

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra obecné a anorganické chemie
2009

VLASTNOSTI MONOKRYSTALŮ SELENIDU
BISMUTITÉHO S PŘÍMĚSEMI

DISERTAČNÍ PRÁCE

RNDr. Petr Janíček

UNIVERSITY of PARDUBICE
FACULTY of CHEMICAL TECHNOLOGY
Department of General and Inorganic Chemistry
2009

PROPERTIES of BISMUTH SELENIDE SINGLE
CRYSTALS with IMPURITIES

Ph.D. Thesis

RNDr. Petr Janíček

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 15.5.2009

RNDr. Petr Janíček

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří mě během mého studia podporovali a kteří mi pomáhali při zpracování této práce.

Rád bych poděkoval vedoucímu své práce Prof. Ing. Petru Lošťákovi, DrSc. za neskutečnou trpělivost, kterou se mnou měl a za možnost studia, kterou mi poskytnul.

Rád bych také poděkoval celému kolektivu Ústavu aplikované fyziky a matematiky Fakulty chemicko-technologické v Pardubicích, kteří mě při mém studiu podporovali. Zvláště rád bych poděkoval Doc. Ing. Čestmíru Drašarovi, Dr. a Prof. Ing. Petru Lošťákovi, DrSc. za pomoc při zpracování této práce a za jejich podporu při spolupráci Univerzity Karlovy a Univerzity Pardubice.

Na Univerzitě Pardubice patří mé poděkování také Ing. Jiřímu Navrátilovi, CSc. za změření a vyhodnocení závislosti reflektivity, Doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. za změření a vyhodnocení difraktogramů získaných rentgenodifrakční analýzou a Ing. Anně Krejčové, Ph.D. za změření a vyhodnocení ICP AES spekter.

Také bych rád poděkoval celému kolektivu Katedry fyziky kondenzovaných soustav MFF UK za pomoc při řešení problémů během mého studia a za jejich podporu. Zvláště rád bych poděkoval Prof. RNDr. Vladimíru Sechovskému, DrSc., Doc. RNDr. Pavlu Svobodovi, CSc., RNDr. Jiřímu Prchalovi, Ph.D., RNDr. Janě Poltírové – Vejpravové, Ph.D. a Mgr. Jiřímu Pospíšilovi za jejich pomoc i rady při experimentech.

Za neocenitelnou pomoc při experimentální části mé práce bych rád poděkoval také RNDr. Evě Šantavé, CSc. a Ing. Josefu Šebkovi, CSc. ze Společné laboratoře pro magnetická studia UK MFF v Praze a Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky, bez kterých bych tuto práci dokončil jen velmi těžko.

V neposlední řadě bych také rád poděkoval své rodině a přátelům za jejich podporu. Děkuji.

Souhrn

Z prvků polovodičové čistoty byly modifikovanou Bridgmannovou metodou připraveny monokrystaly

- a) Bi_2Se_3 s příměsí manganu,
- b) Bi_2Se_3 s příměsí thalia.

Vzorky těchto monokrystalů byly charakterizovány rentgenodifrakční analýzou (XRD) a chemickou analýzou (ICP – AES). Dále byly na monokrystalech měřeny optické vlastnosti (reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu $R(\vec{E} \perp c)$) a optická propustnost T), vybrané transportní vlastnosti (elektrická vodivost $\sigma_{\perp c}$, Hallův koeficient $R_H(\vec{B} // c)$), termoelektrické vlastnosti (Seebeckův jev $\alpha_{\perp c}$), magnetické vlastnosti a vybrané termodynamické vlastnosti (specifické teplo za konstantního tlaku C).

- a) Změny studovaných veličin ukázaly, že příměs manganu vyvolává v monokrystalech Bi_2Se_3 zvýšení koncentrace volných elektronů a jejich pohyblivosti. Z magnetických měření vyplývá oxidační stav manganu Mn^{II} . Naměřené efekty jsou vysvětleny představami o bodových poruchách v krystalové struktuře studovaných monokrystalů. Je předpokládáno, že příměs Mn vytváří substituční poruchy typu $\text{Mn}_{\text{Bi}}^{1-}$ a zároveň snižuje koncentraci antistrukturálních defektů $\text{Bi}_{\text{Se}}^{1-}$.
- b) Změny studovaných veličin ukázaly, že příměs thallia vyvolává v monokrystalech Bi_2Se_3 snížení koncentrace volných elektronů a zvýšení jejich pohyblivosti. Změna koncentrace volných elektronů je vysvětlena představou o vzniku nabitých substitučních poruch thalia v Bi-podmřížce - $\text{Tl}_{\text{Bi}}^{2-}$ (za předpokladu, že thalium je v oxidačním stavu +I) a snížením koncentrace vakancí v podmřížce selenu $\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$. Dále je diskutován vliv thalia na hodnotu Power Faktoru $\sigma\alpha^2$, který se s rostoucím obsahem thalia zvyšuje a to téměř o 25 % vůči výchozímu Bi_2Se_3 .

Summary

Single crystals of

- a) Bi_2Se_3 doped with Mn atoms,
 - b) Bi_2Se_3 doped with Tl atoms,
- were grown using a modified Bridgman method.

The prepared samples were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD) and chemical analysis (ICP), and subsequently investigated by measurement of the optical properties (reflectivity in the plasma-resonance-frequency region $R(\vec{E} \perp c)$), optical transmittance T), transport properties (electrical conductivity $\sigma_{\perp c}$, Hall coefficient $R_H(\vec{B} // c)$), thermoelectric properties (Seebeck coefficient $\alpha_{\perp c}$), magnetic properties and thermodynamic properties (specific heat C).

- a) The results show that incorporation of Mn atoms in the crystal structure leads to an increase of the free-electron concentration, as well as to increase of the mobility of the free electrons. The Mn^{2+} valence state of the Mn ions has been established by magnetic measurements. The observations are explained in terms of the point-defect model, which is based on the idea that the Mn impurities create substitutional defects of the $\text{Mn}_{\text{Bi}}^{1-}$ -type and reduce the concentration of antistructure $\text{Bi}_{\text{Se}}^{1-}$ defects.
- b) The results of the measurements indicate that incorporation of Tl atoms in the crystal structure leads to a decrease of the free electron concentration and to increase of their mobility. The results are explained in the frame of the point-defects model, which is based on the idea that Tl impurities create substitutional defects in Bi sublattice and decrease of concentration of selenium vacancies. The temperature dependence of the power factor $\sigma\alpha^2$ is also discussed. Upon the thallium doping we observe a significant increase of power factor compare to parental Bi_2Se_3 .

Obsah

Seznam použitých symbolů	9
1. Úvod	13
2. Základní vlastnosti selenidu bismutitého	15
2.1. Vlastnosti selenidu bismutitého	15
2.2. Struktura krystalů $A_2^V B_3^{VI}$	15
2.3. Nestechiometrie a bodové poruchy v krystalech Bi_2Se_3	17
2.4. Elektronová struktura krystalů Bi_2Se_3	17
2.5. Rešerše vlastností monokrystalů $A_2^V B_3^{VI}$ dopovaných atomy Mn	21
2.6. Rešerše vlastností monokrystalů $A_2^V B_3^{VI}$ dopovaných atomy 13. skupiny	25
3. Teorie k použitým experimentálním metodám	28
3.1. Rentgenová difrakce	28
3.2. Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu	28
3.3. Optická propustnost	30
3.4. Transportní vlastnosti	33
3.5. Elektrická vodivost	33
3.6. Hallův jev	35
3.7. Magnetovodivostní jev	37
3.8. Magnetické vlastnosti	37
3.9. Specifické teplo	47
3.10. Seebeckův koeficient	50
4. Experimentální část	54
4.1. Příprava monokrystalů	54
4.2. Mechanické vlastnosti krystalů Bi_2Se_3	55
4.3. Rentgenostrukturní analýza	56
4.4. Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem	57
4.5. Měření optických vlastností	57
4.6. Měření termodynamických a transportních vlastností	58
4.7. Měření magnetických vlastností	60
4.8. Měření Seebeckova koeficientu	63
PŘEHLED EXPERIMENTÁLNÍCH VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE	
5. Vlastnosti krystalů systému $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$	65
5.1. Příprava monokrystalů	65
5.2. Rentgenostrukturní analýza	65
5.3. Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem	66
5.4. Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu	67
5.5. Měrný odpor	68
5.6. Hallův koeficient	69
5.7. Pohyblivost volných elektronů	71
5.8. Magnetické vlastnosti	72
5.9. Specifické teplo	82
5.10. $Bi_{2-x}Mn_xSe_3$ - shrnutí a diskuse	84
6. Vlastnosti krystalů systému $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$	87
6.1. Příprava monokrystalů	87
6.2. Rentgenostrukturní analýza	87
6.3. Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem	88
6.4. Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu	88
6.5. Optická propustnost	89
6.6. Elektrická vodivost	92
6.7. Hallův koeficient	93

6.8. Pohyblivost volných elektronů	94
6.9. Termoelektrické vlastnosti	95
6.10. Bodové poruchy v monokrystalech $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$	96
7. Závěr	98
8. Literatura	100
9. Práce disertanta mající vztah k dané problematice	104