137.
- [7] Zhang, H., Liu, C.-X., Qi, X.-L., Fang Y., and Zhang, S.-C., Nat. Phys. 5 (2009) 438–442.
- [8] Chen, Y. L., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Liu, Z. K., Mo, S.-K., Qi, X. L., Zhang, H. J., Lu, D. H., Dai, X., Fang, Z., Zhang, S. C., Fisher, I. R., Hussain, Z., Shen, Z.-X., Science 325 (2009) 178.
- [9] Kuroda, K., Arita, M., Miyamoto, K., Ye, M., Jiang, J., Kimura, A., Krasowskii, E. E., Chulkov, E. V., Iwasawa, H., Okuda, T., Shimada, K., Ueda, Y., Namatame, H., and Taniguchi, M., Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 076802.
- [10] Xiao-Liang, Q, and Zhang, S.-Ch., Physics Today, 2010, 63(1).
- [11] Moore, J., Nature Physics, 5 (2009), 378–380.
- [12] Analytis, J. G., McDonald, R. D., Riggs, S. C., Chu, J.-H., Boebinger, G. S., and Fisher, I. R., Nature Physics, 6 (2010) 960-964.
- [13] Uher, C., Materials Aspect of Thermoelectricity, CRC Press, 2017.
- [14] Rowe, D. M., Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Press, 2006.

- [15] Abrikosov, N. Kh. And Bankina, V. F., ZhNkh, 3 (1958) 659.
- [16] Zhukov, A. A., Frolov, V. V., Davyson, S. V., Roshina, V. R., and Kuleshova, N. N., Izvest Akad. Nank. S.S.S.R., Metaly 1 (1983) 183.
- [17] Hawlett, B., Miara, S., and Bever, M., Trans. AIME 230 (1964) 1367.
- [18] Abrikosov, N. Kh., Poretskaya, I. V., and Ivanova, I. P., ZhNKh, 4 (1959) 2525.
- [19] Abrikosov, N. Kh. Bankina, V. F. and Kharitonovitch, V. M., Semiconductor Compounds and Its Properties, Nauka, Moscow, 1967.
- [20] Boiling, G., J. Chem. Phys. 33 (1960) 305.
- [21] Itskevitch, E. C., Sov Phys. J.E.T.P. 11 (1960) 255.
- [22] Jenkins, J. O., Rayne, J. A., and Ure, R. W., Phys. Rev. B 5 (1972) 3171.
- [23] Goldsmid, H. J., Proceedings of the 5th Conference on Physics of Semiconductors, p. 1015, Prague, 1960.
- [24] Lovett, D. R., Semimetals and Narrow Band Gap Semiconductors, Pion Limited, London, 1977.
- [25] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., and Luitz J., WIEN2k, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Technical Universitas Wien, Vienna, Austria, 2001.
- [26] Tran, F., and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [27] Aguilera, I., Friedrich, C., and Blügel, S., Phys. Rev. B. 88 (2013) 165136.
- [28] Subvol, F., Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17, Springer-Verlag, 1983.
- [29] Kulbachinskii, V.A., Miura, N., Arimoto, H., Ikaida, T., Lostak, P., Horak, J., Drasar, C., Journal of the Physical Society of Japan. 1999, 68(10).
- [30] Gao, Y. B., He, B., Parker, D., Androulakis, I., and Heremans, J. P., Phys. Rev. B. 90 (2014) 125204.

- [31] Tichy, L., and Horák, J., Phys. Rev. B., 19 (1979) 1126.
- [32] Hor, Y. S., Richardella, A., Roushan, P., Xia, Y., Checkelsky, J. G., Yazdani, A., Hasan, M. Z., Ong, N. P., Cava, R. J., Phys. Rev. B, 79 (2009) 195208.
- [33] Horak, J., Stary, Z., Lostak, P., Pancir, J., J. Phys. Chem. Solids 51 (1990) 1353-1360.
- [34] Tumelero, M. A., Faccio, R., Pasa, A. A., J. Phys.-Condes. Matter 28 (2016).
- [35] Huang, F. T., Chu, M. W., Kung, H. H., Lee, W. L., Sankar, R., Liou, S. C., Wu, K. K., Kuo, Y. K., Chou, F. C., Phys. Rev. B 86 (2012)
- [36] Wang, S.-X., Zhang, P., Li, S.-S., arXiv:1201.2469 (2012).
- [37] Xue, L., Zhou, P., Zhang, C. X., He, C. Y., Hao, G. L., Sun, L. Z., Zhong, J. X.
- [38] Huang, F.-T., Chu, M.-W., Kung H. H., et. al. Phys. Rev. B, 86 (2012) 081104.
- [39] Madsen, G. K. H., and Singh, D. J., Comp. Phys. Commun. 175 (2006) 67.
- [40] Matzas, M., Proceedings of the 12th International Conference on Physics of Semiconductors (ed. M. H. Pilkuhn), Stuttgart, Germany, 1974.
- [41] Horak, J., Koudelka, L., Klikorka, J., and Sibka, L., Phys. Stat. Solidi (b), 111 (1982) 575.
- [42] Weissenstein, J., Horak, J., Tichy, L., and Vasko, A., Cryst. Lattice Defects 8 (1980) 223.
- [43] Kasparova, J., Drasar, C., Krejcova, A., Benes, L., Lost'ak, P., Chen, W., Zhou, Z. H., Uher, C., Journal of Applied Physics 97 (2005).
- [44] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K., Ando, Y., Physical Review B 84 (2011).
- [45] Chen, Z. L., Analytis, J. G., Chu, J.-H., et al. Science 325 (2009) 178.
- [46] Choi, Y. H., Jo, N. H., Lee, K. J., Lee, H. W., Jo, Y. H., Kajino, J., Takabatake, T., Ko, K. T., Park, J. H., Jung, M. H., Applied Physics Letters 101 (2012) 152103.
- [47] Kuroda, K., Arita, M., Miyamoto, K., et al., Phys Rev. Lett. 105 (2010) 076802.

- [48] Androulakis, J., and Beciragic, E., *Solid State Commun.* 173 (2013) 5.
- [49] Li, H., Song, Y. R., Yao, M.Y., Zhu, F. F., Liu, C.H., Gao, C.L., Jia, J. F., Qian, D., Yao, X., Shi, Y.J., Wu, D., *Journal of Applied Physics* 113 (2013).
- [50] Yang, H., Liu, L. G., Zhang, M., Yang, X. S., *Solid State Communications* 241 (2016) 26-31.
- [51] Singh, R., Shukla, K. K., Kumar, A., Okram, G. S., Singh, D., Ganeshan, V., Lakhani, A., Ghosh, A. K., Chatterjee, S., *Journal of Physics-Condensed Matter* 28 (2016).
- [52] Zhang, L., Zhao, D., Zang, Y., Yuan, Y., Jiang, G., Liao, M., Zhang, D., He, K., Ma, X., and Xue, Q., *APL Mater.* 5 (2017) 076106.
- [53] Sharma, S., and Yadav, C. S., *AIP Conference Proceedings* 2005 (2018) 040006.
- [54] Niu, W., Du, K., Wang, S., Zhang, M., Gao, M., Chen, Y, Liu, H., Zhou, W., Song, F., Wang, P., Xu, Y., Wang, X., Shen, J., and Zhang, R., *Nanoscale* 34 (2017).
- [55] Ska, R., Shirolkar, M. M., Dhara, B., Kulkarni, S., Deshpande, A., *Chemical Physics Letters* 638 (2015) 94–98.
- [56] Pelenovich, V. O., Xiao, R., Liu, Y., Liu, P., Li, M., He, Y., Fu, D., *Thin Solid Films* 577 (2015) 119–123.
- [57] Li, H., Song, Y. R., Yao, M.-Y., Zhu, F., Liu, C., Gao, C. L., Jia, J.-F., Qian, D., Yao, X., Shi, Y. J., and Wu, D., *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 043926.
- [58] Kulbachinskii, V. A., Kytin, V. G., Kudryashov, A. A., Tarasov, P. M., *Journal of Solid State Chemistry* 193 (2012) 47–52.
- [59] Sugama, Y., Hayashi, T., Nakagawa, H., Miura, N., Kulbachinskii, V. A., *Physica B* 298 (2001) 531-535.
- [60] Lošťák, P., Drašar, Č., Klichová, I., Navrátil, J., Černohorský, T., *Phys. Stat. Sol. (b)* 200 (1997) 289.
- [61] Song, C.-L., Jiang, Y.-P., Wang, Y.-L., Li, Z., Wang, L., He, K., Chen, X., Ma, X.-C., and Xue, Q.-K., *Physical Review B* 86 (2012) 045441.

- [62] Amaladass, E. P., Satya, A. T., Sharma, S., Vinod, K., Mani, A., *Journal of Alloys and Compounds* 775 (2019) 1094-1100.
- [63] Singh, R., Shukla, K. K., Kumar, A., Okram, G. S., Singh, D., Ganeshan, V., Lakhani, A., Ghosh A. K., and Chatterjee, S., *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2016) 376001.
- [64] Zhang, M., Liu, L., Yang, H., *Journal of Alloys and Compounds* 678 (2016) 463-467.
- [65] Boledzyuka, V. B., Kovalyuka, Z. D., Kudrinskiia, Z. R., and Shevchenko, A. D., *Technical Physics* 60 (2015) 1658–1662.
- [66] Yang, H., Liu, L. G., Zhang, M., Yang, X. S., *Solid State Communications* 241 (2016) 26-31.
- [67] Shen, J., He, W.-Y., Yuan, N. F. Q., Huang, Z., Cho, C.-w., Lee, S. H. Hor, Y. S., Law, K. T., Lortz, R., *npj Quantum Materials* 2 (2017) 59.
- [68] Sun, G. , Qin, X., Li, D., Zhang, J., Ren, B., Zou, T., Xin, H., Paschenc, S. B., Yan, X., *Journal of Alloys and Compounds* 639 (2015) 9-14.
- [69] Kondo, R., Yoshinaka, T., Imai, Y., and Maeda, A., *Journal Of the Physical Society of Japan* 82 (2013).
- [70] He, T, Yang, X., Terao, T., Uchiyama, T., Ueno, T., Kobayashi, K., Akimitsu, J., Miyazaki, T., Nishioka, T., Kimura, K., Hayashi, K., Happo, N., Yamaoka, H., Ishii, H., Liao, Y.-F., Ota, H., Goto, H., Kubozono, Y., *Physical Review B* 97 (2018) 104503.
- [71] Janiček, P., Drašar, Č., Lošťák, P., Vejpravová, J., Sechovský, V., *Physica B: Condensed Matter* 403 (2008) 3553-3558.
- [72] Kou, X. F., Jiang, W. J., Lang, M. R., Xiu, F. X., He, L., Wang, Y., Yu, X. X., Fedorov, A. V., Zhang, P., and Wang, K. L., *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 063912.
- [73] Liu, M., Zhang, J., Chang, C.-Z., Zhang, Z., Feng, X., Li, K., He, K., Wang, L.-L., Chen, X., Dai, X., Fang, Z., Xue, Q.-K., Ma, X., and Wang, Y., *Phys. Rev Lett.* 108 (2012) 036805.
- [74] Haazen, P. P. J., Laloe, J.-B., Nummy, T. J., Swagten, H. J. M., Jarillo-Herrero, P., Heiman, D., and Moodera, J. S., *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 082404.

- [75] Choi, Y. H., Jo, N. H., Lee, K. J., Yoon, J. B., You, C. Y., and Jung, M. H., *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 07E312.
- [76] Kim, J., Jhi, S.-H., MacDonald, A. H., and Wu, R., *Phys. Rev. B* 96 (2017) 140410(R).
- [77] Zhang, J.-M., Ming, W., Huang, Z., Liu, G.-B., Kou, X., Fan, Y., Wang, K. L., and Yao, Y., *Phys. Rev. B* 88 (2013) 235131.
- [78] Shabunina, G. G., Kireeva, E. V., Aminov, T. G., *Russ. J. Inorg. Chem.* 41 (1996) 1496.
- [79] Clarke, S. M., and Feedman, D. E., *Inorg. Chem.* 54 (2015) 2765.
- [80] Bahk, J.-H., Bian, Z., Zebarjadi, M., Santhanam, P., Ram, R., *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 072118.
- [81] Faleev, S. V., and Leonard, F., *Phys. Rev. B* 77 (2008) 214304.
- [82] Narducci D., Selezneva, E., Cerofoliny, G., Frabboni, S., Ottaviani, G., *J. Solid State Chem.* 193 (2012) 19.
- [83] Deng, B., Liu, F., and Zhu, J., *Phys. Rev. B* 96 (2017) 174404.
- [84] Seixas, L., Abdalla, L. B., Schmidt, T. M., Fazzio, A., Miwa, R.H., *Journal of Applied Physics* 113 (2013).
- [85] Nussbaum, A., *Fyzika polovodičových součástek*, SNTL, Praha, 1965.
- [86] Askerov B. M.: *Kinetičeskije efekty v poluprovodnikach*, izd. Nauka, Leningrad, 1970.
- [87] Heikes, R. R., and Ure, R. W., *Thermoelectricity: Science and Engineering*, Interscience Publishers, New York – London, 1961.
- [88] Nolas, G. S., Sharp, J., Goldsmid, H. J., *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [89] Tan, G., Zhao, L.-D., Kanatzidis, M. G. *Chem. Rev.* 116 (2016) 12123.
- [90] Heremans, J. P., Jovovic, V., Toberer, E. S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., Yamanaka, S., Snyder, G. J., *Science* 321 (2008) 554-557.

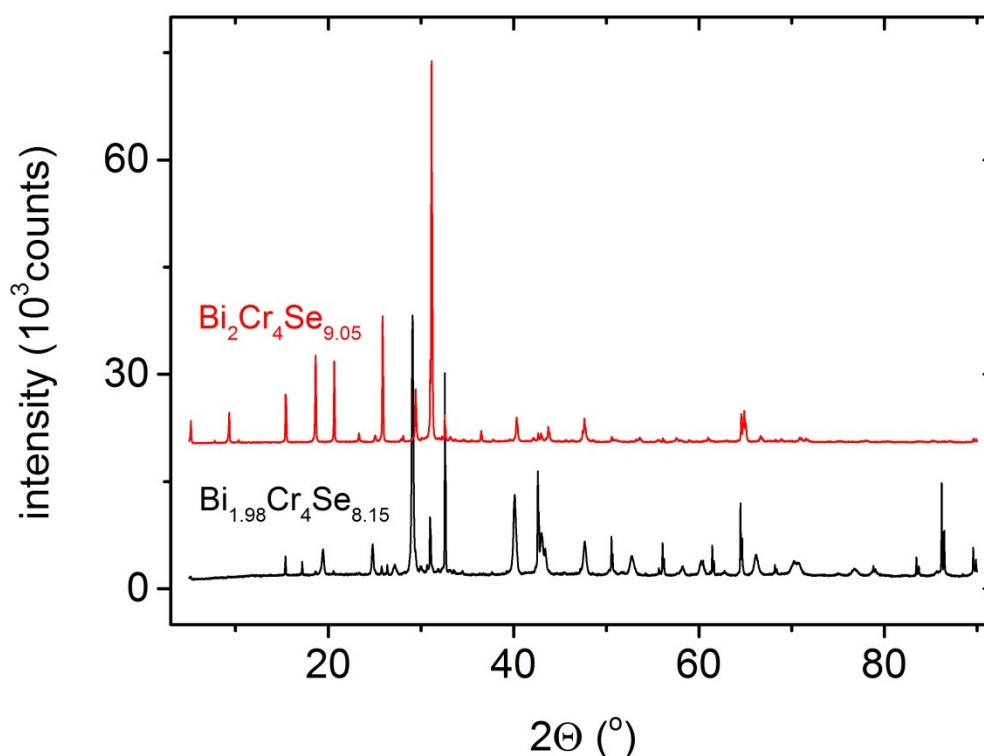
- [91] Kulbachinskii, V. A., Brandt, N. B., Cheremnykh, P. A., Azou, S. A., Horak, J., Lostak, P., Phys. Status Solidi B 160 (1988) 237-243.
- [92] Kulbachinskii, V. A., Negishi, H., Sasaki, M., Gimán, Y., Inoue, M., Lostak, P., Horak, J., Phys. Status Solidi B 199 (1997) 505-513.
- [93] Jaworski, C. M., Kulbachinskii, V. A., Heremans, J. P., Phys. Rev. B 80 (2009) 233201.
- [94] Kulbachinskii, V. A., Kytin, V. G., Tarasov P. M., Yuzeeva, N. A., Phys. Solid State 52 (2010) 1830-1835.
- [95] Blundell, S., Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, 2014.
- [96] Blundell, S., Exchange and ordering, The European School on Magnetism, [online]. 2011 [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: <http://magnetism.eu/esm/2011/slides/blundell-slides1.pdf>.
- [97] Šulcová, P., Beneš, L. Experimentální metody v anorganické technologii. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008.
- [98] Knotek, P., Chanova, E., Rypacek, F. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications 33 (2013) 1963-1968.
- [99] Ye, Z., Zhao, X. Journal of Microscopy-Oxford 238 (2010) 27-35.
- [100] Shannon, R. D., Acta Crystallogr. A32 (1976) 751.
- [101] Faleev, S. V., Leonard, F., Phys. Rev. B 77 (2008) 214304.
- [102] Nakajima, S., J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 479.
- [103] Pietsch, U., Holy, V., Baumbach, T., High-Resolution X-Ray Scattering From Thin Films to Lateral Nanostructures, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2004.
- [104] Steiner, H., Volobuev, V., Caha, O., Bauer, G., Springholz, G., Holy, V., J. Appl. Cryst. 47 (2014) 1889.
- [105] Drouin, D., Couture, A. R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., Gauvin, R., Scanning 29 (2007) 92.

- [106] Balkanski, M., Wallis, R. F., *Semiconductor Physics and Applications*, Oxford University Press, 2000.
- [107] Kulbachinskii, V. A., Miura, N., Nakagawa, H., Arimoto, H., Ikaida, T., Lostak, P., Drasar, C., *Phys. Rev. B* 59 (1999) 15733.
- [108] Ruleova, P., Drasar, C., Krejcova, A., Benes, L., Horak, J., Lostak, P., *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 746-750.
- [109] Kulbachinskii, V. A., Miura, N., Arimoto, H., Ikaida, T., Lostak, P., Horak, J., Drasar, C., *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 3328.
- [110] Cheng, N., Liu, R., Bai, S., Chen, X. I., *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 163705.
- [111] Ioffe, A. F., *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*; Infosearch Ltd, London, 1957.
- [112] Kireev, P. S., *Semiconductor Physics*, MIR Publishers, Moscow, 1978.
- [113] Rowe, D. M., *Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, New York, 1995.
- [114] Lostak, P., Benes, L., Civis, S., Sussmann H., *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 277.
- [115] Lostak, P., Drasar, C., Klichova, I., Navratil, J., Cernohorsky, T., *Phys. Status Solidi B* 200 (1997) 289.
- [116] Kossut, J., *Phys. Status Solidi B* 72 (1975) 359.
- [117] Min, G., *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 2459.
- [118] Parker, D., Singh, D., *Phys. Rev. B* 85 (2012) 125209.
- [119] Friedel, J., *Can J. Phys.* 34 (1956) 1190.
- [120] Ruzicka, J., Caha, O., Holy V., Steiner, H., Volobueiev, V., Ney, A., Bauer, G., Duchon, T., Veltruska, K., Khalakhan, I., Matolin, V., Schwier, E. F., Iwasawa, H., Shimada, K., Springholz, G., *New J. Phys.* 17 (2015) 013028.
- [121] Zhou, J. S., Goodenough, J. B., *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 247202.

- [122] Goncalves, P. H. R., Chagas, T., Nascimento, V. B., dos Reis, D. D., Parra, C., Mazony, M. S. C., Malachias, A., Magalhaes-Paniago, R., *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 954-960.
- [123] Christian, M. S., Whittleton, S. R., Otero-de-la-Roza, A., Johnson, E. R., *Comput. Theor. Chem.* 1053 (2015) 238-244.
- [124] Gombrecht, H., Seek, S., Klose, T., *Zeitschrift Fur Physik* 190 (1966) 427-443.
- [125] Hyde, G. R., Beale, H. A., Spain I. L., Woollam, J. A., *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 1719-1728.
- [126] Kohler, H., Fabricius, A., *Phys. Status Solidi B* 71 (1975) 487-496.
- [127] Lind, H., Lidin, S., *Solid State Sci.* 5 (2003) 47-57.
- [128] Martinez, G., Piot, B. A., Hakl, M., Potemski, M., Hor, Y. S., Materna, A., Strzelecka, S. G., Hruban, A., Caha, O., Novak, J., Dubroka, A., Drasar, C., Orlita, M., *Sci Rep* 7 (2017).
- [129] Janicek, P., Drasar, C., Lostak, P., Vejpravova, J., Sechovsky, V., *Physica B* 403 (2008) 3553-3558.
- [130] Navratil, J., Horak, J., Plechacek, T., Kamba, S., Lostak, P., Dyck, J. S., Chen, W., Uher, C., *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1704-1712.
- [131] Butch, N. P., Kirshenbaum, K., Syers, P., Sushkov, A. B., Jenkins, G. S., Drew, H. D., Paglione, J., *Phys. Rev. B* 81 (2010) 241301.
- [132] Bohra, A. K., Bhatt, R., Singh, A., Basu, R., Bhattacharya, S., Meshram, K. N., Ahmad, S., Debnath, A. K., Chauhan, A. K., Bhatt, P., Shah, K., Bhotkar, K., Sharma, S., Aswal, D. K., Muthe, K. P., Gadkari, S. C., *Energy Conv. Manag.* 145 (2017) 415-424.
- [133] Kim, J. T., Hyeon, D. S., Hanzawa, K., Kanai, A., Kim, S. Y., Lee, Y. J., Hosono, H., Bang, J., Lee, K., *Sci Rep* 8 (2018).
- [134] Min, G., Rowe D. M., *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 860-862.

5 PŘÍLOHA A – PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI CIZÍ FÁZE

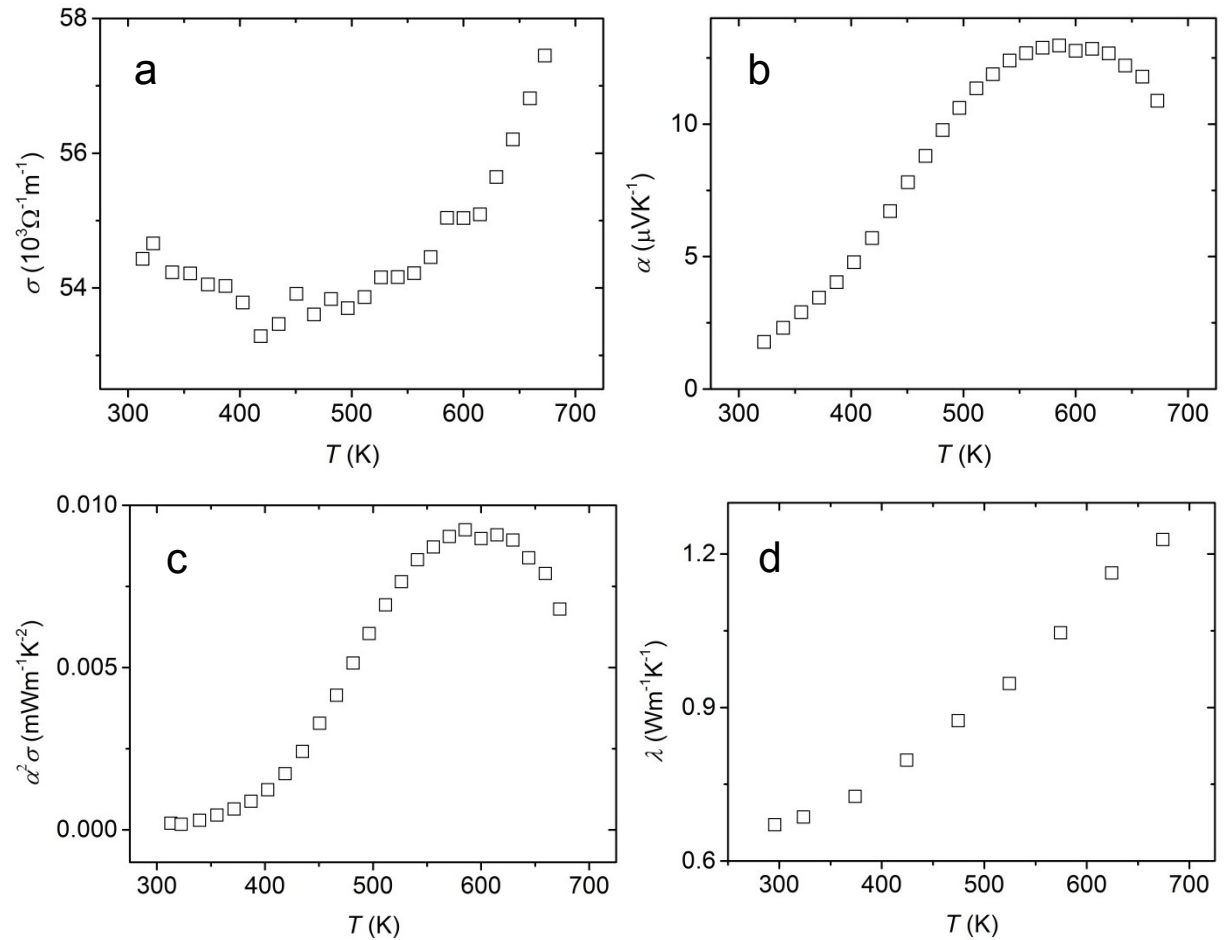
V souvislosti s tvorbou cizí fáze $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$ v systému $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$, kde $x \geq 0,02$, bylo snahou tuto sloučeninu připravit a charakterizovat. Tato charakteristika v literatuře chybí. Na základě fázového diagramu (viz obr. 1.10) byl materiál syntetizován při teplotě 1033 K po dobu jednoho měsíce s náběhem 0,1 K/min, následně byl zakalen na vzduchu. Jelikož materiál stechiometrického složení $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_{9,05}$ obsahoval jisté množství Bi_2Se_3 , byl připraven ještě materiál o složení $\text{Bi}_{1,98}\text{Cr}_4\text{Se}_{8,15}$ (ochuzený o 10 % Bi_2Se_3 ; na základě Rietveldovy analýzy). Ten ovšem mimo BiSe obsahoval ještě Cr_2Se_3 (viz difraktogramy na obr. A.1). Pro prvotní charakterizaci jsme tak použili první uvedený materiál.



Obr. A.1. Difraktogramy $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_{9,05}$ a $\text{Bi}_{1,98}\text{Cr}_4\text{Se}_{8,15}$. Zatímco první (stechiometrický) materiál obsahuje navíc Bi_2Se_3 , druhý materiál ochuzený o 10 % Bi_2Se_3 obsahuje BiSe a Cr_2Se_3 . Difraktogramy jsou pro větší jasnost posunuty vertikálně.

Materiál $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_{9,05}$ byl rozpráškován v achátové misce, následně z něj byla metodou lisování za zvýšené teploty (*hot-pressing*; 753 K/70 MPa) vylišována polykrystalická tableta o průměru ≈ 12 mm, tloušťce ≈ 2 mm a hustotě ≈ 90 % ($\rho_{\text{teoretická}} = 7,35 \text{ gcm}^{-3}$). Tableta byla použita pro měření transportních vlastností včetně tepelné vodivosti. Měření elektrické vodi-

vosti a Seebeckova koeficientu probíhala na přístroji LSR-3 (Linseis) kolmo na měř lisování, tepelná vodivost byla měřena na LFA 457 (NETZSCH) ve směru lisování. Vybraná transportní data shrnuje obr. A.2.



Obr. A.2. Teplotní závislosti elektrické vodivosti (a), Seebeckova koeficientu (b), výkonového faktoru (c) a tepelné vodivosti (d) polykrystalu $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_{9.05}$.

6 PŘÍLOHA B – SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ

Impaktované časopisy

- [1] Alexander-Webber, J. A., Huang, J., Beilsten-Edmands, J., Čermák, P., Drašar, Č., Nicholas, R. J., and Coldea, A. I. Multi-band magnetotransport in exfoliated thin films of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. *J. Phys.: Condens. Matter* **30** (2018) 155302. DOI: 10.1088/1361-648X/aab193. ISSN: 0953-8984.
- [2] Cermak, P., Ruleova, P., Holy, V., Prokleska, J., Kucek, V., Palka, K., Benes, L., Drasar, C. Thermoelectric and magnetic properties of Cr-doped single crystal Bi_2Se_3 – Search for energy filtering. *J. Solid State Chem.* **258** (2018) 768-775. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.12.009. ISSN: 0022-4596.
- [3] Cermak, P., Knotek, P., Ruleova, P., Holy, V., Palka, K., Kucek, V., Benes, L., Navratil, J., Drasar, C. High power factor and mobility of single crystals of Bi_2Se_3 induced by Mo doping. *J. Solid State Chem. (in press)*. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.07.045. ISSN: 0022-4596.

Příspěvky ve sbornících

- [1] Čermák, P., Prokleška, J., Krejčová, A., Drašar, Č. Transport and magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ single crystals. In *Proceedings of the 4th International Conference on Chemical Technology*. Praha: Česká společnost průmyslové chemie, 2016. s. 274-278. ISBN 978-80-86238-94-4.
- [2] Zich, J., Čermák, P., Janíček, P., Beneš, L., Drašar, Č. Studium termoelektrických vlastností monokrystalů sulfidu cínatého dopovaného thalliem. In *Sborník příspěvků: studentská vědecká odborná činnost 2017/2018*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018. ISBN 978-80-7560-157-5.

Příspěvky na konferencích

Přednášky

- [1] Čermák, P. Tetradymitové polovodiče včera, dnes a zítra, *Veletrh věda, výzkum, inovace*, Brno (Česká republika), 9.-11. 3. 2016.
- [2] Čermák, P., Prokleška, J., Krejčová, A., Zvolská, M., and Drašar, Č. Transport and magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ single crystals, *26th Joint Seminar Development of Materials Science in Research and Education*, Pavlov (Česká republika), 29. 8.-2. 9. 2016.
- [3] Cermak, P., Drasar, C., Prokleska, J., Krejcova, A., Cernohorsky, T. Transport and magnetic properties of Bi_2Te_3 single crystals doped with overstoichiometric transition metal, *12th international conference Solid State Chemistry*, 2016. Praha (Česká republika), 18. 9.-23. 9. 2016, ISBN 978-80-7080-969-3.
- [4] Čermák, P. Výzkum termoelektrických materiálů na Univerzitě Pardubice, *Veletrh Věda Výzkum Inovace*, Brno (Česká republika), 28. 2.-2. 3. 2017, ISBN 978-80-906697-2-7.
- [5] Čermák, P., Plecháček, T., Beneš, L. and Drašar, Č. Doping Study of SnS, *27th Joint Seminar Development of Materials Science in Research and Education*, Kežmarské Žľaby (Slovensko), 4. 9.-8. 9. 2017, ISBN 978-80-89597-67-3.
- [6] Cermak, P., Ruleova, P., Benes, L., Navratil, J., Drasar, C. Thermoelectric properties of Cr-doped single crystals Bi_2Se_3 – search for energy filtering, *15th European Conference on Thermoelectrics*, Padova (Itálie), 25.-27. 9. 2017.
- [7] Cermak, P., Plechacek, T., Hejtmanek, J., Levinsky, P., Svoboda, R., Zmrhalova, Z., Palka, K., Benes, L., Sraitrova, K., Drasar, C. Investigation of stability of Tl-doped SnS, *Development of Materials Science in Research and Education*, Pavlov (Česká republika), 3.-7. 9. 2018. ISBN 978-80-905962-8-3.
- [8] Cermak, P., Ruleova, P., Holy, V., Benes, L, Palka, K., Prokleska, J., Drasar, C. Extraordinary behavior of tetradymites doped with transition metals, *13th International Conference on Solid State Chemistry*, Pardubice (Česká republika), 16.-21. 9. 2018. ISBN 978-80-7560-158-2.

Postery

- [1] Čermák, P., Drašar, Č., Prokleška, J., Krejčová, A., Transport and magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ single crystals, *4th International Conference on Chemical Technology*, Mikulov (Česká republika), 25.-27. 4 2016, ISBN 978-80-86238-91-3
- [2] Čermák, P., Plecháček, T., Beneš, L., and Drašar, Č. Study of Cation and Anion Doping of Polycrystalline SnS on its Thermoelectric Properties – first hint, *5th International Conference on Chemical Technology*, Mikulov (Česká republika), 10. 4.-12. 4. 2017, ISBN 978-80-86238-62-3.
- [3] Holý, V., Kriegner, D., Wimmer, S., Bauer, G., Groiss, H., Springholz, G., Albu, M., Hofer, F., Caha, O., Drašar, Č., Čermák, P. High Resolution X-ray Diffraction from Epitaxial Layers and Bulk Crystals of Bi_mTe_n and Bi_mSe_n , *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems*, Praha (Česká republika), 17. 7.-21. 7. 2017.
- [4] Čermák, P., Ruleová, P., Plecháček, T., Beneš, L., Frumarová, B., and Drašar, Č. Study of proper preparation route of thermoelectric binary chalcogenides, *6th International Conference on Chemical Technology*, Mikulov (Česká republika), 16.-18. 4. 2018, ISBN 978-80-86238-83-8
- [5] Cermak, P., Plechacek, T., Benes, L., Drasar, C. Investigation of stability of doped SnS, *37th International and 16th European Conference on Thermoelectrics*, Caen (Francie), 1.-5. 7. 2018