

# KRYSTALY TETRADYMITOVÉHO TYPU

PETR LOŠTÁK<sup>a</sup>, JIŘÍ NAVRÁTIL<sup>b</sup>  
a PAVEL ŠVANDA<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, <sup>b</sup>Společná laboratoř chemie pevných látek Akademie věd České republiky a Univerzity Pardubice, Studentská 64, 530 09 Pardubice  
e-mail: petr.lostak@upce.cz

Došlo dne 19.IX.2002

Klíčová slova: krystaly, tetradymitová struktura, optické a magnetické vlastnosti, transportní koeficienty, příměsi přechodných kovů

## Obsah

1. Úvod
2. Ternární krystaly tetradymitového typu
  - 2.1. Krystaly  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$
  - 2.2. Krystaly  $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$
3. Krystaly tetradymitového typu s příměsí přechodných kovů
4. Závěr

## 1. Úvod

Jeden z dílčích úkolů výzkumného záměru „Nové perspektivní materiály a technologické procesy“, který je řešen na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, je orientován do oblasti speciálních anorganických materiálů. Výzkum v této oblasti je zaměřen na přípravu a studium chemických a fyzikálních vlastností nových a netradičních krystalických a amorfních materiálů pro optiku, optoelektroniku a elektroniku. Významnou součástí tohoto úkolu představuje příprava a charakterizace monokrystalů tetradymitové struktury.

Jako krystaly tetradymitového typu, jejichž název je odvozen od názvu minerálu tetradymitu  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , jsou označovány vrstevnaté krystaly polovodičů složení  $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$  (kde A = Bi, Sb a B = Se, Te) se strukturou tetradymitu (prostorová grupa  $D_{3d}^5$ ). Krystalová struktura, charakter chemické vazby, nestechiometrie a s ní související bodové poruchy krystalové struktury byly popsány v práci<sup>1</sup>.

Zájem o materiály tohoto typu, jak v základním, tak aplikovaném výzkumu, je vyvolán skutečností, že  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  jsou základními složkami materiálů, nacházejících uplatnění v termoelektrických aplikacích (chladič články a termogenerátory), pracujících v intervalu teplot blízkých 300 K (cit.<sup>2</sup>).

Cílem předkládaného sdělení je seznámit širokou chemickou veřejnost s některými významnými výsledky, které byly

získány na našem pracovišti při výzkumu tetradymitových krystalů během řešení výzkumného záměru, a vzbudit zájem o tuto skupinu perspektivních materiálů.

## 2. Ternární krystaly tetradymitového typu

Vzhledem k tomu, že  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  v termoelektrických aplikacích nacházejí uplatnění zejména ve formě ternárních tuhých roztoků<sup>1</sup>, je problematika přípravy a studia vlastností ternárních krystalů tohoto typu aktuální.

Jako materiál *p*-typu elektrické vodivosti se v aplikacích používají tuhé roztoky systému  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , tedy ternární krystaly složení  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . V nedávné době jsme studovali změny fyzikálních vlastností těchto materiálů, vyvolané příměsí stříbra a cínu. Bylo zjištěno, že zabudování jak atomů Ag, tak atomů Sn do krystalové struktury  $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$  zvyšuje koncentraci děr<sup>3,4</sup>. Naopak v krystalové struktuře  $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$  příměsí atomů stříbra koncentraci děr potlačuje<sup>5</sup>.

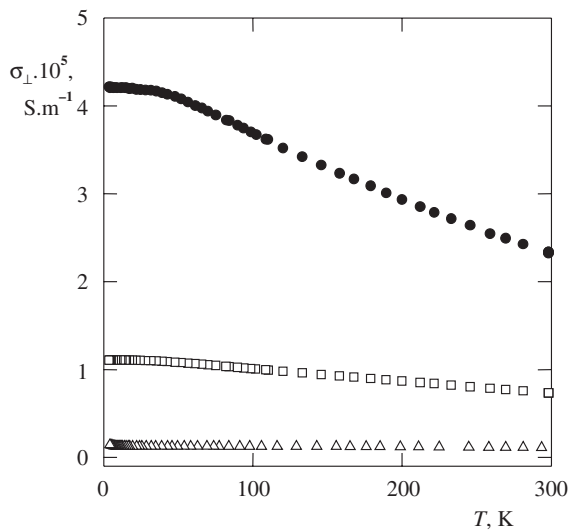
Dále byly předmětem našeho zájmu ternární krystaly  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ . Některé výsledky získané při jejich studiu předkládáme v následujících odstavcích.

### 2.1. Krystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$

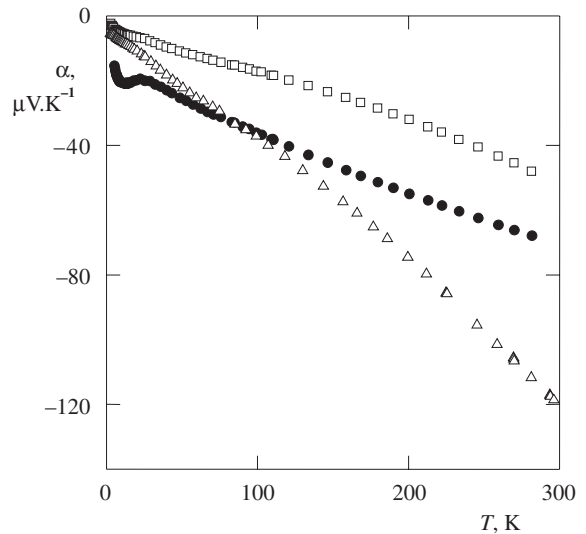
Monokrystaly  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  byly připraveny modifikovanou Bridgmanovou metodou z prvků Bi, In a Se čistoty 5N. Podmínky přípravy vedoucí k získání krystalů délky 60 mm o průměru 10 mm byly popsány v naší dřívější práci<sup>6</sup>. Vyšetření optických vlastností – odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu a propustnosti v  $\text{IC}$  oblasti spektra – bylo předmětem práce<sup>7</sup>. Níže prezentované výsledky charakterizace vzorků monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  měřením teplotních závislostí transportních koeficientů a jejich interpretace byly publikovány v práci<sup>8</sup>.

Výsledky měření teplotních závislostí elektrické vodivosti  $\sigma_{\perp}$ , Seebeckova koeficientu *S*, Hallovy konstanty  $R_H$  a celkové tepelné vodivosti  $\kappa_{\perp}$  jsou zachyceny v obrázcích 1–4. Je zřejmé, že substituce atomů Bi v krystalové struktuře  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  atomy In má za následek snížení elektrické i tepelné vodivosti, vzrůst Hallovy konstanty, změny jak v absolutní hodnotě, tak průběhu teplotní závislosti Seebeckova koeficientu a pokles pohyblivosti volných nositelů proudu.

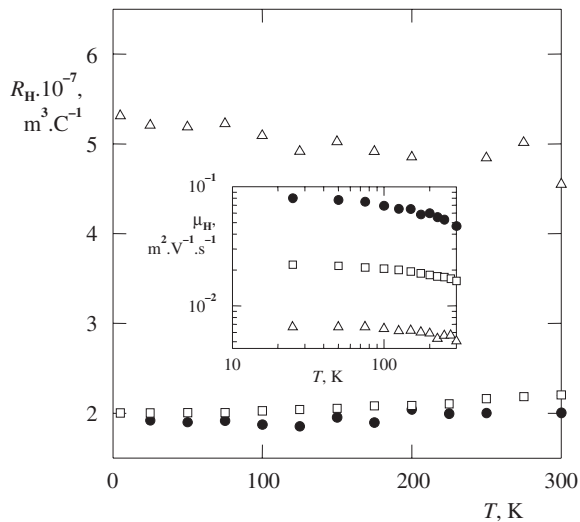
Zvýšení hodnot Hallovy konstanty a snížení elektrické vodivosti vede k přijetí kvalitativního závěru, že vstup atomů india do krystalové struktury  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  má za následek potlačení koncentrace volných nositelů proudu – volných elektronů *N*. Za použití modelu prezentovaného v práci<sup>8</sup> byly vypočítány koncentrace volných elektronů; bylo zjištěno, že se hodnota koncentrace volných elektronů pro výchozí „čistý“  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $N = 2,8 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  snižuje na hodnotu  $N = 1,4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  pro krystal složení  $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$ . Zjištěné potlačení koncentrace volných nositelů proudu je spjato se vznikem nenabitých substitučních poruch atomů india na místech atomů bismutu  $\text{In}_{\text{Bi}}^{\times}$ , jejichž přítomnost v krystalové struktuře ovlivňuje koncentraci poruch ve struktuře původně přítomných (v anglické



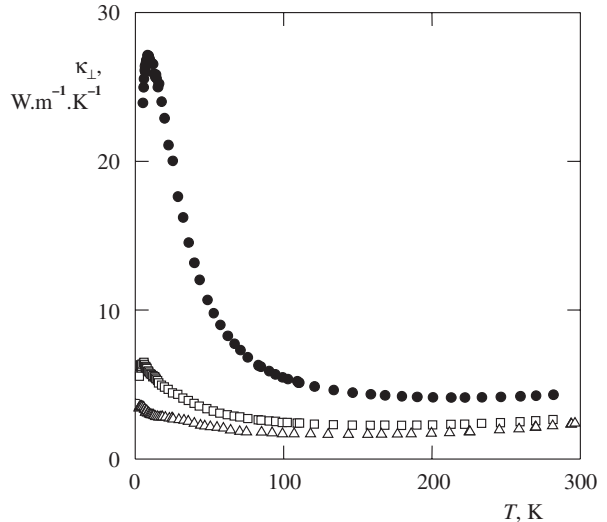
Obr. 1. Teplotní závislosti elektrické vodivosti  $\sigma_{\perp}$  krystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  (převzato z práce<sup>8</sup>); ●  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , □  $\text{Bi}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_3$ , △  $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$



Obr. 2. Teplotní závislosti Seebeckova koeficientu  $\alpha$  krystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  (převzato z práce<sup>8</sup>); ●  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , □  $\text{Bi}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_3$ , △  $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$



Obr. 3. Teplotní závislosti Hallovy konstanty  $R_H$  a Hallovy pohyblivosti  $\mu_H$  krystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  (převzato z práce<sup>8</sup>); ●  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , □  $\text{Bi}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_3$ , △  $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$



Obr. 4. Teplotní závislosti celkové tepelné vodivosti  $\kappa_{\perp}$  krystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  (převzato z práce<sup>8</sup>); ●  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , □  $\text{Bi}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_3$ , △  $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$

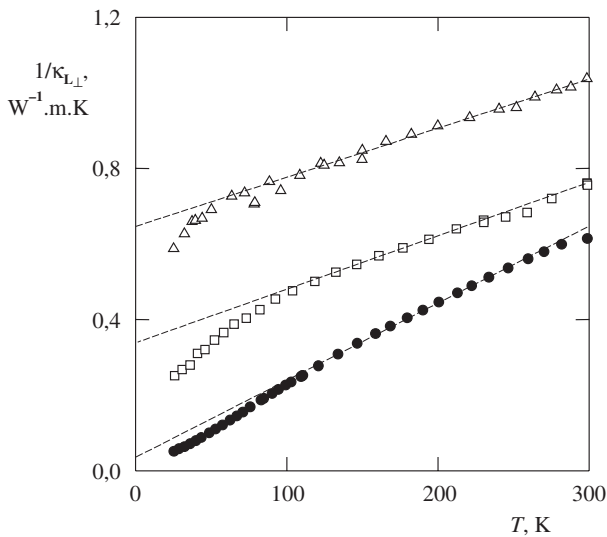
literatuře označovány jako „native defects“), které způsobují  $n$ -typ elektrické vodivosti  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (jako dominantní poruchy jsou podle práce<sup>9</sup> předpokládány vakance po atomech selenu  $\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$ , jejichž kladný náboj je kompenzován volnými elektrony). Rostoucí množství poruch  $\text{In}_{\text{Bi}}^{\times}$  v krystalové struktuře má za následek zvýšení polarizace vazeb, a tak zvýšení iontovosti krystalu. Zvýšená iontovost krystalu snižuje koncentraci vakancí  $\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$ . Potlačení koncentrace těchto vakancí má za následek pozorované snížení koncentrace volných elektronů. Tento efekt je detailně diskutován v naší dřívější práci<sup>9</sup>.

V práci<sup>8</sup> byla značná pozornost věnována interpretaci teplotních závislostí tepelné vodivosti  $\kappa_{\perp}$ . Jak známo, celková tepelná vodivost je obecně dána jako součet dvou složek  $\kappa_{\perp} = \kappa_e + \kappa_L$ , kde  $\kappa_e$  je elektronická složka vyvolaná přítomnými

volnými nositeli proudu a  $\kappa_L$  mřížková složka tepelné vodivosti. Relativně složitým postupem prezentovaným v práci<sup>8</sup> byly pro jednotlivé vzorky vypočítány hodnoty složky  $\kappa_e$ , jejichž odečtením od celkové tepelné vodivosti byly pak získány hodnoty mřížkové složky tepelné vodivosti  $\kappa_L$ . V obr. 5 jsou uvedeny teplotní závislosti hodnot  $W_L = 1/\kappa_L$  vyjadřující tzv. tepelný odpor krystalové mřížky. Je zřejmé, že závislosti  $W_L = f(T)$  lze v intervalu teplot 100–300 K proložit přímkou a ve shodě s prací<sup>10</sup> vyjádřit vztahem

$$W_L = AT + B = W_L^0 + \Delta W \quad (1)$$

kde  $W_L^0$  značí tepelný odpor mřížky krystalů bez příměsí a  $\Delta W$  představuje příspěvek tepelného odporu, vyvolaný příměsími



Obr. 5. Teplotní závislosti tepelného odporu krystalové mřížky  $1/\kappa_L$  krystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  (převzato z práce<sup>8</sup>); ●  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , □  $\text{Bi}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_3$ , Δ  $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$

(poruchami v krystalové struktuře). Z obrázku je zřejmé, že přímka  $W_L = f(T)$  pro výchozí  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  neprochází počátkem souřadnic, ale vytíná na ose y malý úsek odpovídající hodnotě  $\Delta W = 0,03 \text{ W}^{-1}.\text{m.K.}$  Tento výsledek ukazuje, že krystalová struktura  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , krystalu v práci charakterizovaného, vykazuje jistou koncentraci poruch, výše označených jako „native defects“ (zejména vakance v Se-podmřížce  $\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$ ). Pro vzorky  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  se hodnota  $\Delta W$  zvyšuje s rostoucím obsahem india (pro vzorek  $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$   $\Delta W = 0,64 \text{ W}^{-1}.\text{m.K.}$ ), což je v souladu s představou, že s rostoucím obsahem india ve vzorcích vzrůstá koncentrace substitučních poruch  $\text{In}_{\text{Bi}}^{\times}$ .

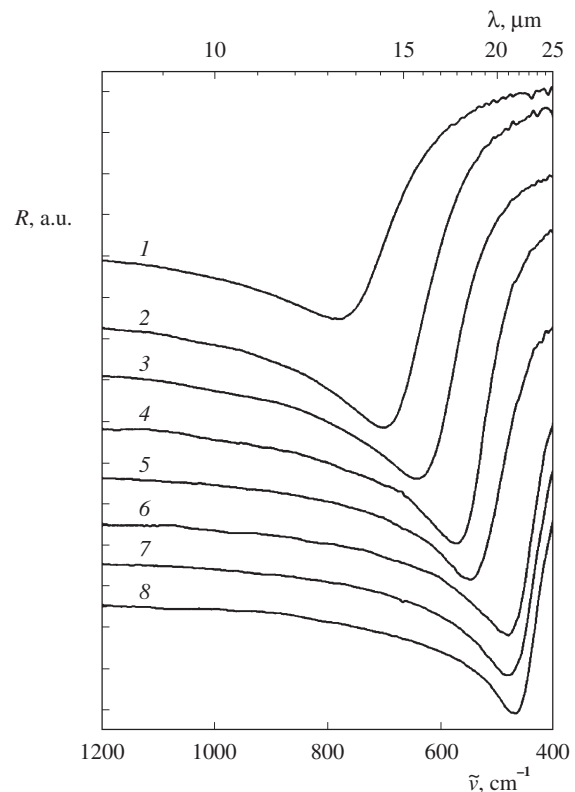
Jako kritérium, které slouží pro posouzení vhodnosti použití materiálu v termoelektrických aplikacích, slouží tzv. koeficient termoelektrické účinnosti  $Z$ , který je definován vztahem  $Z = \sigma\alpha^2/\kappa$ . S cílem posoudit vliv substituce atomů Bi atomy In na tento parametr byly z dostupných experimentálních dat vypočítány hodnoty  $Z$ . Bylo zjištěno, že pro výchozí „čistý“  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  je  $Z = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , pro vzorek  $\text{Bi}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_3$  je  $Z = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , pro vzorek  $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$   $Z = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Na základě tohoto výsledku byl přijat kvalitativní závěr, že substituce atomů Bi atomy In v krystalové struktuře  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nevede ke zlepšení vlastností z hlediska praktického použití v oblasti termoelektrických aplikací.

## 2.2. Krystaly $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$

Monokrystaly  $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$  připravené modifikovanou Bridgmanovou metodou byly charakterizovány měřením odrazivosti a propustnosti v IC oblasti. Níže prezentované výsledky a jejich interpretace byly předmětem práce<sup>11</sup>.

Výsledky měření odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu jsou prezentovány na obr. 6. Je zřejmé, že odrazivost v této oblasti vykazuje výrazné minimum, jehož poloha se s rostoucím obsahem arsenu ve vzorcích posunuje k vyšším hodnotám vlnových délek  $\lambda$ . Polohy minima jsou shrnuty v tabulce I.

S cílem získat informaci o změně koncentrace volných



Obr. 6. Odrazivost vzorků  $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$  v oblasti rezonanční frekvence plazmatu; vzorky číslovány ve shodě s tabulkou I (převzato z práce<sup>11</sup>)

elektronů v krystalové struktuře  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  v důsledku substituce Tabulka I

Optické vlastnosti krystalů  $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$  (převzato z práce<sup>11</sup>)

Vzorek	$c_{\text{As}}$ [ $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ]	$\lambda_{\text{min}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\epsilon_{\infty}$	$\tau$ [ $10^{-14} \text{ s}$ ]	$\omega_p$ [ $10^{14} \text{ s}^{-1}$ ]	$N/m_{\perp}$ [ $10^{26} \text{ m}^{-3}$ ]
1	0,00	13,2	29,8	6,0	1,36	1,74
2	0,59	15,6	29,0	6,3	1,15	1,20
3	0,63	14,2	29,0	6,0	1,26	1,43
4	1,18	18,3	29,0	6,7	0,98	0,87
5	1,35	17,4	29,0	8,5	1,03	0,97
6	1,50	20,8	30,0	8,5	0,86	0,70
7	1,61	20,8	29,0	8,5	0,86	0,67
8	1,65	21,5	29,0	8,5	0,84	0,64

atomů Se atomy As, byly experimentální závislosti  $R = f(\lambda)$  fitovány za použití vztahů pro reálnou a imaginární část dielektrické funkce postupem popsaným v práci<sup>11</sup>. Kromě hodnot vysokofrekvenční permitivity  $\epsilon_{\infty}$  a optického relaxačního času  $\tau$  byly tak získány hodnoty rezonanční frekvence plazmatu  $\omega_p$ , ze kterých byly za použití vztahu

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

kde  $N$  je koncentrace volných elektronů,  $\epsilon_0$  permitivita vakua a  $m_{\perp}m_0$  efektivní hmotnost volných nositelů proudu ve směru kolmém ke krystalografické ose  $c$ , stanoveny hodnoty poměru  $N/m_{\perp}$ . Výsledky provedené analýzy jsou shrnuty v tabulce I.

Z této tabulky je zřejmé, že s rostoucím obsahem arsenu ve vzorcích  $c_{As}$  hodnoty poměru  $N/m_{\perp}$  klesají. Pokud akceptujeme zjednodušení, že se efektivní hmotnost  $m_{\perp}$  v řadě studovaných vzorků v prvním přiblížení nemění, vede tento výsledek k následujícímu kvalitativnímu závěru: substituce atomů Se v krystalové struktuře  $Bi_2Se_3$  atomy arsenu má za následek potlačení koncentrace volných nositelů proudu – volných elektronů. Toto zjištění bylo v práci<sup>11</sup> kvalitativně vysvětleno následujícím modelem bodových poruch v krystalové struktuře studovaných krystalů.

Je dobře známo, že monokrystaly nedopovaného  $Bi_2Se_3$ , připravené z taveniny stechiometrického složení vykazují vždy nadstechiometrický obsah bismutu<sup>12</sup>. V souladu s představami prezentovanými v našich dřívějších pracích<sup>6,9</sup> vytváří tento bismut v krystalové struktuře negativně nabitě tzv. antistrukturální poruchy atomů bismutu v polohách atomů selenu  $Bi_{Se}^{\prime}$  a kladně nabitě vakance v Se-podmřížce  $V_{Se}^{\prime\prime}$ . Koncentrace vakancí  $V_{Se}^{\prime\prime}$  je vyšší než koncentrace antistrukturálních poruch  $[Bi_{Se}^{\prime}]$ ; proto krystal  $Bi_{2+\delta}Se_3$  vykazuje  $n$ -typ elektrické vodivosti. Koncentrace volných elektronů  $[e^{\prime}]$  je pak dána rozdílem nábojů odpovídajícím těmto poruchám v krystalu

$$[e^{\prime}] = 2 [V_{Se}^{\prime\prime}] - [Bi_{Se}^{\prime}] \quad (3)$$

Za uvedených předpokladů lze kvalitativně vysvětlit pozorované snížení koncentrace volných elektronů, spjaté se vstupem atomů As do krystalové struktury  $Bi_2Se_3$  následujícím způsobem: atomy As v krystalech  $Bi_2Se_{3-x}As_x$  obsazují polohy v podmřížce selenu a tvoří tak negativně nabitě substituční poruchy  $As_{Se}^{\prime}$ ; koncentrace volných elektronů je pak dána vztahem

$$[e^{\prime}] = 2 [V_{Se}^{\prime\prime}] - [Bi_{Se}^{\prime}] - [As_{Se}^{\prime}] \quad (4)$$

Toto vysvětlení pozorovaného efektu snížení koncentrace volných elektronů bylo podpořeno výsledky RTG difrakční analýzy, které ukázaly, že zabudování As do krystalové struktury  $Bi_2Se_3$  prakticky nemění mřížkové parametry. Když porovnáme velikosti atomů As a Se (atomové poloměry As a Se jsou velmi blízké –  $r_{As} = 0,139$  nm,  $r_{Se} = 0,140$  nm), neočekáváme při jejich vzájemné substituci významné změny v mřížkových parametrech.

Poznamenáváme, že také změny měření propustnosti prezentované v práci<sup>11</sup> byly v dobré shodě se zjištěním, že zabudování atomů As do  $Bi_2Se_3$  snižuje koncentraci volných nositelů proudu.

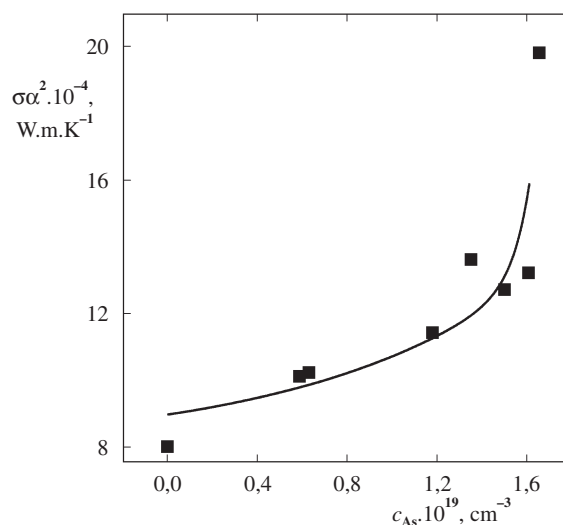
Potlačení koncentrace volných elektronů v řadě krystalů  $Bi_2Se_{3-x}As_x$  s rostoucím obsahem arsenu ve vzorcích bylo potvrzeno také výsledky měření transportních koeficientů, které byly prezentovány v práci<sup>13</sup>.

V tabulce II jsou shrnuty výsledky měření Hallovy konstanty  $R_H$ , Seebeckova koeficientu  $\alpha$  a elektrické vodivosti  $\sigma$ . Ve shodě se závěrem plynoucím z interpretace odrazivosti, že

vstup atomů As do krystalové struktury  $Bi_2Se_3$  vyvolává potlačení koncentrace volných elektronů, vidíme zvýšení hodnot  $R_H$  a  $\alpha$ ; hodnoty  $\sigma$  s výjimkou vzorků s malými obsahy arsenu klesají.

Transportní koeficienty krystalů  $Bi_2Se_{3-x}As_x$  pro  $T = 300$  K (převzato z práce<sup>13</sup>)

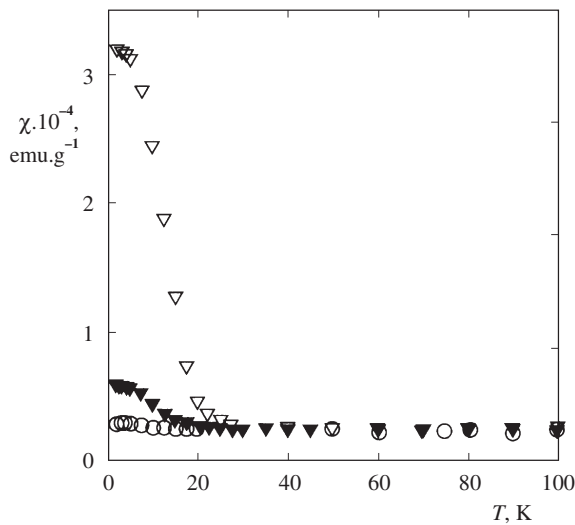
$c_{As}$ [ $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ]	$R_H$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ ]	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	$\alpha$ [ $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ]	$\sigma\alpha^2$ [ $\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
0,00	0,22	2450	-57	0,0008
0,59	0,28	2630	-62	0,0010
0,63	0,25	2920	-59	0,0011
1,18	0,47	2320	-70	0,0012
1,35	0,52	2290	-77	0,0013
1,50	0,73	1760	-85	0,0013
1,61	0,78	1830	-85	0,0014
1,65	0,80	1900	-107	0,0022



Obr. 7. Závislost součinu  $\sigma\alpha^2$  na koncentraci arsenu  $c_{As}$  v krystalech  $Bi_2Se_{3-x}As_x$  (převzato z práce<sup>13</sup>)

tlačení koncentrace volných elektronů, vidíme zvýšení hodnot  $R_H$  a  $\alpha$ ; hodnoty  $\sigma$  s výjimkou vzorků s malými obsahy arsenu klesají.

Jak bylo zmíněno v odstavci 2.1., kritériem pro posouzení použitelnosti materiálů v termoelektrických aplikacích je koeficient termoelektrické účinnosti  $Z = \sigma\alpha^2/\kappa$ . Vzhledem k tomu, že stanovení tepelné vodivosti je experimentálně náročné, pro první posouzení materiálů bývá používán pouze součin  $\sigma\alpha^2$ , v odborné literatuře označovaný jako „power factor“. Hodnoty  $\sigma\alpha^2$  jsou shrnuty v posledním sloupci tabulky II a jejich závislost na obsahu arsenu ve vzorcích je znázorněna na obr. 7. Je patrné, že s rostoucím obsahem arsenu faktor  $\sigma\alpha^2$  vzrůstá. Vezmeme-li v úvahu, že atomy arsenu potlačují koncentraci volných elektronů, můžeme očekávat zmenšení elektronické složky tepelné vodivosti  $\kappa_e$ , zatímco v důsledku tvorby poruch v krystalové struktuře složka  $\kappa_L$  bude s největší pravděpodobností růst. Celková tepelná vodivost se proto nebude výrazně měnit a charakter závislosti  $Z = f(c_{As})$  bude patrně stejný jako



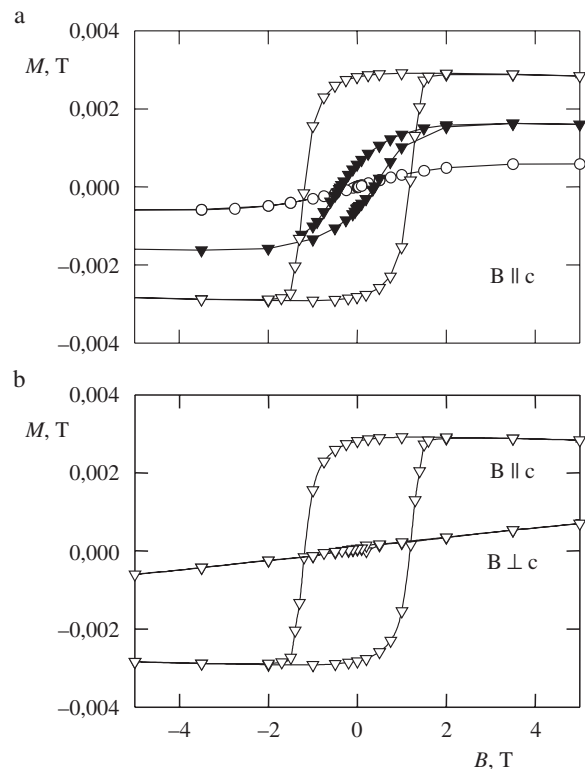
Obr. 8. Teplotní závislost magnetické susceptibility  $\chi$  vzorků  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  (převzato z práce<sup>21</sup>);  $\circ$  vzorek  $x = 0,01$ ,  $\blacktriangledown$  vzorek  $x = 0,02$ ,  $\nabla$  vzorek  $x = 0,03$

závislosti  $\sigma\alpha^2 = f(c_{\text{As}})$ . Můžeme proto přijmout závěr, že substituce atomů Se v krystalové struktuře  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  má za následek zlepšení termoelektrických vlastností a tuto příměs lze použít k optimalizaci vlastností krystalů  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pro termoelektrické aplikace.

### 3. Krystaly tetradymitového typu s příměsí přechodných kovů

Přes značnou pozornost, která byla doposud věnována studiu vlastností krystalů tetradymitového typu<sup>2,14,15</sup>, existuje v literatuře jen velmi málo informací o vlivu příměsí přechodných kovů na vlastnosti těchto krystalů. Za průkopnickou práci v této oblasti lze považovat sdělení J. Horáka a spol.<sup>16</sup>, ve kterém byly charakterizovány vlastnosti krystalů  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  s příměsí manganu. Na základě analýzy spekter odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu byl přijat závěr, že příměs atomů Mn v krystalové struktuře  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  vyvolává zvýšení koncentrace děr. Tento efekt autoři vysvětlili tvorbou záporně nabitých substitučních poruch atomů manganu v podmřížce antimonu –  $\text{Mn}_{\text{Sb}}^-$ , jejichž náboj je kompenzován vznikem děr.

Lze konstatovat, že systematické studium krystalů tetradymitové struktury s příměsí přechodných kovů začalo na našem pracovišti od roku 1995, kdy jsme v práci<sup>17</sup> prezentovali výsledky studia optických vlastností krystalů  $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$ . Výsledky změn odrazivosti a propustnosti v IČ oblasti ukázaly, že zabudování atomů titanu do krystalové struktury  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  snižuje koncentraci děr. Tento závěr byl potvrzen také měřením elektrického odporu a Hallova koeficientu v práci<sup>18</sup>, věnované vyšetření galvanomagnetických vlastností krystalů  $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$ . V této práci prezentované výsledky Shubnikovova-de Haasova jevu ukázaly, že vodivostní pás studovaných krystalů je rozštěpen na dva subpásky, že transportní vlastnosti jsou realizovány lehkými a těžkými děrami. Existenci lehkých



Obr. 9. Magnetizační křivky krystalů  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  (převzato z práce<sup>21</sup>);  $T = 2$  K, a) magnetizační křivky krystalů,  $\circ$  vzorek  $x = 0,01$ ,  $\blacktriangledown$  vzorek  $x = 0,02$ ,  $\nabla$  vzorek  $x = 0,03$ , b) anizotropie magnetizační křivky vzorku  $\text{Sb}_{1,97}\text{V}_{0,03}\text{Te}_3$

a těžkých děr je v této práci také vysvětlen anomální průběh teplotní závislosti Hallova koeficientu  $R_H$  – hodnoty  $R_H$  totiž s rostoucí teplotou v teplotním intervalu 77–300 K vzrůstají.

Potlačení koncentrace děr bylo pozorováno také při zabudování atomů zirkonu do krystalové struktury  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Tento efekt vyplývá z výsledků měření odrazivosti, Hallova koeficientu a elektrické vodivosti na vzorcích krystalů  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  s různým obsahem zirkonu, které jsme prezentovali v práci<sup>19</sup>.

Na rozdíl od příměsí titanu a zirkonu příměs atomů chromu v krystalové struktuře  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  koncentraci děr prakticky nemění. V řadě krystalů  $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  ( $x = 0,00$ – $0,07$ ) se s rostoucí hodnotou  $x$  ve vzorcích prakticky neměnila hodnota rezonanční frekvence plazmatu, získaná ze spekter odrazivosti, ani hodnota Hallova koeficientu; s rostoucím obsahem chromu bylo pozorováno pouze snížení elektrické vodivosti, které souvisí s poklesem pohyblivosti volných nositelů proudu<sup>20</sup>. Změna koncentrace děr v krystalové struktuře  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nebyla pozorována ani v případě příměsí vanadu v řadě krystalů  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  ( $x = 0,00$ – $0,03$ ), jejichž vlastnosti byly popsány v pracích<sup>21,22</sup>. Zcela překvapivý výsledek byl získán při měření teplotní závislosti magnetické susceptibility  $\chi$  vzorků obsahujících vanad. Výsledky měření jsou prezentovány na obr. 8. Zatímco pro výchozí  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  byly hodnoty  $\chi$  teplotně nezávislé, což odpovídá diamagnetickému charakteru této sloučeniny, v teplotních závislostech vzorků  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  byl pozorován strmý nárůst hodnot v oblasti nízkých teplot. Zlom v závislosti  $\chi = f(T)$  se s rostoucím obsahem vanadu posouvá k vyšším

teplotám a dále je s rostoucím obsahem vanadu patrný vyšší nárůst hodnot  $\chi$ . Z uvedeného chování plyne jednoznačný závěr, že krystaly  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  se v oblasti nízkých teplot stávají feromagnetickými. Pro vzorek  $\text{Sb}_{1,97}\text{V}_{0,03}\text{Te}_3$  dosáhla teplota přechodu do feromagnetického stavu, tzv. Curieova teplota  $T_C$ , nejvyšší hodnotu  $T_C = 24$  K. Feromagnetismus těchto krystalů byl dále dokumentován měřením magnetizace, jejíž výsledky jsou zachyceny na obr. 9. Z obr. 9a je zřejmé, že se magnetizace zvyšuje s rostoucím obsahem vanadu ve vzorcích (z obrázku je také patrné zvětšení hystereze magnetizační křivky s rostoucím obsahem vanadu). V obr. 9b je pak prezentována výrazná anizotropie magnetických vlastností vzorku  $\text{Sb}_{1,97}\text{V}_{0,03}\text{Te}_3$  (magnetizační křivka pro směr magnetického pole rovnoběžného s krystalografickou osou  $c$  vykazuje výraznou hysterezi, zatímco křivka pro směr magnetického pole kolmého k této ose nikoliv), která souvisí s vrstevnatou strukturou tetradymitového typu.

Vzhledem k výše popsaným magnetickým vlastnostem krystaly  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  představují zcela nový typ materiálů, označovaných jako magnetické polovodiče (v anglické literatuře jako „diluted magnetic semiconductors“). Jako magnetické polovodiče doposud byly popsány pouze materiály na bázi sloučenin  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{ZnO}$ , ...) a sloučenin  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaN}$ , ...) s příměsí přechodných kovů<sup>23,24</sup>. Na tomto místě považujeme za nutné poznamenat, že příprava a studium magnetických polovodičů jsou v současné době předmětem mimořádného zájmu chemie a fyziky pevných látek.

Feromagnetický přechod byl pozorován také u krystalů  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  s příměsí železa<sup>25-27</sup>. Nejvyšší hodnota  $T_C$  v řadě krystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  byla zjištěna pro vzorek s maximálním obsahem železa ( $x = 0,08$ ) a činila 12 K. Dále bylo zjištěno, že zabudování atomů Fe do krystalové struktury  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  má za následek potlačení koncentrace děr. Naopak při vstupu atomů Fe do krystalové struktury  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  se koncentrace děr zvyšuje<sup>28</sup>.

Předmětem našeho zájmu bylo také vyšetření vlivu příměsí atomů Fe na vlastnosti krystalů  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , které na rozdíl od obou telluridů vykazují  $n$ -typ elektrické vodivosti. Bylo zjištěno, že železo v krystalech  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$  způsobuje zvýšení koncentrace volných elektronů<sup>29</sup>. Měření teplotních závislostí magnetické susceptibilit<sup>27</sup> ukázala, že jak výchozí  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , tak krystaly  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$  jsou v intervalu teplot 2–300 K diamagnetické.

#### 4. Závěr

Z výsledků v práci předložených, kterými je dokumentován výzkum krystalů tetradymitové struktury, realizovaný na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, plyne následující závěr:

Materiály na bázi sloučenin  $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$  (kde  $\text{A} = \text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  a  $\text{B} = \text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ) tetradymitové struktury nacházejí doposud uplatnění v termoelektrických aplikacích. Zabudováním atomů některých přechodných kovů do krystalové struktury těchto materiálů lze připravit nové magnetické polovodiče (v literatuře označované jako „diluted magnetic semiconductors“), vykazující při nízkých teplotách feromagnetické vlastnosti. Tento efekt byl pozorován u krystalů  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0,03$ ) a  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0,08$ ). Proto je výzkum vlivu příměsí přechodných kovů na vlastnosti krystalů tetradymitové struktury vysoce aktuální.

#### LITERATURA

- Horák J., Lošťák P.: Chem. Listy 92, 382 (1998).
- Nolas G. S., Sharp J., Goldsmid H. J., v knize: *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments*, str 111. Springer, Berlin 2001.
- Klichová I., Lošťák P., Drašar Č., Navrátil J., Beneš L., Šrámková J.: Radiat. Eff. Defects Solids 145, 245 (1998).
- Kulbachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Kawasaki S., Sasaki M., Miyajima N., Wu G. R., Lošťák P., Hájek P.: Phys. Status Solidi B 229, 1467 (2002).
- Lošťák P., Klichová I., Švanda P., Šrámková J.: Cryst. Res. Technol. 34, 995 (1999).
- Lošťák P., Beneš L., Civiš S., Süßmann H.: J. Mater. Sci. 25, 277 (1990).
- Lošťák P., Novotný R., Urbanová E., Horák J.: Phys. Status Solidi A 113, 615 (1989).
- Navrátil J., Plecháček T., Horák J., Karamazov S., Lošťák P., Dyck J. S., Chen W., Uher C.: J. Solid State Chem. 160, 474 (2001).
- Horák J., Starý Z., Lošťák P., Pancíř J.: J. Phys. Chem. Solids 51, 1353 (1990).
- Smirnov I. A., Andreev A. A., Kutasov V. A.: Fiz. Tverd. Tela 10, 1782 (1968).
- Sklenář A., Drašar Č., Krejčová A., Lošťák P.: Cryst. Res. Technol. 35, 1069 (2000).
- Offergeld G., van Cakenbergh J.: J. Phys. Chem. Solids 11, 310 (1959).
- Drašar Č., Lošťák P., Navrátil J., Sklenář A., Koudelka L.: 5<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, Lázně Bohdaneč, 20–21 September 1999. Proceedings (Lošťák P., Drašar Č., Koudelka L.), str. 141.
- Goldsmid H. J.: *Thermoelectric Refrigeration*, str. 101. Plenum Press, New York 1964.
- Krost A., v knize: *Landolt-Börnstein (New Series), Group III*, sv. 17f, str. 234. Springer, Berlin 1983.
- Horák J., Matyáš M., Tichý L.: Phys. Status Solidi A 27, 621 (1975).
- Drašar Č., Lošťák P., Navrátil J., Černohorský T., Mach V.: Phys. Status Solidi B 191, 523 (1995).
- Kulbachinskii V. A., Miura N., Nakagawa H., Drašar Č., Lošťák P.: J. Phys.: Condens. Matter 11, 5273 (1999).
- Lošťák P., Drašar Č., Klichová I., Navrátil J., Vlček M.: Cryst. Res. Technol. 32, 369 (1997).
- Lošťák P., Drašar Č., Navrátil J., Beneš L.: Cryst. Res. Technol. 31, 403 (1996).
- Dyck J.S., Hájek P., Lošťák P., Uher C.: Phys. Rev. B: Condens. Matter 65, 115212 (2002).
- Dyck J. S., Chen W., Hájek P., Lošťák P., Uher C.: Physica B (Amsterdam) 312–313, 820 (2002).
- Sato K., Yoshida H. K.: Semicond. Sci. Technol. 17, 367 (2002).
- Dietl T.: Semicond. Sci. Technol. 17, 377 (2002).
- Kulbachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Lošťák P., Švanda P.: JETP Lett. (Engl. Transl.) 73, 352 (2001).
- Kulbachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Lošťák P., Švanda P.: Phys. Lett. A 285, 173 (2001).

27. Kulbachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Lošťák P., Švanda P.: *Physica B (Amsterdam)* 311, 292 (2002).
28. Švanda P., Lošťák P., Drašar Č., Navrátil J., Beneš L., Černohorský T.: *Radiat. Eff. Defects Solids* 153, 59 (2000).
29. Lošťák P., Drašar Č., Klichová I., Navrátil J., Černohorský T.: *Phys. Status Solidi B* 200, 289 (1997).

**P. Lošťák<sup>a</sup>, J. Navrátil<sup>b</sup>, and P. Švanda<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice,* <sup>b</sup>*Joint Laboratory of Solid State Chemistry, Academy of Sciences of the Czech*

*Republic and University of Pardubice, Pardubice*): **Tetradymite-Type Crystals**

A part of the research devoted to the preparation and characterization of ternary tetradymite-type crystals, was performed with ternary crystals of  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ . The other part of the research devoted to the tetradymite-type crystals doped with transition metals was focused on the effect of doping of  $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$  with Ti, Zr, V, Mn and Fe on the transport and magnetic properties of the crystals.  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  crystals ( $x \leq 0.03$ ) and  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  ( $x \leq 0.08$ ) show at low temperatures a ferromagnetic behaviour, belonging to a new group of diluted magnetic semiconductors.