

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vyšetření vlivu Ta na stechiometrii a transportní vlastnosti Bi_2Se_3

Bc. Kateřina Kopecká

Diplomová práce

2018

Prohlášení autora

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena 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 11. 5. 2018

Kateřina Kopecká

Poděkování

Ráda bych poděkovala paní Ing. Pavlíně Ruleové, Ph.D. a ostatním profesorům za pomoc, trpělivost a užitečné rady během vypracování mé diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala své rodině, že mě podporovali během mého studia.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Kopecká**
Osobní číslo: **C16505**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Vyšetření vlivu Ta na stechiometrii a transportní vlastnosti Bi_2Se_3**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši o vlivu prvků 5. skupiny na vlastnosti sloučeniny Bi_2Se_3 .
2. Připravte řadu monokrystalických vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$.
3. Vzorky charakterizujte měřením teplotních závislostí měrné elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a Hallova koeficientu.
4. Fázovou čistotu a mřížkové parametry měřených vzorků ověřte pomocí rentgenové difrakční analýzy.
5. Diskutujte experimentální výsledky.
6. Sepište závěrečnou práci.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavlína Ruleová, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2018

Anotace

Byla připravena řada monokrystalických vzorků složení $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$, kde $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$ a $0,03$. Vzorky byly charakterizovány RTG difrakcí a měřením teplotních závislostí elektrické vodivosti σ , Hallova koeficientu R_H a Seebeckova koeficientu α v oblasti teplot $100 - 470$ K. Z naměřených dat byl vypočten výkonový faktor $PF = \sigma\alpha^2$. Bylo zjištěno, že příměs Ta-atomů v krystalové struktuře Bi_2Se_3 má za následek zvýšení koncentrace volných nositelů proudu – volných elektronů. Tento efekt je vysvětlen modelem bodových poruch v krystalové struktuře $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$.

Klíčová slova

Monokrystal, Bi_2Se_3 , tantal, transportní vlastnosti, bodové poruchy

Title

Examination of effect Ta on stoichiometry and transport properties Bi_2Se_3

Annotation

Single crystalline $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ system, where $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$ and $0,03$ was prepared. The samples were characterized by X-ray diffraction and electrical conductivity σ , Hall coefficient R_H and Seebeck coefficient α were measured over a temperature range of $100 - 470$ K. Power factor $PF = \sigma\alpha^2$ was calculated from measured data. Doping with tantalum atoms into structure Bi_2Se_3 led to increase in the concentration of free carriers - free electrons. This effect was explained by the model of point defects in the $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ crystal structure.

Keywords

Single-crystal, Bi_2Se_3 , tantalum, transport properties, point defects

Obsah

Úvod.....	11
1 Teoretická část	14
1.1 Vlastnosti Bi_2Se_3	14
1.1.1 Struktura Bi_2Se_3	14
1.1.2 Nestechiometrie a bodové poruchy	18
1.1.3 Vlastnosti Bi_2Se_3 s příměsemi V, Nb, Ta.....	19
1.2 Elektrická vodivost.....	22
1.2.1 Vodiče	24
1.2.2 Polovodiče	25
1.2.3 Pohyb elektronu krystalem.....	27
1.3 Hallův jev	28
1.3.1 Mechanismus rozptylu	30
1.4 Seebeckův jev.....	32
1.5 Rentgenová difrakce.....	33
2 Experimentální část.....	36
2.1 Příprava vzorků	36
2.2 Měření Hallova napětí a elektrické vodivosti	36
2.3 Měření Seebeckova koeficientu	37
2.4 Rentgenová analýza	38
3 Výsledky a diskuze	39
3.1 RTG analýza.....	39
3.2 Hallův koeficient	41
3.3 Elektrická vodivost.....	44
3.4 Seebeckův koeficient	46
3.5 Bodové poruchy	48
3.6 Výkonový faktor	52
4 Závěr	54
5 Použitá literatura	56

Seznam tabulek a ilustrací

Tabulka 1 Mřížkové parametry Bi_2Se_3 [3, 4]	15
Tabulka 2 Hodnoty mřížkových parametrů a , c a objemu elementární buňky krystalové struktury V monokrystalických vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	40
Tabulka 3 Hodnoty transportních koeficientů pro 300K	48
Obrázek 1 Koeficient termoelektrické účinnosti (ZT) jako funkce teploty pro několik objemových termoelektrických materiálů používaných v dnešní době [1].....	12
Obrázek 2 Elementární rhomboedrická buňka krystalové struktury Bi_2Se_3 [2]	14
Obrázek 3 Brillouinova zóna krystalu Bi_2Se_3 [5]	15
Obrázek 4 Pásová struktura Bi_2Se_3 [5]	16
Obrázek 5 Elektronová hustota Bi_2Se_3 se spin-orbitální vazbou [5].....	17
Obrázek 6 Obrys elektronové hustoty v krystalu Bi_2Se_3 [5]	17
Obrázek 7 Fázový diagram systému Bi-Se [6]	18
Obrázek 8 Závislost točivého momentu na magnetickém poli [18]	20
Obrázek 9 Transportní vlastnosti tenkých vrstev $\text{Bi}_{2-x}\text{V}_x\text{Se}_3$ s tloušťkou 7QL a s různou koncentrací dopantu vanadu. (a) Magnetorezistenční křivky tenkých vrstev s různými koncentracemi vanadu při 2 K. (b) Hallovy hysterezní křivky tenkých vrstev s různými koncentracemi vanadu měřenými při 2 K [19].....	21
Obrázek 10 Transportní vlastnosti tenkých vrstev $\text{Bi}_{1,97}\text{V}_{0,03}\text{Se}_3$ pro různé tloušťky. (a) Anomální Hallovy stopy tenkých vrstev různých tlouštěk. (b) Křivky magnetorezistence tenkých vrstev různých tlouštěk [19]	22
Obrázek 11 Struktura energetických pásů a) izolantu, b) polovodiče a c, d) vodiče [21].....	23
Obrázek 12 Pásová struktura atomů křemíku uspořádaných v diamantové struktuře jako funkce mřížkové konstanty [21].....	24
Obrázek 13 Schématické znázornění vazby monokrystalu křemíku s jednou přerušenou vazbou [21].....	25
Obrázek 14 Schématické znázornění příměsových polovodičů n- a p- typu [21]	26
Obrázek 15 Vznik Hallova napětí [27]	29
Obrázek 16 Závislost pohyblivosti nosiče náboje na teplotě v polovodiči [30].....	31
Obrázek 17 Znázornění měření Seebeckova jevu [35]	33

Obrázek 18 Ilustrace Braggovy difrakční podmínky [37]	34
Obrázek 19 Schéma práškového difraktometru [37]	35
Obrázek 20 Kontakty vzorku pro měření Hallovy konstanty a elektrické vodivosti.....	37
Obrázek 21 Sonda měření Seebeckova koeficientu: 1 - držáky vzorku, 2 - odporový ohřev, 3 - přítlačná pérka, 4 - nosná tyč, 5 - vzorek, 6 – termočlánky	38
Obrázek 22 RTG difraktogramy vzorků výchozího Bi_2Se_3 a vzorku s nejvyšším obsahem tantalu $\text{Bi}_{1,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_3$	39
Obrázek 23 Závislost mřížkového parametru a , c a objem elementární buňky V monokrystalických vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ na obsahu tantalu x pro $T = 300 \text{ K}$	40
Obrázek 24 Teplotní závislosti Hallova koeficientu monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	41
Obrázek 25 Závislost hodnot Hallova koeficientu pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	42
Obrázek 26 Teplotní závislosti koncentrace volných nositelů proudu N ve vzorcích Bi_{2-} $x\text{Ta}_x\text{Se}_3$	43
Obrázek 27 Závislost hodnot koncentrace volných nositelů proudu N pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	43
Obrázek 28 Teplotní závislosti elektrické vodivosti σ vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	44
Obrázek 29 Závislost hodnot elektrické vodivosti σ pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	44
Obrázek 30 Závislosti $\ln\mu_H = f(\ln T)$ vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	45
Obrázek 31 Závislost pohyblivosti volných nositelů proudu pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	46
Obrázek 32 Teplotní závislosti Seebeckova koeficientu α vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	47
Obrázek 33 Závislost hodnot Seebeckova koeficientu α pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	47
Obrázek 34 Teplotní závislosti PF vzorků monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	53
Obrázek 35 Závislost PF pro $T = 300 \text{ K}$ na obsahu Ta ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$	53

Seznam zkratek

anomální Hallův efekt	(AHE)
Brillouinova zóna	(BZ)
density-functional theory	(DFT)
magnetorezistence	(MR)
kvantový anomální Hallův efekt	(QAHE)
reflexní rentgenová difrakce vysokých energií	(RHEED)
rentgen	(RTG)
termoelektrický	(TE)
topologický izolátor	(TI)

Úvod

V průběhu 90. let se zvýšil zájem o výzkum v oblasti termoelektriny, který je řízen potřebou účinnějších materiálů pro elektronické chlazení a výrobu energie. Navrhované průmyslové a vojenské aplikace termoelektrických (TE) materiálů podněcují zvýšenou aktivitu výzkumu tím, že vyžadují materiály s vyšším výkonem při teplotě místnosti, než které se v současnosti používají. Termoelektrické chlazení je z ekologického hlediska "green" metoda malého lokalizovaného chlazení v počítačích, infračervených detektorech, elektronice, optoelektronice a v mnoha dalších aplikacích. Nicméně většina elektronických a optoelektronických technologií obvykle vyžaduje pouze lokální chlazení nebo chlazení malých dílů. Chlazení je vnímáno mnohdy jako základní limit pro výkon elektronického systému. Požadavek na sloučeniny s vlastnostmi optimalizovanými v širokém rozsahu teplot vedl k rozšíření zájmu o nové TE materiály. Aplikace generování elektrické energie jsou zkoumány například v automobilovém průmyslu jako prostředek k získání elektrického proudu z odpadního tepla motoru pro použití v "nové generaci vozidel". Tato technologie by mohla být využívána k přípravě energie za využití odpadního tepla motoru, z výfuku nebo chladiče například k chlazení sedadel nebo elektronických součástí [1].

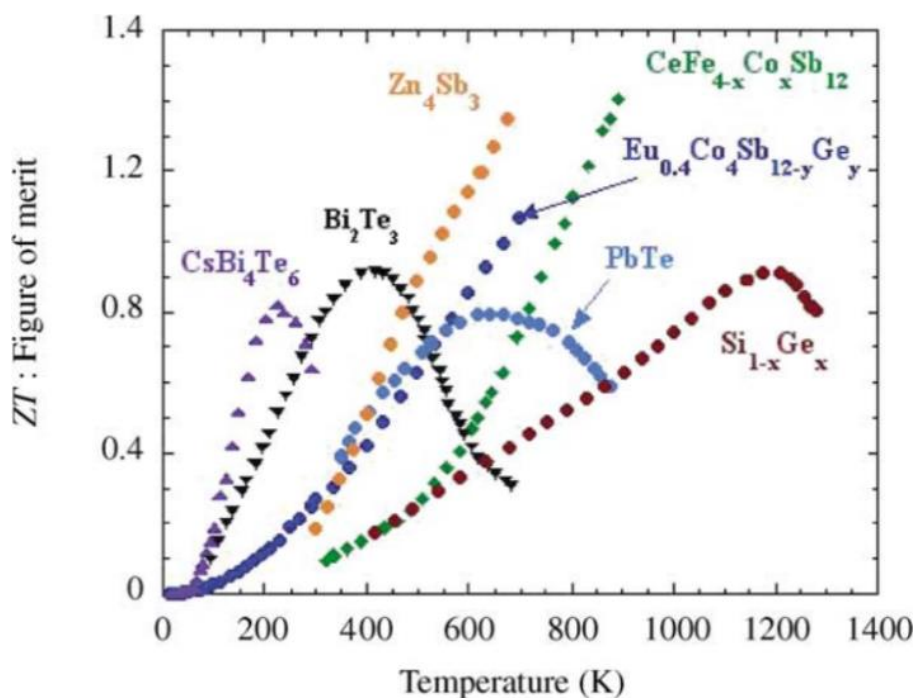
Vzhledem k současným energetickým potřebám existuje naléhavá potřeba zkoumat i další technologie alternativní přeměny energie, např. přeměna tepelné energie na elektrickou z přírodních teplotních gradientů, což je v mnoha nejen evropských ale i asijských zemích považováno za důležité [1].

K vzájemnému porovnání materiálů používaných v termoelektrických aplikacích v dané oblasti teplot se používá tzv. koeficient termoelektrické účinnosti Z [K^{-1}] (nebo jeho bezrozměrný ekvivalent ZT), který je vyjádřen vztahem

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

kde σ [$\Omega^{-1}m^{-1}$] je měrná elektrická vodivost, α [VK^{-1}] Seebeckův koeficient a κ [$Wm^{-1}K^{-1}$] je tepelná vodivost. Nalézt optimální hodnoty těchto veličin, které jsou však na sobě vzájemně závislé, není jednoduché. Vylepšení jednoho parametru často vede ke zhoršení zbývajících, což je dáno krystalovou a pásovou strukturou materiálu [2].

Na obr. 1 jsou uvedeny hodnoty teplotně závislého parametru ZT pro několik vybraných materiálů. Jak vidíme, každý materiál dosahuje maxima účinnosti v určitém rozsahu teplot, proto je potřeba kombinovat a optimalizovat výsledné systémy tak, aby v požadovaném rozmezí teplot dosahovaly co nejvyšší účinnosti.



Obrázek 1 Koeficient termoelektrické účinnosti (ZT) jako funkce teploty pro několik objemových termoelektrických materiálů používaných v dnešní době [1]

Termoelektrické vlastnosti Bi_2Se_3 a možnosti jejich ovlivňování pomocí příměsí jsou neustále v popředí zájmu. Cílem této práce bylo tedy studovat vliv tantalu jako dopantu na koncentraci volných nositelů náboje a termoelektrické vlastnosti monokrystalického Bi_2Se_3 .

Byla připravena řada monokrystalických vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ kde $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$ a $0,03$. Fázová čistota připravených vzorků byla ověřena pomocí práškové rentgenové difrakce. Termoelektrické vlastnosti jako je Seebeckův koeficient α , Hallův koeficient R_H a elektrická vodivost σ byly studovány v oblasti teplot $100 - 470$ K.

Zabudování atomů tantalu mělo za následek zvýšení koncentrace volných nositelů náboje. Koncentrace volných nositelů proudu se zvýšila z hodnoty $6,62 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pro výchozí

nedopovaný Bi_2Se_3 na hodnotu $6,98 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pro vzorek $\text{Bi}_{1,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_3$. Měrná elektrická vodivost vzrostla na dvojnásobek hodnoty nedopovaného vzorku, Seebeckův koeficient však s obsahem tantalu významně klesá a nepříznivě tak ovlivňuje hodnotu výkonového faktoru.

Teoretická část diplomové práce se týká vlastností Bi_2Se_3 , jeho struktury, přirozených bodových poruch a dále je doplněna o rešerši vlastností selenidu bismutitého dopovaného prvky 5. skupiny periodické tabulky prvků. Je zde dále uveden teoretický základ týkající se polovodičů, vybraných termoelektrických parametrů a použitých experimentálních metod.

V experimentální části je uveden postup přípravy vzorků. Jsou zde shrnuty naměřené výsledky, které jsou podrobněji diskutovány.

1 Teoretická část

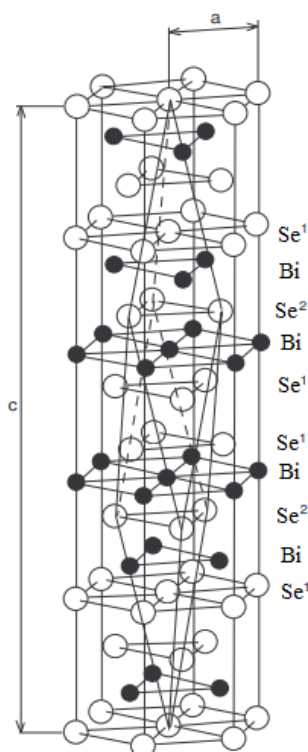
1.1 Vlastnosti Bi_2Se_3

1.1.1 Struktura Bi_2Se_3

Selenid bismutitý patří do významné skupiny úzkopásových polovodičových sloučenin $A_2^V B_3^{VI}$, které tvoří vrstevnaté krystaly s rhomboedrickou krystalovou mřížkou typu tetradymitu. Tato mřížka může být popsána jako hexagonální vrstevnatá struktura, jejíž vrstvy jsou orientované kolmo k trigonální krystalografické ose a jsou tvořeny pěti atomovými rovinami obsazenými střídavě atomy Bi a Se podle následujícího schématu.



Každý atom Se^{II} je obklopen oktaedricky šesti atomy Bi, které jsou obklopeny šesti atomy Se z toho třemi atomy Se^I na straně jedné a třemi atomy Se^{II} na straně druhé. Atomy Se^I jsou také oktaedricky koordinovány třemi atomy Bi a třemi atomy Se^I . Schéma krystalové struktury je na Obr. 2 a parametry krystalové mřížky jsou uvedeny v Tabulce 1 [2].

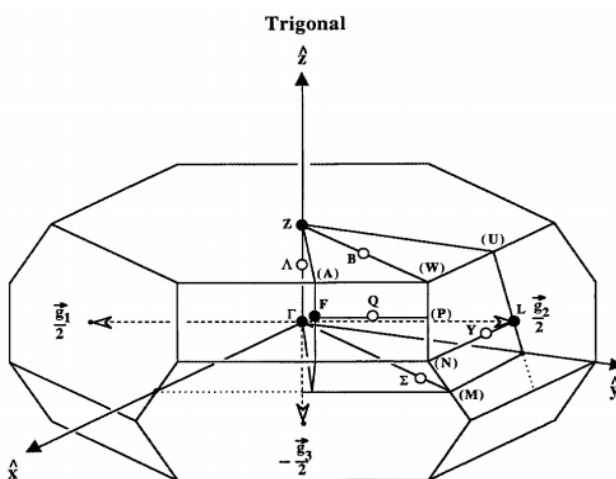


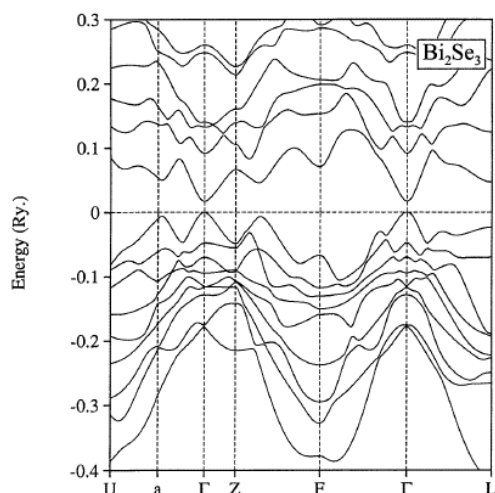
Obrázek 2 Elementární rhomboedrická buňka krystalové struktury Bi_2Se_3 [2]

Tabulka 1 Mřížkové parametry Bi_2Se_3 [3, 4]

Sloučenina	Molekul v buňce	Vrstev v buňce	Parametry	
			a [nm]	c [nm]
Bi_2Se_3	9	15	0,4138	2,8636

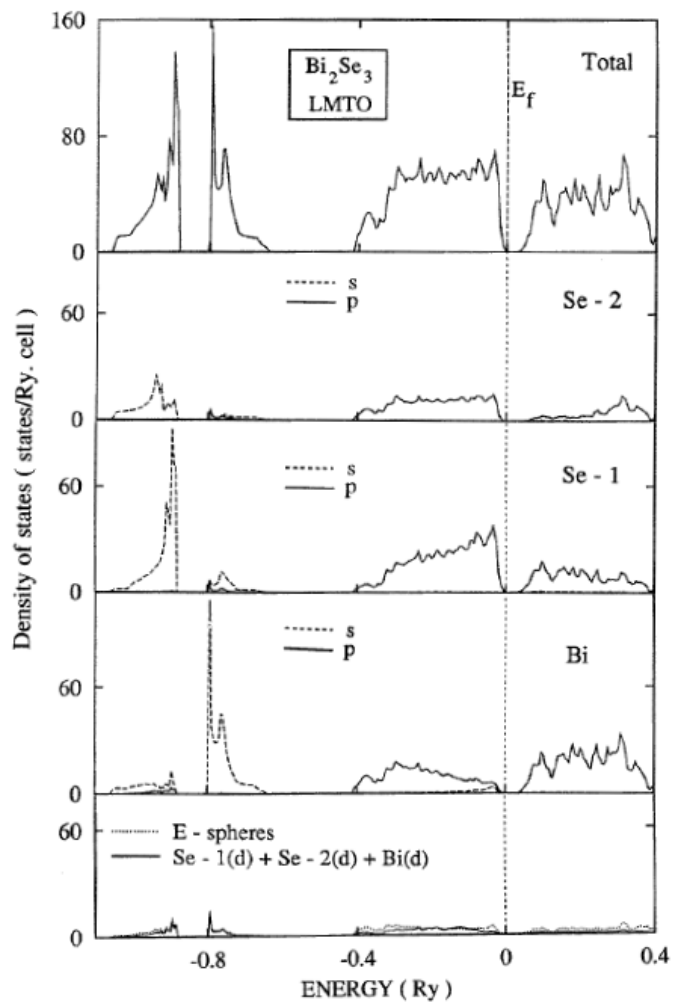
Autoři práce [5] studovali elektronovou strukturu Bi_2Se_3 pomocí metody DFT (density-functional theory) se spin-orbitální interakcí s cílem vypočítat jeho pásovou strukturu. Elektronové stavy v oblasti zakázaného pásu a chemické vazby byly popsány pomocí interakcí $pp\sigma$ mezi atomovými p orbitaly v rámci pětinasobného opakování vrstev. Vypočítaná elektronová pásová struktura pro Bi_2Se_3 vykazuje jedno minimum ve vodivostním a jedno maximum ve valenčním pásu, které vykazují téměř izotropní efektivní hmotnost a vyskytují se ve středu Brillouinovy zóny (BZ). Povaha minima vodivostního pásu byla studována experimentálně a je v souladu s jejich výsledky. Vypočtená hodnota zakázaného pásu je asi 0,24 eV, což odpovídá naměřené hodnotě 0,2-0,3 eV. Na Obr. 3 je znázorněná BZ v krystalu a na Obr. 4 je znázorněná pásová struktura s valenčním maximem a vodivostním minimem.

**Obrázek 3** Brillouinova zóna krystalu Bi_2Se_3 [5]

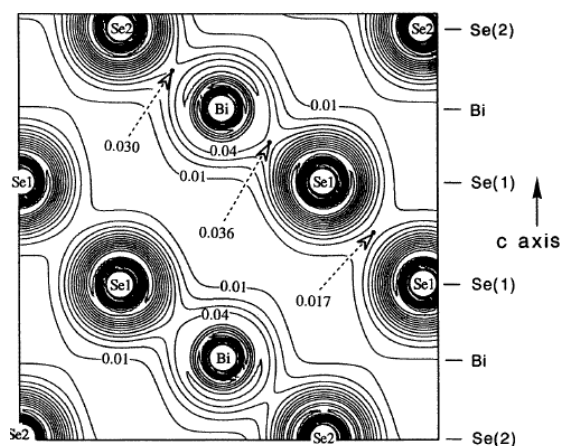


Obrázek 4 Pásová struktura Bi₂Se₃ [5]

Obraz chemické vazby, vypočítaný z hustoty stavů, znázorněný na Obr. 5 lze chápat tak, že se valenční a vodivostní pásy skládají z kovových a chalcogenidových p orbitalů, které jsou vázány vazbou σ , zatímco pásy vznikající díky valenčním s orbitalům jsou okolo 0,8 Ry pod maximem valenčního pásu. Každý z p orbitalů na atomu směřuje k atomu ve vrstvě nad a ve vrstvě pod daným atomem takovým způsobem, že pět atomů leží zhruba v přímce, vytvoří sekvenci p orbitalů, které se váží pomocí σ vazby prostřednictvím $pp\sigma$ interakce. Na Obr. 6 je potom výpočtem získaný obrys elektronové hustoty Bi₂Se₃. Řazení jednotlivých vrstev atomů podél osy c je vyznačeno vpravo. Graf podporuje naši představu kovalentně-iontové chemické vazby s kladně nabitými kovovými atomy Bi a negativně nabitými atomy chalcogenu Se. Se^I atomy, které tvoří vnější okraj vrstev, jsou k sobě slabě vázány prostřednictvím van der Waalovy síly, to vede k podstatně menší elektronové hustotě mezi Se^I – Se^I a ke snadnému štípání mezi těmito rovinami.



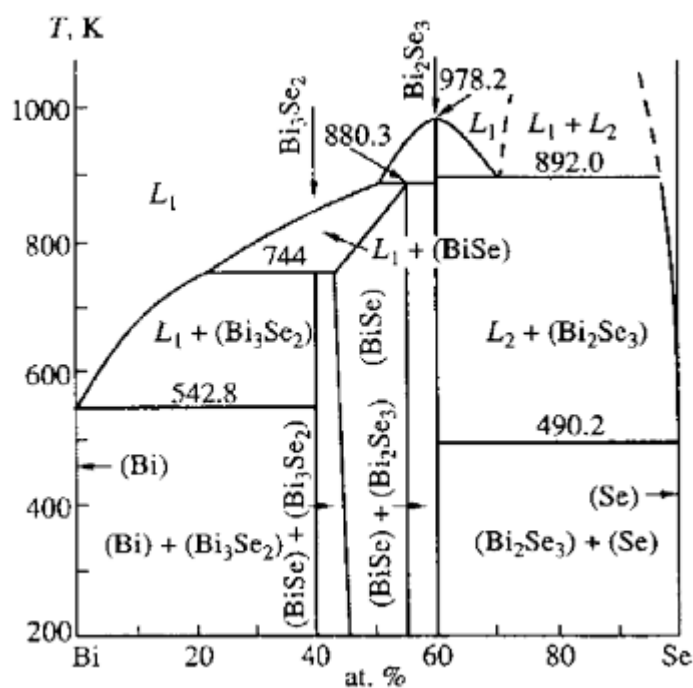
Obrázek 5 Elektronová hustota Bi_2Se_3 se spin-orbitální vazbou [5]



Obrázek 6 Obrys elektronové hustoty v krystalu Bi_2Se_3 [5]

1.1.2 Nestechiometrie a bodové poruchy

Charakteristickou vlastností sloučenin $A_2^V B_3^{VI}$ při přípravě monokrystalů z taveniny stechiometrického složení je to, že vykazují nadstechiometrii prvku 15. skupiny. V případě Bi_2Se_3 se jedná o nadstechiometrii bismutu. Tuto situaci znázorňuje fázový diagram na Obr. 7.



Obrázek 7 Fázový diagram systému Bi-Se [6]

Selenid bismutitý je polovodičem n-typu. Způsob zabudování nadstechiometrických atomů do krystalové struktury $A_2^V B_3^{VI}$ je příčinou tvorby bodových poruch, které určují charakter a koncentraci volných nositelů proudu. Řada fyzikálních veličin je závislá právě na koncentraci volných nositelů proudu.

Offergeld [7] ve své práci předpokládá, že nadstechiometrický Bi v Bi_2Se_3 zaujímá intersticiální polohy, kde je ionizován za uvolnění 3 elektronů na atom. Tím vysvětluje skutečnost, že krystaly Bi_2Se_3 vykazují vždy n-typ elektrické vodivosti.

Existence intersticiálních poloh je však v rozporu s výsledky měření měrné hmotnosti v pracích [8, 9]. Z nich totiž vyplývá, že experimentálně změřená měrná hmotnost Bi_2Se_3 je nižší než vypočtená na základě strukturních údajů. Tato skutečnost ukazuje na možnost existence vakancí v selenové podmřížce V_{Se} . Bogatyrev a spolupracovníci [10] předpokládají

možnost vzniku kladně nabitých vakancí po selenu, a to je ve shodě s názory prezentovanými v pracích [11, 12]. Tyto práce současně předpokládají antistrukturní poruchy atomů Bi, který je v polohách Se-podmřížky a nesou záporný náboj Bi_{Se}' . Koncentrace volných nositelů proudu e' je pak dána podle autorů rozdílem koncentrací obou typů poruch:

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

kde $[V_{Se}^{\bullet\bullet}]$ představuje koncentraci vakancí v selenové podmřížce a $[Bi_{Se}']$ koncentraci antistrukturních poruch bismutu na místě po selenu. Vzhledem k tomu, že koncentrace vakancí je dominantní, vykazují krystaly Bi_2Se_3 elektronovou vodivost.

Frangis ve své práci [13] uvádí zcela nový pohled na poruchy v krystalových strukturách tetradymitového typu. Analýza mikroskopických snímků vede k závěru, že v důsledku nadstechiometrického obsahu prvku 15. skupiny jsou v krystalových strukturách $A_2^V B_3^{VI}$ kromě pětirovinných vrstev typu $\dots B^I A B^{II} A B^I \dots$ přítomny vrstvy sedmirovinné $\dots B^I A B^{II} A B^{II} A B^I \dots$, nebo dokonce vrstvy devítirovinné.

1.1.3 Vlastnosti Bi_2Se_3 s příměsemi V, Nb, Ta

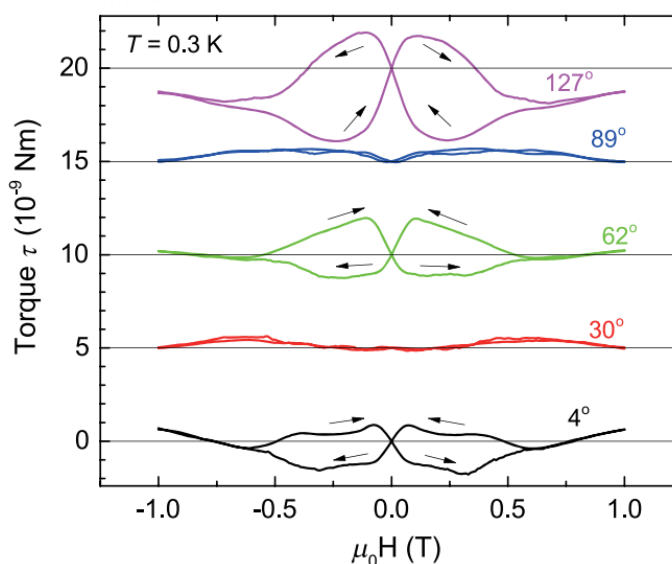
V rámci rešerše pro tuto práci nebyly nalezeny žádné články, které by se zabývaly studiem sloučeniny Bi_2Se_3 dopované prvky 5. skupiny z hlediska jejich vlivu na transportní vlastnosti. Na téma dopování Bi_2Se_3 tantalem nejsou doposud zveřejněné žádné studie, což bylo pro nás jedním z podnětů se podrobněji věnovat tomuto systému.

Nedopovaný Bi_2Se_3 je dobře známý pro své termoelektrické vlastnosti, proto jsou široce studovány účinky chemického dopování na strukturní a magnetické vlastnosti. V poslední době je intenzivně zkoumán jako topologický izolátor, kde Bi_2Se_3 vykazuje řadu zajímavých fyzikálních vlastností. Vliv dopování mědí a stronciem na topologické vlastnosti Bi_2Se_3 byl studován v pracích [14 - 17]. Z prvků 5. skupiny, které byly použity jako dopant selenidu bismutitého a byly podrobněji studovány, jsou niob a vanad.

Niob

Tým Tomoya [18] hledal nekonvenční supravodivost a zaměřoval se na materiály se silnou spin-orbitální vazbou a jedinečnou krystalovou mřížkou. Dopovaný Bi_2Se_3 byl silným kandidátem vzhledem k topologickému izolačnímu charakteru mateřské sloučeniny a její trigonální mřížce. Výzkumy dopovaného Bi_2Se_3 mědí nebo stronciem prokázaly, že materiál je supravodivý a popřípadě i topologický supravodič. Spojení mezi fyzikálními vlastnostmi v supravodivém stavu a základní krystalovou symetrií Bi_2Se_3 bylo zásadní zkouškou pro nekonvenční supravodivost. V tomto příspěvku byly uváděny přímé důkazy o tom, že se supravodivá magnetická odezva silně spojí se základní trigonální krystalovou symetrií v Bi_2Se_3 dopovaného niobem. Bylo zjištěno, že magnetická odezva byla značně zvýšena v jednom preferovaném směru a vykazuje supravodivou hysterezní smyčku typu-II.

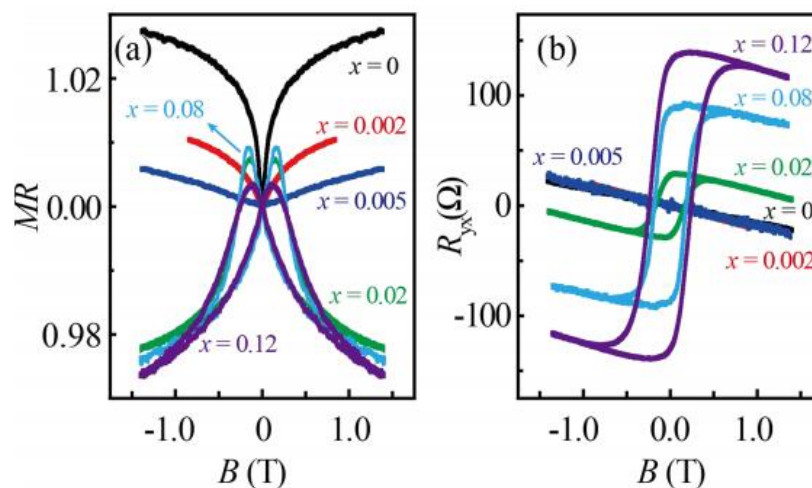
Amplituda supravodivé hysterezní smyčky se zvýší v jednom upřednostňovaném směru a spontánně naruší rotační symetrii. Výsledkem je, že magnetický točivý moment v rovině zmizí každých 60° . Toto pozorování potvrdilo přítomnost nematického stavu v supravodivém základním stavu Bi_2Se_3 dopovaného niobem. Na Obr. 8 jsou znázorněny vybrané křivky točivého momentu při 0,3 K s vnějšími magnetickými poli mezi -1 a 1 T. Velikost hystereze smyčky je maximálně kolem 120° a je téměř nulová při 30° a 90° .



Obrázek 8 Závislost točivého momentu na magnetickém poli [18]

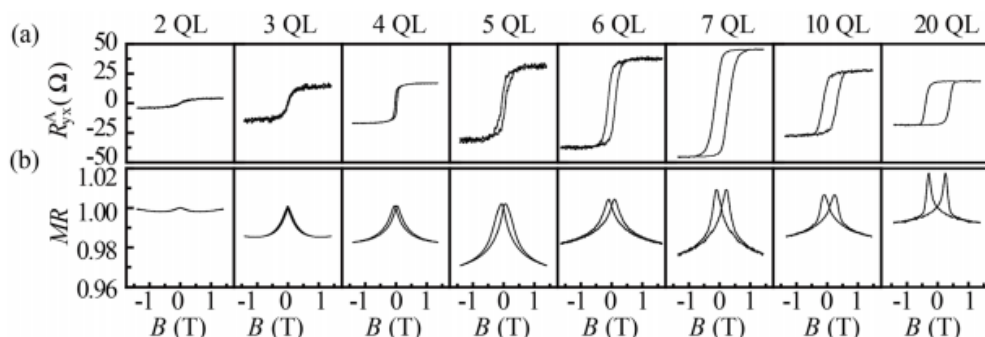
Vanad

V práci [19] se vědci zaměřili na zkoumání Bi_2Se_3 dopovaného vanadem v tenké vrstvě a jeho feromagnetické vlastnosti s kolmou magnetickou anizotropií. Feromagnetismus může vyvolat nové jevy v topologických izolátorech (TI), jako je například kvantový anomální Hallův efekt (QAHE) a topologický magnetoelektrický efekt. Feromagnetické TI vykazující tyto účinky by mohly být použity k vývoji nových elektronických a spintronických aplikací (uchovávání a přenos informací využívající spinu elektronů). Vanadem dopované Bi_2Se_3 filmy byly vyvinuty společným odpařováním zdrojů Bi, Se a V a kondenzovaly na substrátech SrTiO_3 . RHEED (reflexní rentgenové difrakce vysokých energií) a rentgenové difrakce vrstev filmu vykazují slušnou krystalickou kvalitu a zanedbatelnou separaci vanadu. Dopink malého množství vanadu ($x = 0,002; 0,005$), významně snižuje MR (magnetorezistence MR – schopnost materiálu změnit svou hodnotu elektrického odporu vlivem vnějšího magnetického pole) stejně jako Seebeckův koeficient z důvodu magnetického rozptylu vyvolaného nečistotami v podobě vanadu. Hallova stopa vykazuje hysterezní smyčku anomálního Hallova efektu (AHE) s lineárním pozadím a filmy s vyššími koncentracemi vanadu vykazují feromagnetismus (Obr. 9).



Obrázek 9 Transportní vlastnosti tenkých vrstev $\text{Bi}_{2-x}\text{V}_x\text{Se}_3$ s tloušťkou 7QL a s různou koncentrací dopantu vanadu. (a) Magnetorezistenční křivky tenkých vrstev s různými koncentracemi vanadu při 2 K. (b) Hallovy hysterezní křivky tenkých vrstev s různými koncentracemi vanadu měřenými při 2 K [19]

Dále byly studovány transportní vlastnosti tenkých vrstev v závislosti na tloušťce. Feromagnetismus roste do určité tloušťky filmu, kde dosáhne objemové úrovně a dále je méně citlivá na tloušťku (Obr. 10).



Obrázek 10 Transportní vlastnosti tenkých vrstev $\text{Bi}_{1,97}\text{V}_{0,03}\text{Se}_3$ pro různé tloušťky. (a) Anomální Hallovy stopy tenkých vrstev různých tlouštěk. (b) Křivky magnetorezistence tenkých vrstev různých tlouštěk [19]

1.2 Elektrická vodivost

Každá krystalická látka má do jisté míry schopnost vést elektrický proud, jehož podstatou je pohyb volných nositelů náboje. Elektrická vodivost látek je obecně silně ovlivněna teplotou a o způsobu vedení elektrického proudu rozhoduje počet a pohyblivost volných nositelů proudu ve struktuře dané látky.

Elektrický proud je vlastně uspořádaný pohyb volných nositelů proudu – nabitých částic. Jedná se o základní fyzikální veličinu I s jednotkou [A] a udává množství náboje, prošlého vodičem za jednotku času. Elektrická vodivost je vlastně převrácená hodnota odporu

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \frac{\sigma S}{l} \quad (3)$$

kde S je průřez vodiče; l jeho délka a σ je měrná vodivost číselně rovná převrácené hodnotě měrného odporu [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$] [20].

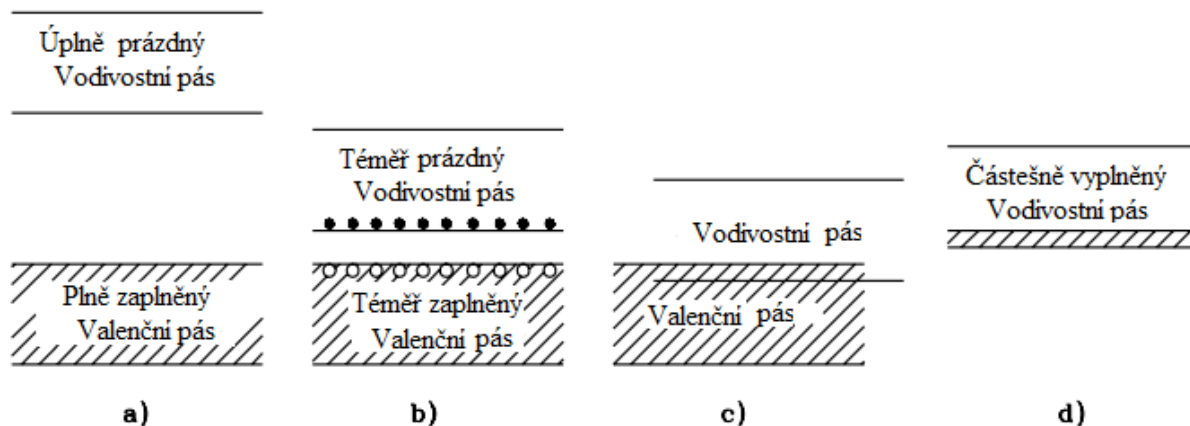
Přenos náboje, a tedy průchod elektrického proudu, je možný, pouze pokud udělíme elektronům dodatečnou rychlost v jednom směru pomocí vnějšího elektrického pole. To vyplývá ze zákona zachování energie - není možné, aby se přemísťovaly částice s nábojem bez dodání energie např. vnějším elektrickým napětím. Nositelé náboje (elektrony, díry) musí

být ve struktuře pevné látky pohyblivé. Charakter látky na pohyb nábojů je dán měrnou vodivostí σ podle rovnice

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_d \quad (4)$$

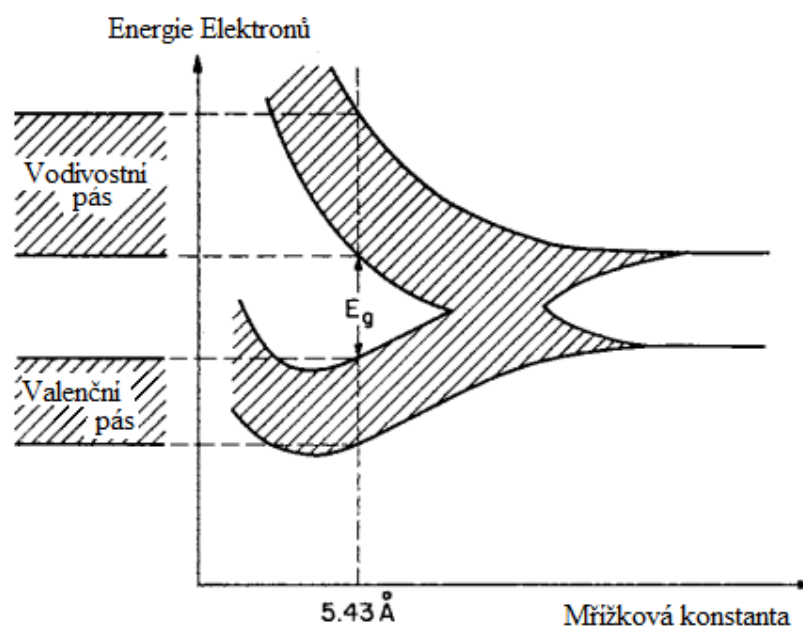
kde σ_e je měrná vodivost elektronů a σ_d je měrná elektrická vodivost děr (podrobněji rozepsané v kapitole 1.2.3). V pevných látkách se specifická vodivost obvykle pohybuje v určitých mezích a pro polovodiče tyto hodnoty odpovídají $\sigma_{\text{pol}} = 10^{-6} - 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

Vysvětlení rozdílů ve vodivosti kovů, polovodičů a izolantů vychází z pochopení pásové struktury pevných látek. Elektrické vlastnosti látky se odvíjí od způsobu distribuce elektronů, kdy se v krystalu postupně zaplňují dovolené hladiny, tzv. valenční pás, které jsou od dalších dovolených hladin, tzv. vodivostní pás, odděleny zakázaným pásem o šířce E_g . Pro další vysvětlování vlastností krystalů není podstatné, v jaké energetické hladině se elektron nachází, ale pouze do jakého pásu patří. Podle velikosti zakázaného pásu a podle zaplnění dovolených hladin lze snadněji definovat kovy, polovodiče, určovat průhlednost krystalů a další vlastnosti. Struktura dovolených pásů je znázorněna na Obr. 11. Přechod mezi polovodiči a izolanty není ostrý a šířka jejich zakázaného pásu je $E_g \geq 3\text{eV}$. [21].



Obrázek 11 Struktura energetických pásů a) izolantu, b) polovodiče a c, d) vodiče [21]

Pro názornost je na Obr. 12 znázorněna vzdálenost mezi energetickými pásy křemíku, která odpovídá potřebné celkové minimální energii elektronů pro přeskok z valenčního do vodivostního pásu [21].



Obrázek 12 Pásová struktura atomů křemíku uspořádaných v diamantové struktuře jako funkce mřížkové konstanty [21]

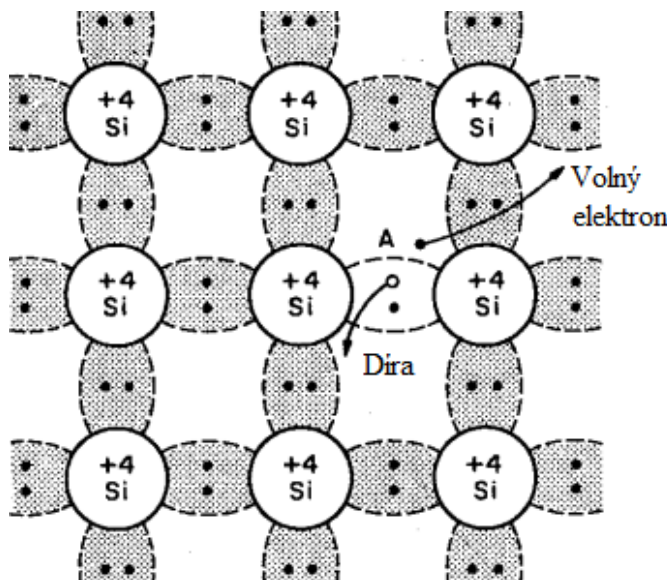
1.2.1 Vodiče

Pouze pro pochopení rozdílů si zde uvedeme vlastnosti vodičů. Vodivost silně závisí na počtu a pohyblivosti volných elektronů. Ve vodičích jako jsou kovy nebo jejich slitiny je velké množství volných valenčních elektronů, které se mohou volně pohybovat v podobě tzv. elektronového plynu. Pohybují se neuspořádaně v libovolném směru tak, že dojde k rovnoměrnému rozložení náboje. Po připojení kovu ke zdroji elektrického napětí začne na každý volný elektron působit elektrické pole a jejich pohyb se usměrní ve směru intenzity elektrického pole, tento pohyb se projevuje jako elektrický proud. Se zvyšující se teplotou kovy ztrácí svoje vodivé vlastnosti, protože dochází k častějším srážkám volných elektronů s tepelnými kmity mřížky, jejich dráha se zkracuje, zvyšuje se tak odpor kovu a vodivost klesá [22].

1.2.2 Polovodiče

Stejně jako u kovů i u polovodičů závisí vodivost na teplotě. Jsou to látky, které mají měrný odpor mnohem větší než kovy, ale menší než izolanty. Mezi nejvýznamnější vlastní polovodiče se řadí křemík, germanium, selen a řada sloučenin.

Vlastní polovodič má při nízkých teplotách zaplněný valenční pás a vodivostní pás je prázdný; elektrony jsou silně poutány v mřížce a proud nevedou. Po dodání energie, např. pomocí tepla, se ionty v krystalové mřížce rozkmitají a valenční elektrony se uvolní. Po elektronu, který opustí své místo v mřížce, zbyde místo nazývané "díra". Chybějící záporně nabitý elektron se navenek projeví jako náboj kladný. Do takto vzniklé díry může přeskočit jiný uvolněný elektron z krystalové mřížky a doplnit tak chybějící záporný náboj. Kladná díra se však objeví na místě, odkud elektron přeskočil, vypadá to tedy, jako by se díry stěhovaly v krystalové mřížce z místa na místo, jak je to vidět na Obr. 13. Hovoříme tedy o vlastní (děrové) vodivosti polovodičů. Dodaná energie musí být rovna nebo vyšší, než je energie zakázaného pásu. U vlastních polovodičů se jedná o energii do 3 eV. Vodivost polovodiče také závisí na teplotě, s rostoucí teplotou se její hodnota zvyšuje, resp. odpor klesá [23**Chyba!** **Nenalezen zdroj odkazů.**].



Obrázek 13 Schématické znázornění vazby monokrystalu křemíku s jednou přerušenou vazbou [21]

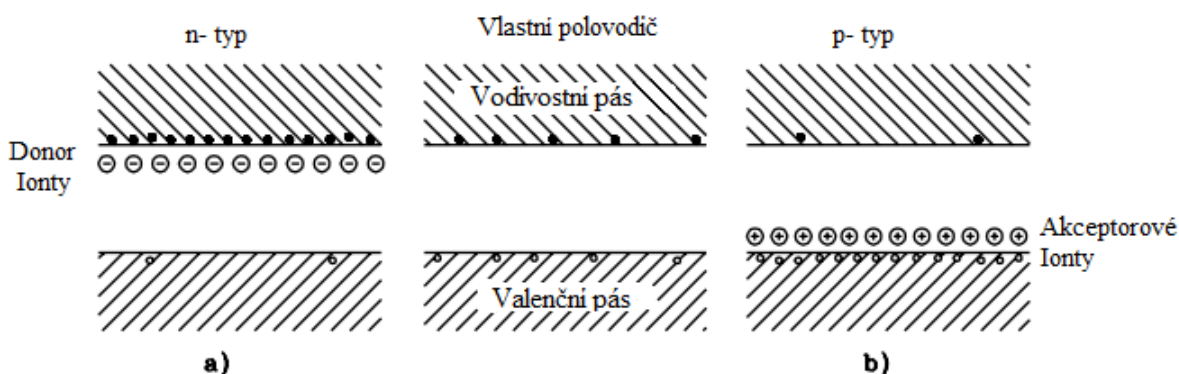
Vlastní polovodiče jsou ale velmi málo používané, protože se velmi obtížně dosahuje potřebné čistoty. Častěji se do polovodičů naopak záměrně dodává určité množství atomů

prvku s přebytkem valenčních elektronů nebo naopak s jejich nedostatkem a označujeme je jako nevlastní polovodiče [24].

Nevlastní vodivost, resp. vodivost příměsových polovodičů znamená, že v čistém polovodiči např. v křemíku jsou uměle vyvolané poruchy krystalické mřížky dodáním (dopováním) cizích atomů s nižším nebo vyšším počtem elektronů. Podle toho rozeznáváme dva typy příměsové vodivosti:

(i) Vodivost typu N (elektronegativní): Poruchu mřížky např. Si (14. Skupina) vyvoláme dodáním atomu prvku, který má o jeden elektron více např. P, As (prvky 15. skupiny). Z pěti valenčních elektronů příměsi se jen čtyři uplatní v kovalentní vazbě s elektronem Si. Zbývající pátý elektron je vázán jen slabě a volně se pohybuje krystalem už při nízkých teplotách. Takové příměsi nazýváme donory. V krystalu je mnohem více volných elektronů než děr, které vznikají až při dostatečném dodání energie ve formě tepla a převládá tedy elektronová vodivost. Elektrony proto označujeme jako většinové (majoritní) nosiče náboje a díry jako nosiče menšinové (minoritní).

(ii) Vodivost typu P (elektropozitivní): Pokud použijeme pro Si mřížku jako příměsi atomy B, In, Al (prvku 13. skupiny), elektrony vytvoří pouze tři vazby se sousedními atomy prvku Si. Vzniklé díry, po chybějícím čtvrtém elektronu, však může být snadno zaplněna elektrony od sousedního atomu. Příměsové atomy se stávají nepohyblivými zápornými ionty, které nazýváme akceptory. Vytvořené díry se v polovodiči volně pohybují a tvoří zde majoritní nosiče náboje, jak je to znázorněné na Obr. 14 [25].



Obrázek 14 Schématické znázornění příměsových polovodičů n- a p- typu [21]

V polovodičích jsou přítomny současně akceptory i donory. Typ vodivosti je pak určen podle vyšší koncentrace příměsí. Pro $N_D > N_A$ (N_D , N_A koncentrace donorů a akceptorů) převáží elektronová vodivost podle rovnice $n \sim N_D - N_A$ a polovodič bude typu N. Elektrická účinnost je dána pouze rozdílem koncentrací příměsí, protože se vytváří páry donor-akceptor, které jsou stabilní a nepodílí se na elektrické vodivosti. Podobná závislost platí pro P typ polovodiče, kde převládá děrová vodivost podle rovnice $p \sim N_A - N_D$.

Počet nositelů náboje je většinou určován počtem atomu příměsí N_D nebo N_A , a lze ho vyjádřit jako

$$n = n_i \exp \frac{E_F - E_i}{kT} \quad (5)$$

$$p = n_i \exp \frac{E_i - E_F}{kT} \quad (6)$$

kde E_i je Fermiho hladina pro vlastní polovodiče blíže středu zakázaného pásu a dá se vyjádřit jako $E_i = \frac{1}{2}(E_{vod} + E_{val}) + \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_C}{N_V}$; E_F je nová Fermiho hladina donorů, resp. akceptorů; $n_i = p_i$ je koncentrace vlastních nositelů a lze vyjádřit jako

$$n_i p_i = n_i^2 = N_V N_C \exp \frac{(E_{vod} - E_{val})}{kT} = N_V N_C e^{-\frac{E_g}{kT}} \sim n_i = e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (7)$$

kde N_C , N_V je hustota stavů pro vodivostní a valenční pás pro které platí $N_C, N_V \sim T^{3/2}$ [20].

1.2.3 Pohyb elektronu krystalem

Pro zjednodušení budeme uvažovat pouze o polovodiči n-typu s rovnoměrně rozloženými příměsemi. Elektrony vykonávají neuspořádaný pohyb vlivem dodané energie ve formě tepla, který je přerušován srážkami s jinými atomy v krystalu. Tepelná rychlost v se dá vyjádřit pomocí rovnice [20]

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (8)$$

Pokud vystavíme elektrony elektrickému poli E , objeví se další složka rychlosti, tzv. driftová rychlost, která má opačný směr než elektrické pole. Po řadě zjednodušení můžeme psát rovnici střední driftové rychlosti [20]

$$\langle \vec{v}_{drift} \rangle = \frac{F}{m_n^-} \langle \tau \rangle = \frac{-e\vec{E}}{m_n^-} \langle \tau \rangle = \mu_n \vec{E} \quad (9)$$

kde e je elementární náboj; \vec{E} určuje intenzitu elektrického pole, ve kterém se nachází elektron; m_n^- je efektivní hmotnost; $\langle \tau \rangle$ je střední hodnota relaxační doby mezi srážkami; μ_n je pohyblivost elektronu a je definována jako driftová rychlost elektronu v jednotkovém elektrickém poli s jednotkou [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]

$$\mu_n = \frac{\langle \vec{v}_{drift} \rangle}{\vec{E}} = \frac{e}{m_n^-} \langle \tau \rangle \quad (10)$$

Použijeme-li rovnici (4) k vyjádření pomocí proudové hustoty $\vec{J} = en\mu\vec{E}$ pak celková proudová hustota je

$$\vec{J} = J_e + J_d = e(\mu_n n + \mu_p p)\vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (11)$$

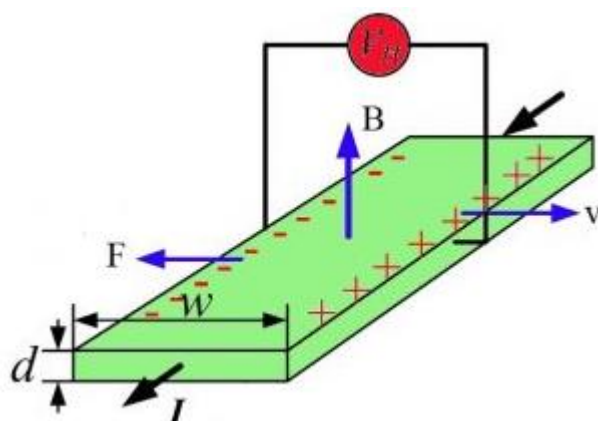
a pro měrnou elektrickou vodivost platí

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (12)$$

kde e je náboj elektronu; n a p je koncentrace záporných, resp. kladných nábojů a μ_n , μ_p jsou jejich pohyblivosti [20].

1.3 Hallův jev

Hallův jev (resp. Hallovo napětí) byl objeven americkým fyzikem Edwinem Herbertem Hallem roku 1879. Zjistil, že magnetické pole (B), které je kolmé na elektrický proud (I) procházející vodičem nebo polovodičem, vyvolá zvláštní jev. Jestliže se částice s nábojem (elektron) pohybuje současně v elektrickém a magnetickém poli, působí na ni jak síla elektrická F_e , tak síla magnetická F_m . Volné nosiče elektrického proudu jsou vychýleny v kolmém směru jak magnetického, tak elektrického pole a jsou vytlačovány na okraj vzorku. Výslednice obou sil je tzv. Lorentzova síla. Vznikne tak nerovnoměrné rozdělení volných nositelů náboje napříč vodičem. Elektrony se hromadí u povrchu vodiče, což způsobí, že na jedné straně bude povrch nabitý negativně a na druhé straně kladně (Obr. 15). Takové nerovnoměrné rozdělení náboje je příčinou vzniku Hallova pole a odpovídající rozdíl potenciálů se nazývá Hallovo napětí (U_H). Jeho hodnota je tedy závislá na síle magnetického pole, povaze materiálu a intenzitě proudu [26].



Obrázek 15 Vznik Hallova napětí [27]

Princip Hallova efektu je tedy založen na jednoduché dynamice nábojů pohybujících se v elektromagnetickém poli. Průtok přestane, když potenciální rozdíl ve vodiči podél osy y dosáhne určité hodnoty, tj. Hallovo napětí (U_H), které může být měřeno použitím voltmetru s vysokou impedancí. Pokud si porovnáme Hallovo napětí ve vodiči a polovodiči, zjistíme, že Hallovo napětí má větší hodnoty v polovodičích než v kovech, proto bude i Hallův efekt větší u polovodičů. Pokud d je šířka vzorku, pak Hallovo pole (E_H) bude vznikat napříč vzorkem. Proto v rovnovážném stavu bude síla směrem dolů způsobená magnetickým polem rovna elektrické síle vzhůru, tj.

$$qE_H = BqvU_H = Bvd \quad (13)$$

v je zde rychlost driftu, který je úměrný proudu a lze vyjádřit jako

$$I = -NqvA \quad (14)$$

kde N je počet elektronů; A je plocha průřezu polovodiče, přičemž platí $A=wd$ kde w je tloušťka a q je náboj jednoho nositele náboje. Spojením rovnic (13) a (14) získáme

$$U_H = \frac{-BI}{Nqw} \quad (15)$$

Při použití proudové hustoty $J = -Nqv$ a Hallova pole v rovnici (15) získáme

$$\frac{E_H}{JB} = -\frac{1}{Nq} \quad (16)$$

Pomocí R_H a proudu I můžeme Hallovo napětí vyjádřit jako

$$U_H = \frac{BI}{Nqw} = R_H \frac{BI}{w} \quad (17)$$

kde $E_H/JB=R_H$ se nazývá Hallův koeficient nebo konstanta [27].

Součinitel R_H nazývaný Hallova konstanta má rozměr $[\text{cm}^3\text{C}^{-1}]$ a představuje důležitou charakteristiku daného vodiče, která nezávisí na rozměrech vzorku. Umožňuje stanovit typ vodivosti polovodiče, pokud známe orientaci elektrického a magnetického pole v předmětu. Pro polovodič typu N je znaménko záporné, pro polovodič typu P je kladné a souvisí s podílem tzv. děrové vodivosti na celkové vodivosti látky. Z Hallovy konstanty můžeme tedy zjistit koncentraci volných nositelů náboje N . Měřením elektrické vodivosti vzorku ve směru osy x (σ) a Hallovy konstanty (R_H) pro různé teploty můžeme zjistit mechanismus rozptylu (viz. kapitola 1.3.1) volných nositelů náboje. Vedle již zmíněné možnosti studia mechanismu elektrické vodivosti látek má Hallův jev významné aplikace i v experimentální technice, především pro měření magnetického pole [28, 29].

1.3.1 Mechanismus rozptylu

Rozptylovým centrem nazýváme nehomogenitu krystalu, která má za následek poruchu periodicity mřížky. Různé typy defektů vyvolávají různý charakter rozptylového procesu. Rozptylová centra mohou být např. příměsové atomy a ionty, tepelné kmity mřížky, vakancí apod. Při rozptylu elektronu na mřížce polovodiče se uplatňují dva hlavní mechanismy:

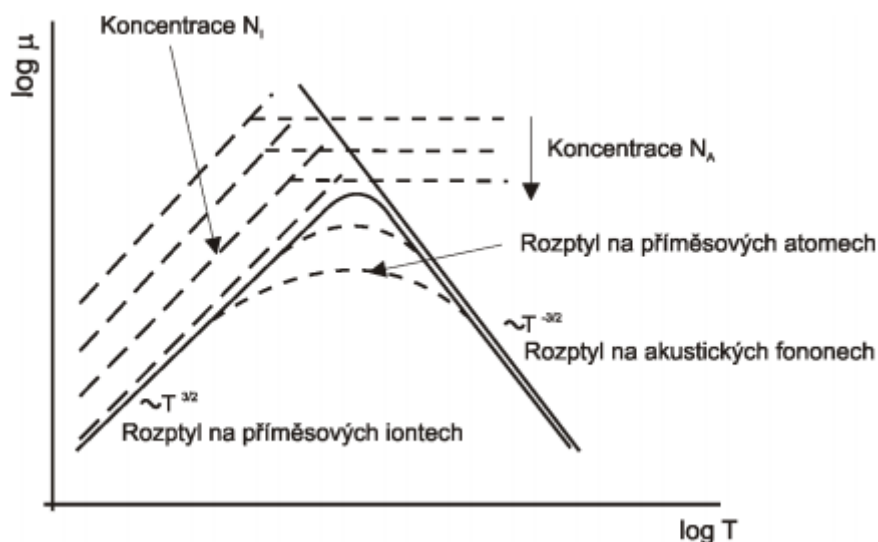
(i) Rozptyl na kmitech mřížky je následkem dodaného tepla, kdy se atomy v mřížce rozkmitají kolem své rovnovážné polohy. Uplatňuje se tedy při vyšších teplotách. To narušuje periodicitu mřížky krystalu a vede k rozptylu nosičů náboje na těchto nepravidelnostech. Interakce elektronu s mřížkou se může projevit buď tak, že elektron odevzdá část své energie mřížce za vzniku fononu nebo naopak mřížka odevzdá část své energie elektronu a v tom případě fonon zaniká. Ze zákona zachování energie a impulsu plyne, že teplotní závislost pohyblivosti je funkcí klesající při rozptylu na kmitech mřížky (fononech) $\mu_L \sim T^{-\frac{3}{2}}$.

(ii) Rozptyl na ionizovaných příměsích je způsoben vychýlením elektronu z jeho dráhy od lokalizovaného elektricky nabitého centra (donoru nebo akceptoru). Pravděpodobnost tohoto rozptylu závisí na koncentraci ionizovaných příměsí a platí, že závislost pohyblivosti na rozptylu od ionizovaných příměsí je $\mu_L \sim T^{\frac{3}{2}}$ [30, 31].

Pohyblivost nosičů proudu není ovlivněna pouze jedním rozptylovým mechanismem. Pro výslednou pohyblivost μ ovlivněnou rozptylem nosičů proudu na kmitech mřížce (μ_L) a ionizovaných příměsích (μ_I) můžeme použít vztah

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} \quad (18)$$

Vyjádřením závislosti pohyblivosti na teplotě pomocí grafu vyplývá, že pohyblivost zpočátku s teplotou roste úměrně s $T^{\frac{3}{2}}$ a převládá rozptyl na ionizovaných příměsích, potom prochází maximem a následně závislost klesá úměrně s $T^{-\frac{3}{2}}$, kde dominuje rozptyl na akustických fononech podle Obr. 16 [20].



Obrázek 16 Závislost pohyblivosti nosiče náboje na teplotě v polovodiči [30]

Vynásobíme-li Hallovu konstantu R_H měrnou vodivostí σ , dostaneme Hallovu pohyblivost μ_H , která je vázána s pohyblivostí elektronů podle rovnice

$$\mu_H = R_H \sigma = r_H \mu_n \quad (19)$$

kde r_H je rozptylový faktor, který závisí na druhu nositelů proudu. Vyjádření závislosti Hallovy pohyblivosti na teplotě je nezbytné pro zjištění dominantního rozptylového mechanismu volných nositelů náboje v polovodičích [32].

1.4 Seebeckův jev

Alessandro Volta v 18. století zjistil, že při kontaktu kovů dochází ke vzniku kontaktního rozdílu potenciálů, a tedy ke vzniku kontaktního napětí. Sestavil následující řadu kovů: + Al, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd – kde se každý kov v této řadě, při dotyku s libovolným následujícím kovem nabíjí kladně, protože snadněji uvolňuje elektrony. Rozdíl potenciálů je tím větší, čím je větší vzdálenost kovů v řadě. V uzavřeném obvodu všech kovů s konstantní teplotou je kontaktní napětí rovno nule a obvodem neprochází elektrický proud [33].

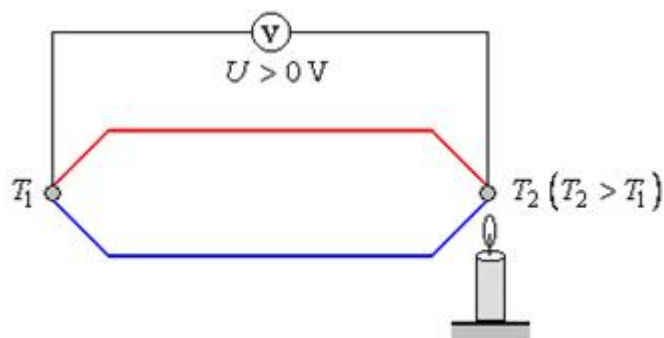
Roku 1821 německý fyzik T. J. Seebeck zjistil, že pokud vytvoříme obvod složený ze dvou kovů, které tvoří termočlánek a místa dotyku budou mít různou teplotu, vznikne kontaktní napětí a obvodem procházejí malý, ale měřitelný elektrický proud a nastane tzv. Seebeckův jev. Protože vzniklé napětí je dáno rozdílem teplot mezi dvěma kovy nebo polovodiči, nazývá se toto napětí termoelektrické. Z fyzikálního pohledu tento jev vzniká v části obvodu o vyšší teplotě, kde mají nositelné náboje větší energii než v části chladné, tak dochází k jejich difuzi do oblasti s nižší teplotou. Jde o snahu udržovat rovnovážnou koncentraci elektronů v celém jejím objemu. Díky tomu obvodem prochází elektrický proud způsobený teplotním spádem, při kterém vzniká na jedné straně zvýšená koncentrace kladného a na druhé straně záporného náboje (Obr. 17).

Velikost Seebeckova napětí se bude zvětšovat s rostoucím rozdílem teplot ΔT a to podle rovnice

$$U_s = \alpha(T_2 - T_1) \quad (20)$$

kde α je Seebeckův koeficient [mVK^{-1}] definovaný jako poměr okamžité změny Seebeckova napětí U_s a změny teploty T při dané teplotě:

$$\alpha = \frac{dU_s}{dT} \quad [34]. \quad (21)$$



Obrázek 17 Znáornění měření Seebeckova jevu [35]

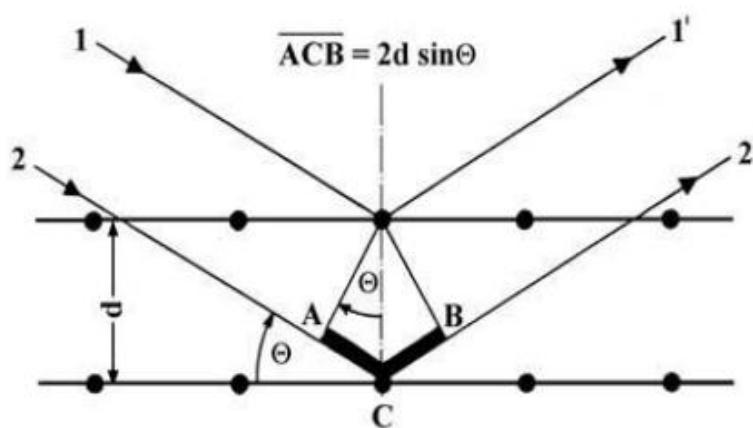
1.5 Rentgenová difrakce

Metody rentgenové (RTG) práškové difrakce využívají krátkovlnné elektromagnetické záření ke studiu uspořádání stavebních částic v krystalických látkách. Vlnová délka tohoto RTG záření odpovídá meziatomovým vzdálenostem ve většině struktur pevných látek, a tak může při jeho dopadu docházet k difrakci (ohybu) na elektronech atomů na povrchu vzorku. Analýzou difraktovaného záření lze využít ke stanovení mřížkových parametrů a k identifikaci strukturní analýzy krystalických látek.

Při dopadu RTG záření dochází k difrakci a rozptylu RTG monochromatického záření. Energie a vlnová délka rozptýlených fotonů na elektronech měřeného krystalu, kde vzniká sekundární neboli difraktované záření, je stejná jako u dopadajícího záření ze zdroje (primární) a z jeho povahy vyplývá, že sbíráme informace elektronů vnějších slupek. Důsledky tohoto jevu lze jednoduše popsat podle známé Braggovy rovnice, která vyjadřuje obecné pravidlo pro interferenci dvou rovnoběžných paprsků dopadajících na soubor krystalových rovin pod úhlem θ a odražených pod stejným úhlem. K zesílení intenzity, a tedy k součtu vln, dojde v tom případě, když dráhový rozdíl obou paprsků bude roven celistvému násobku vlnové délky λ použitého rentgenova záření

$$2d\sin\theta = \lambda n \quad (22)$$

kde d je mezivířinná vzdálenost sousedních atomových rovin; λ je vlnová délka dopadajícího a difraktovaného záření; θ je úhel mezi zářením a atomovou rovinou a n je řád reflexe (Obr. 18) [36, 37].



Obrázek 18 Ilustrace Braggovy difrakční podmínky [37]

Součet délek úseček AC a CB představuje dráhový rozdíl mezi paprsky 1' a 2' difraktovanými od dvou sousedních atomových rovin. Hodnoty d souvisí s parametry elementární buňky prostřednictvím vztahů, které lze odvodit ze základů krystalografie vztahy mezi meziorovinnými vzdálenostmi d_{hkl} rovin hkl a parametry mřížky $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

Pro hexagonální mřížku platí

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (23)$$

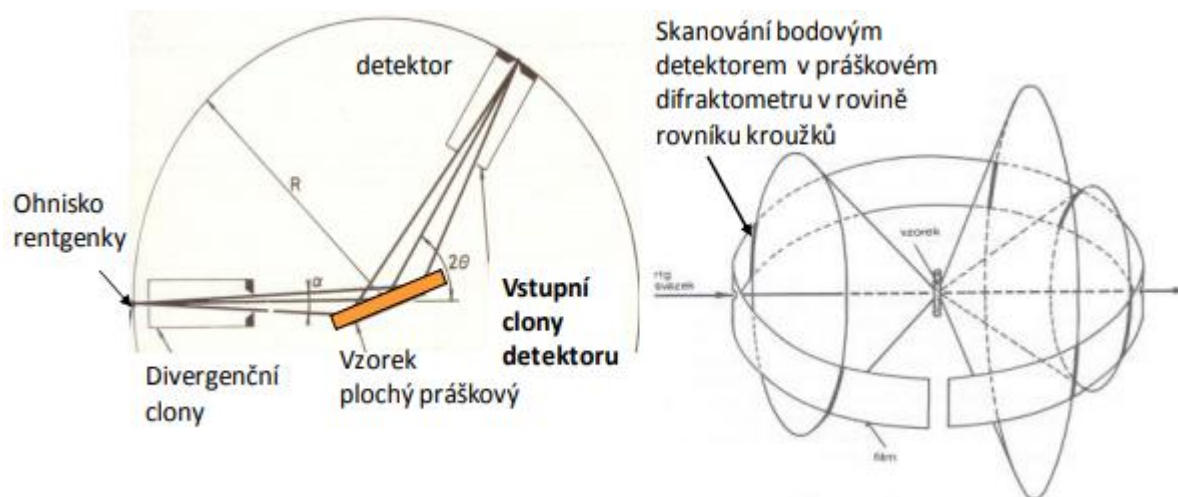
a pro rhomboedrickou

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2\cos^2 \alpha - 3\cos^2 \alpha} \quad (24)$$

kde a, c, α jsou mřížkové parametry buňky (a, c jsou délky hran a α je úhel svíraný mezi hranami b, c); (h, k, l) Millerovy indexy charakterizují orientaci roviny. Za použití vhodného programu lze z naměřeného difraktogramu, tj. závislosti intenzity záření dopadajícího na detektor pod úhlem θ resp. 2θ , za použití vztahů (23) a (24) stanovit hodnoty a, c [37].

Při práškové metodě je vybrána pouze jedna vlnová délka λ . Svazek RTG záření dopadá na práškový vzorek, kde jsou zrna náhodně orientována, což zajišťuje, že všechny roviny hkl jsou se stejnou pravděpodobností orientovány do všech směrů, která při dané λ a d splní rovnici (22). Na jedné ose difraktometru je zdroj záření, které dopadá na vzorek uprostřed. Ten je umístěn na rotujícím podstavci tak, aby rovina dopadajícího záření svírala s rovinou vzorku úhel θ . Úhel mezi rovinou vzorku je nastaven na 2θ , přičemž detektor obíhá po kružnici. Difraktogramem pro polykrystalické práškové vzorky je tzv. Debyeogram. Jedná

se pak o soustavu soustředných kroužků. Použitá geometrie je znázorněna na Obr. 19. Pomocí práškové difrakce můžeme tak zjistit nejen mřížové parametry vzorku, ale i potvrdit jeho krystalovou strukturu, rozeznat přítomnost jiných fází při jejich koexistenci apod. [37].



Obrázek 19 Schéma práškového difraktometru [37]

2 Experimentální část

2.1 Příprava vzorků

Byla připravena řada monokrystalických vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ s koncentrací dopantu $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03$. Do vysušených křemenných ampulí bylo naváženo vypočítané množství Bi a Se (Sigma Aldrich 99,999%). Dopant byl přidán ve formě TaSe_2 . Ampule byly vakuově zataveny a vloženy do horizontální elektrické odporové pece.

Polykrystalické vzorky byly syntetizovány ohřevem z laboratorní teploty až na teplotu 770°C při rychlosti ohřevu $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$. Ampule byly temperovány po dobu 6 hodin pro dokonalé roztavení a zreagování všech přítomných složek. Následně byly ampule chlazeny rychlostí $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ na 550°C pro získání zárodečných krystalů. Ingoty byly temperovány při této teplotě cca 14 dní, aby na vzniklých zárodcích mohly narůst dostatečně velké monokrystalové vzorky. Následně byly ampule zakaleny vytažením na vzduch. Ze vzniklých ingotů monokrystalů se vzorky musely velmi opatrně vyřezat, aby byly dostatečně velké a bez poruch.

Dopant byl přidán v polykrystalické formě TaSe_2 , který byl připraven syntézou z prvků Ta, Se [38]. TaSe_2 byl připraven navážením vypočítaného množství prvků do vysušených křemenných ampulí. Ampule byla vakuově zatavena a vložena z laboratorní teploty do pece o teplotě 106°C . Ohřev byl rychlostí $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ na 200°C a následně byl ingot temperován po dobu 2 dnů. Potom byla teplota zvýšena na 300°C stejnou rychlostí a vzorek byl temperován 1 den. Postup byl opakován do teploty 900°C a celkový ohřev trval 9 dnů. Při teplotě 900°C se ingot temperoval 14 dnů a následně byl zakalen vytažením na laboratorní teplotu. Ingot byl vyjmut z ampule a rozetřen v achátové misce.

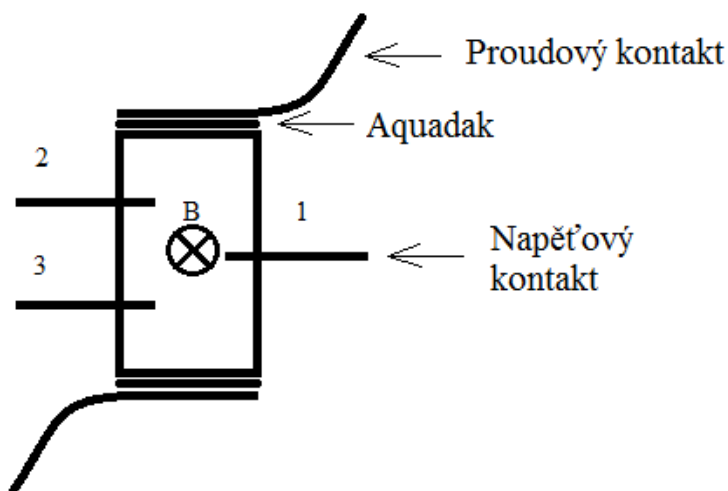
2.2 Měření Hallova napětí a elektrické vodivosti

Pro měření Hallova napětí a elektrické vodivosti je vzorek opatřen dvěma proudovými a třemi napěťovými kontakty. Pro upevnění platinových proudových kontaktů byl použit aquadag, který byl nejprve nanesen na vzorek a následně byl vysušen v sušárně. Dále byly nakontaktovány platinové drátky pomocí pájky. Připravený vzorek byl umístěn do vakuované měřicí sondy mezi magnety, ochlazen kapalným dusíkem na 100 K a změřeno Hallovo napětí

a elektrická vodivost za použití střídavého proudu a stejnosměrného magnetického pole. Vznikající střídavé Hallovo napětí bylo měřeno nanovoltmetrem s fázovým přepínačem.

Při tomto uspořádání bylo Hallovo napětí U_H měřeno mezi kontakty 1 – 2 (Obr. 20). Hodnota Hallova napětí byla vypočtena jako průměr Hallových napětí U_{HI} a U_{HII} (Hallovo napětí ve fázi I a ve fázi II měřených pro dvě orientace magnetického pole) sečtením a vydělením dvěma. Následně byla vypočítána Hallova konstanta podle rovnice

$$R_H = \frac{U_H w}{BI} \quad (25)$$



Obrázek 20 Kontakty vzorku pro měření Hallovy konstanty a elektrické vodivosti

Současně s Hallovým napětím byla vypočítaná měrná elektrická vodivost σ . Ze změřeného potenciálového spádu U mezi kontakty 2 a 3 vzdálenými od sebe o l při proudu I protékajícím vzorkem o průřezu S je hodnota elektrické vodivosti dána vztahem

$$\sigma = \frac{Il_{2,3}}{Uw} \quad (26)$$

Obě veličiny byly měřeny v rozmezích teplot 100–470°C. Při měření teplotní závislosti je měřicí sonda ochlazena kapalným dusíkem a později ohřívána odporovým topením. Vzhledem k experimentálnímu uspořádání jsou měřeny hodnoty $R_H(B_{\parallel c})$ a $\sigma(I_{\perp c})$.

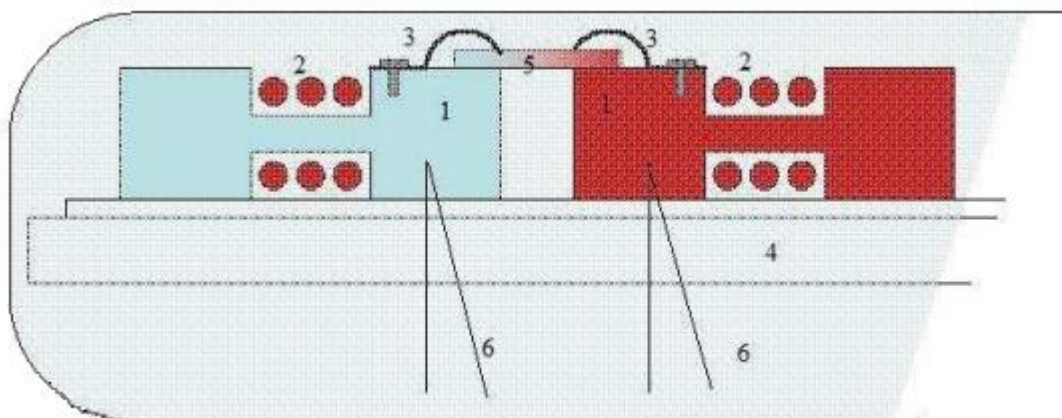
2.3 Měření Seebeckova koeficientu

Sonda pro měření Seebeckova koeficientu je znázorněna na Obr. 21. Je tvořena dvěma měděnými bloky s rhodiovým povrchem, které jsou vybaveny odporovým ohřevem

a termočlánky. Na začátku měření byl vzorek upevněn přítlačnými svorkami na rozhraní obou bloků. Sonda byla ochlazena kapalným dusíkem a evakuována rotační vývěvou. Po ochlazení byl jeden blok přidavným topením zahříván tak, aby teplotní gradient mezi bloky byl udržován na hodnotě cca 3-3,5 K. Teplotní rozsah celého měření byl od 100–450 K. Výsledkem měření byla pak závislost hodnot Seebeckova koeficientu α na teplotě dle vztahu

$$\alpha = \frac{U}{\Delta T} \quad (27)$$

kde U je změřené termoelektrické napětí a ΔT teplotní gradient na vzorku.



Obrázek 21 Sonda měření Seebeckova koeficientu: 1 - držáky vzorku, 2 - odporový ohřev, 3 - přítlačná pérka, 4 - nosná tyč, 5 - vzorek, 6 – termočlánky

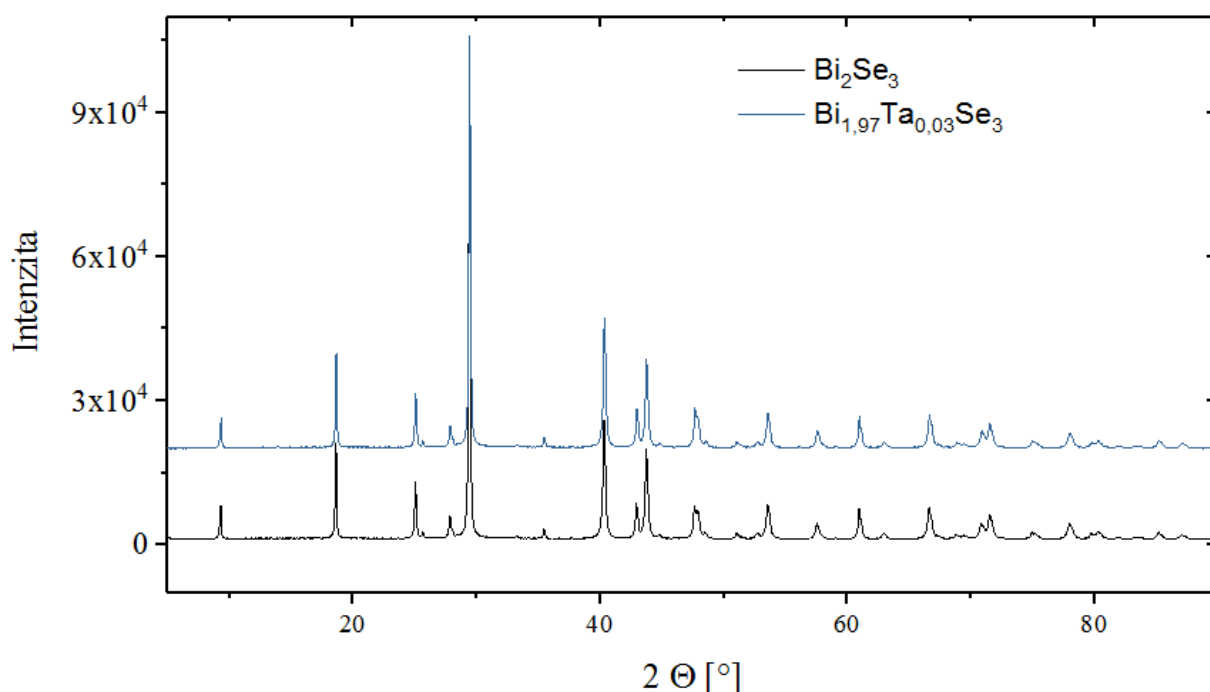
2.4 Rentgenová analýza

Vzorky monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ kde $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$ a $0,03$ byly rozetřeny na jemný prášek v achátové misce pro RTG analýzu. Difraktogramy byly měřeny v rozmezí úhlů 5° - 90° krokem $0,00922^\circ$ po 15,6 sekundách za pokojové teploty měděnou anodou. Byl použit LynxEye detektor. Jedná se o nový 1D detektor založený na technologii křemíkových pásků, který nevyžaduje sekundární monochromátory nebo kovovými filtry a poskytuje v kratším čase difraktogram s většími intenzitami a lepším odstupem od šumu. Sám filtruje fluorescenci a $K\beta$, ale přesto může docházet k velkému zvýšení úrovně pozadí, pokud vzorek vykazuje vysokou fluorescenci. RTG difrakční analýza byla použita pro zjištění mřížkových parametrů a, c a pro zjištění další fáze ve vzorku pomocí výpočtu založeného na optimalizaci LeBailovou metodou.

3 Výsledky a diskuze

3.1 RTG analýza

Připravené monokrystaly vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ s nominálními hodnotami $x = 0,0; 0,005; 0,01; 0,02$ a $0,03$ byly nejprve charakterizovány RTG difrakční analýzou. Na Obr. 22 jsou pro ilustraci uvedeny získané difraktogramy vzorků výchozího nedopovaného Bi_2Se_3 a vzorku s nejvyšším obsahem tantalu – $\text{Bi}_{1,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_3$. Všechny pozorované difrakční linie všech vzorků byly přiřazeny tetradymitové struktuře Bi_2Se_3 ; všechny studované vzorky byly tedy jednofázové, přítomnost dalších fází nebyla prokázána.

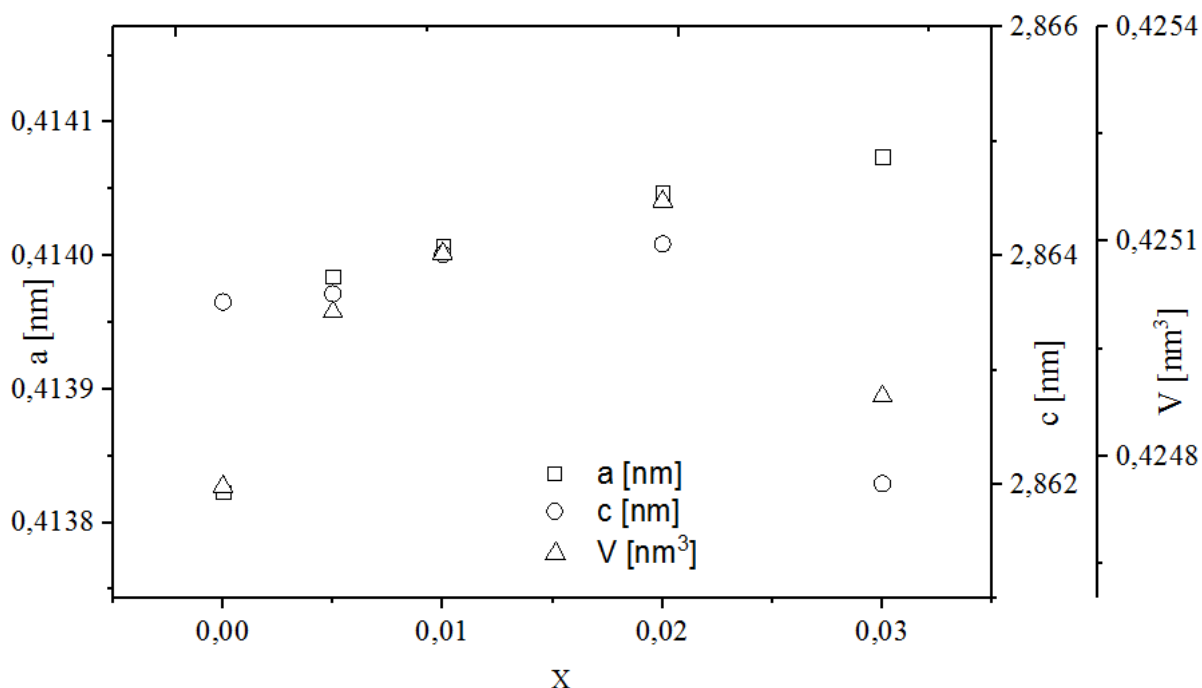


Obrázek 22 RTG difraktogramy vzorků výchozího Bi_2Se_3 a vzorku s nejvyšším obsahem tantalu $\text{Bi}_{1,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_3$

Mřížkové parametry, získané vyhodnocením difraktogramů, jsou shrnuty v Tabulce 2. Závislost parametrů a , c a objemu elementární buňky krystalové struktury V na obsahu tantalu x ve vzorcích jsou prezentovány v Obr. 23.

Tabulka 2 Hodnoty mřížkových parametrů a , c a objemu elementární buňky krystalové struktury V v monokrystalických vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

x	a [nm]	c [nm]	V [nm ³]
0	0,41386	2,8636	0,4248
0,005	0,41397	2,8637	0,4250
0,01	0,41399	2,8640	0,4251
0,02	0,41401	2,8641	0,4252
0,03	0,41403	2,8620	0,4249



Obrázek 23 Závislost mřížkového parametru a , c a objemu elementární buňky V monokrystalických vzorců $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ na obsahu tantalu x pro $T = 300$ K

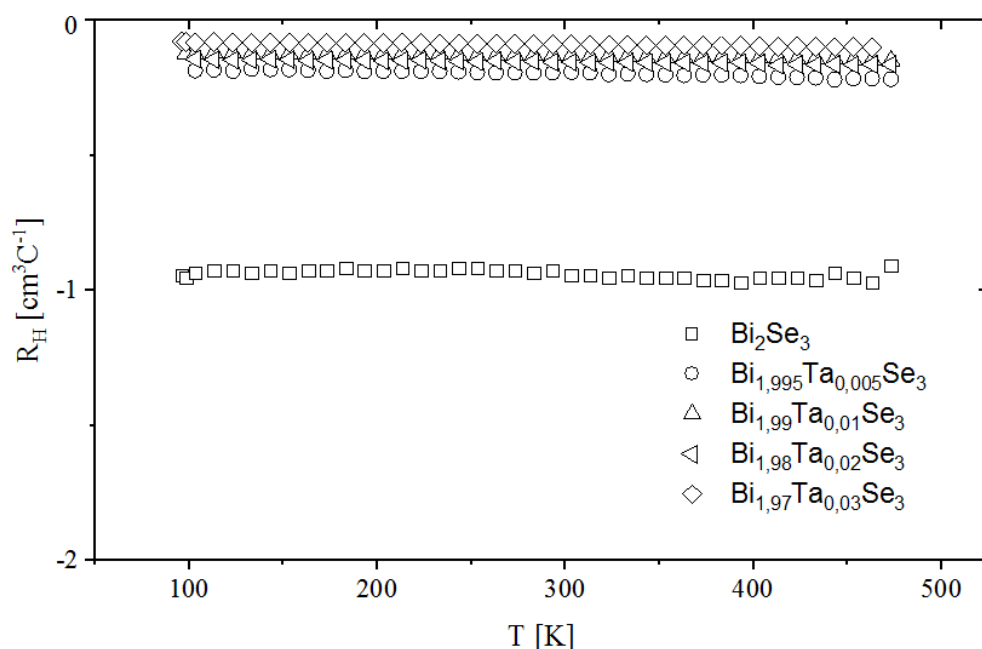
Z předložených výsledků je zřejmé, že příměs Ta-atomů má v krystalové struktuře Bi_2Se_3 za následek zvýšení mřížkového parametru a v celém intervalu studovaných koncentrací příměsi, mřížkový parametr c s rostoucím obsahem tantalu do hodnoty $x = 0,2$ také vzrůstá. Pro vzorek s nejvyšším obsahem Ta (pro $x = 0,3$) však pozorujeme pokles hodnoty c . Obdobný průběh s maximální hodnotou pro $x = 0,2$ vykazuje závislost $V = f(x)$.

Vzhledem k tomu, že příměs Ta-atomů má za následek změnu mřížkových parametrů a a objemu elementární buňky krystalové struktury ve srovnání s hodnotami pro výchozí Bi_2Se_3 , můžeme na základě získaných výsledků RTG difrakční analýzy přijmout kvalitativní

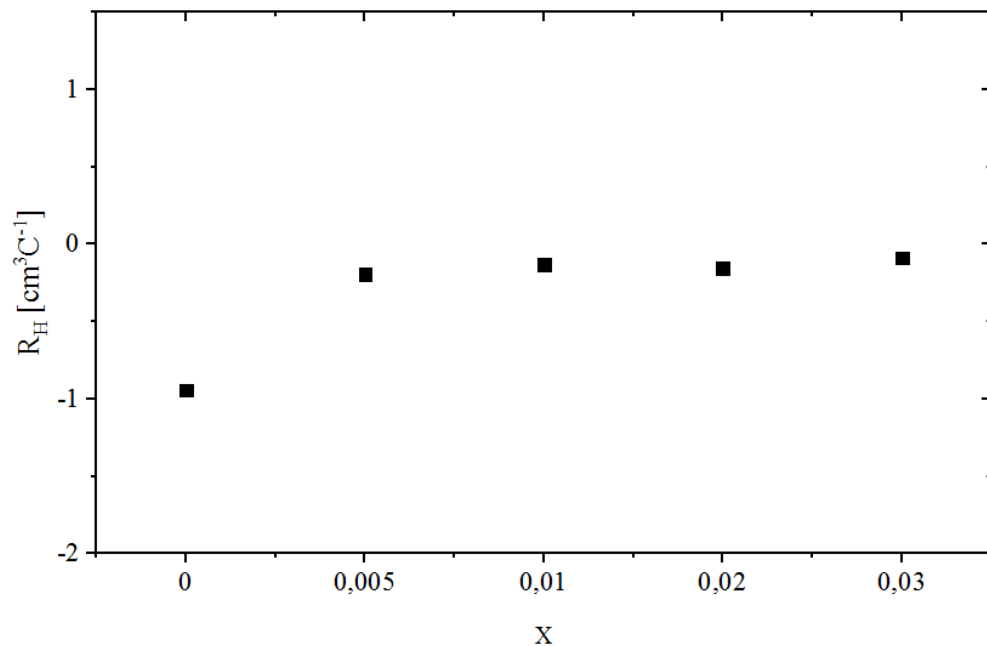
závěr, že atomy příměsi tantalu za daných podmínek přípravy monokrystalů vstupují do krystalové struktury Bi_2Se_3 .

3.2 Hallův koeficient

S cílem zjistit, jakým způsobem příměs Ta-atomů ovlivňuje koncentraci volných nositelů proudu v krystalové struktuře Bi_2Se_3 , bylo provedeno měření Hallova koeficientu R_H v intervalu teplot 100 – 470 K. Získané teplotní závislosti jsou prezentovány v Obr. 24. V Obr. 25 jsou pak uvedeny závislosti R_H pro teplotu 300 K na obsahu tantalu ve studovaných vzorcích. Hodnoty R_H pro 300 K jsou dále shrnuty v Tabulce 4.



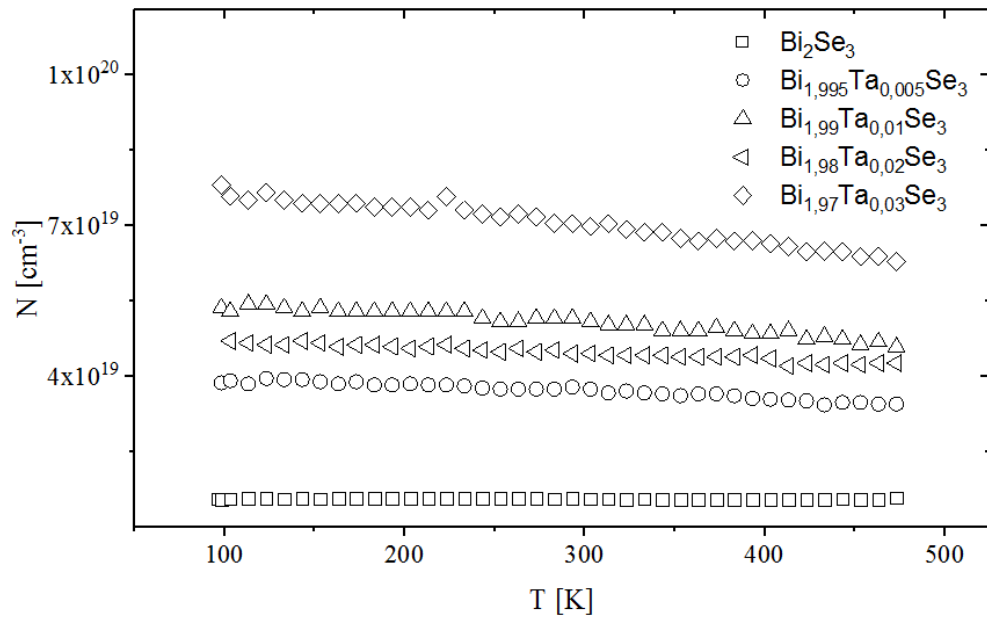
Obrázek 24 Teplotní závislosti Hallova koeficientu monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$



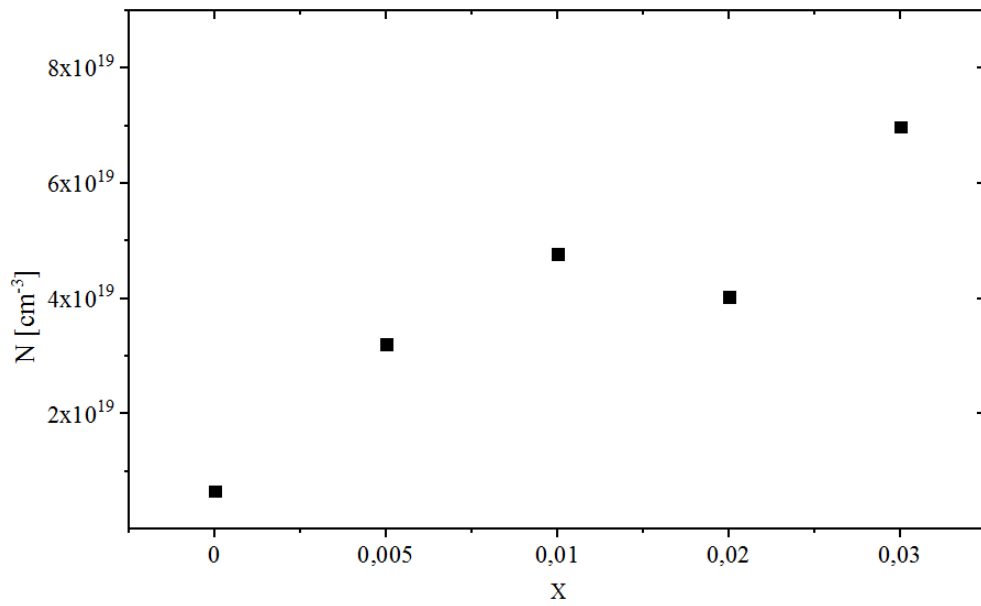
Obrázek 25 Závislost hodnot Hallova koeficientu pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

Z výsledků je zřejmé, že hodnoty Hallova koeficientu pro všechny studované vzorky jsou záporné a vzorky tedy vykazují n-typ elektrické vodivosti. S rostoucí hodnotou x , tedy s rostoucím obsahem příměsi tantalu absolutní hodnota R_H klesá. Hodnota R_H pro 300 K výchozího Bi_2Se_3 činí $-0,944 \text{ cm}^3\text{C}^{-1}$, hodnota R_H vzorku s nejvyšším obsahem tantalu $\text{Bi}_{1,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_3$ je $-0,090 \text{ cm}^3\text{C}^{-1}$. Tento výsledek vede k závěru, že příměs Ta-atomů v krystalové struktuře Bi_2Se_3 má charakter donoru – zvyšuje koncentraci volných elektronů.

Z experimentálních hodnot Hallova koeficientu byly pro teplotu vypočítány hodnoty koncentrace volných nositelů proudu N . Teplotní závislosti N studovaných vzorků jsou prezentovány v Obr. 26; závislost hodnot N pro teplotu 300 K na koncentraci tantalu ve vzorcích je uvedena na Obr. 27. Koncentrace volných nositelů proudu se zvýšila z hodnoty $6,62 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pro výchozí nedopovaný Bi_2Se_3 na hodnotu $6,98 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pro vzorek $\text{Bi}_{1,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_3$.



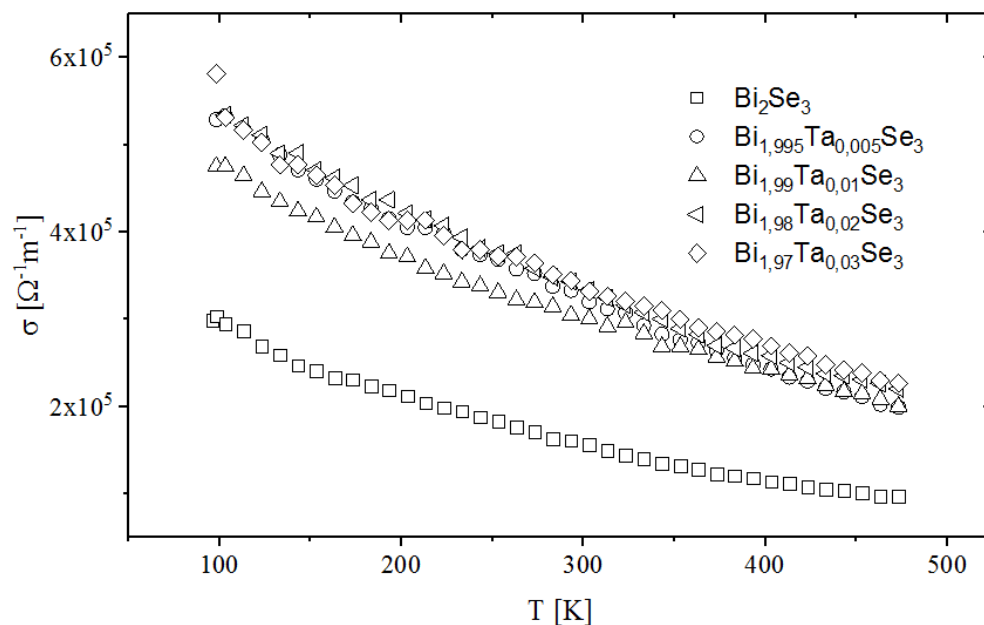
Obrázek 26 Teplotní závislosti koncentrace volných nositelů proudu N ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$



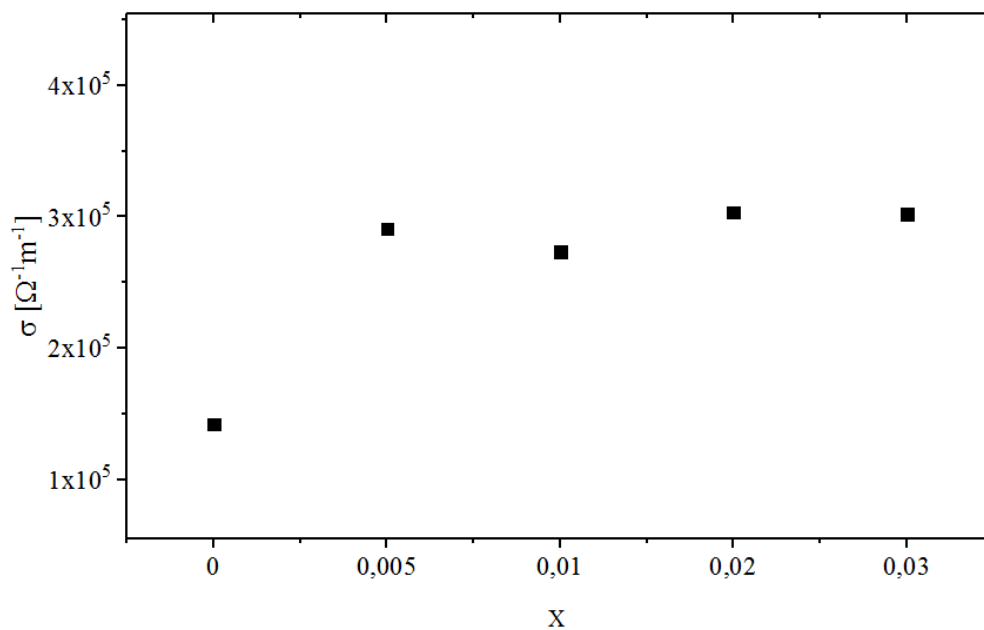
Obrázek 27 Závislost hodnot koncentrace volných nositelů proudu N pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

3.3 Elektrická vodivost

Teplotní závislosti elektrické vodivosti σ vzorků monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ jsou prezentovány v Obr. 28; závislost hodnot σ pro 300 K je uvedena na Obr. 29.



Obrázek 28 Teplotní závislosti elektrické vodivosti σ vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

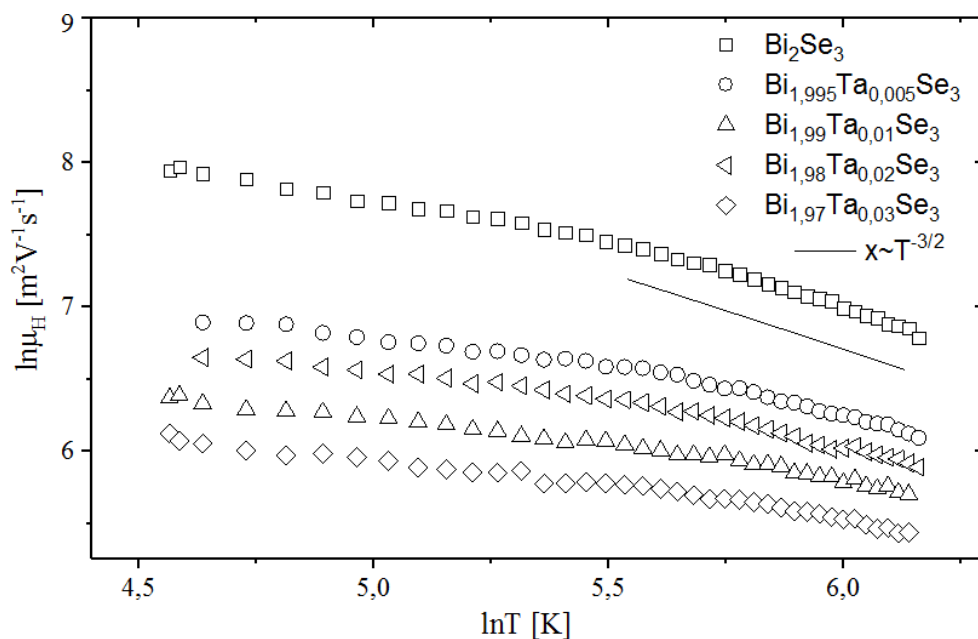


Obrázek 29 Závislost hodnot elektrické vodivosti σ pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

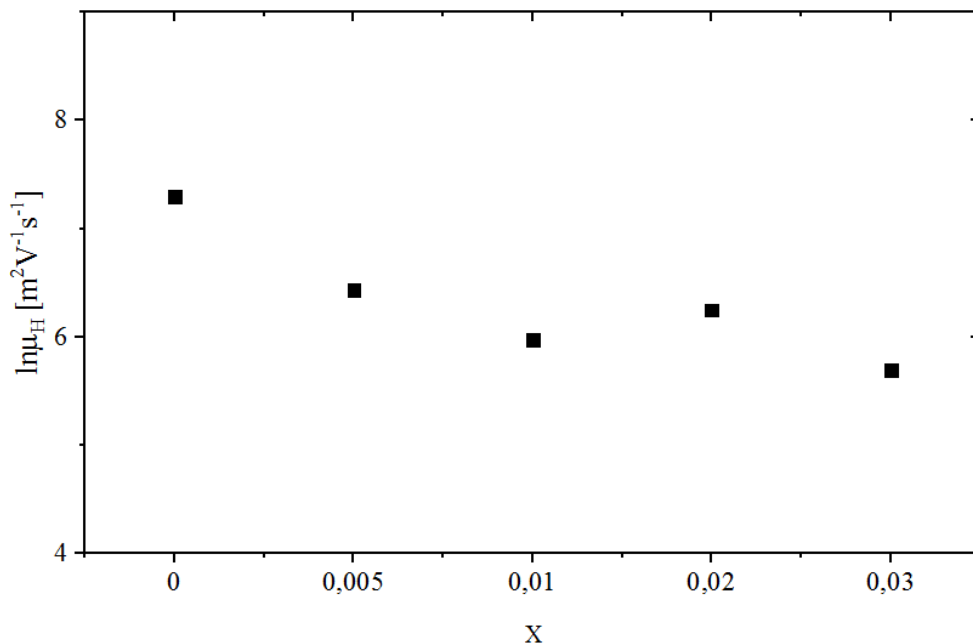
Z Obr. 29 je patrné, že elektrická vodivost všech studovaných vzorků, jak výchozího Bi_2Se_3 , tak vzorků dopovaných, s rostoucí teplotou klesá. Poznamenáváme, že tato skutečnost je v souladu s tím, že Bi_2Se_3 patří mezi degenerované polovodiče. Zabudování příměsových Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 má za následek zvýšení elektrické vodivosti. Elektrická vodivost výchozího Bi_2Se_3 pro 300 K $\sigma = 1,56 \times 10^5 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ vzrůstá na hodnotu $\sigma = 3,32 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ pro vzorek $\text{Bi}_{1,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_3$.

Poznamenáváme, že pozorované zvýšení elektrické vodivosti vyvolané zabudováním Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 je v souladu se s výše uvedeným závěrem vyplývajícím z měření Hallova koeficientu – a sice, že příměs Ta-atomů v krystalové struktuře Bi_2Se_3 zvyšuje koncentraci volných nositelů proudu.

Z experimentálních hodnot Hallova koeficientu R_H a elektrické vodivosti byly stanoveny hodnoty součinu pohyblivosti volných nositelů proudu $\mu_H \sim R_H \cdot \sigma$. S cílem posoudit možný vliv příměsi Ta-atomů na mechanismus rozptylu volných nositelů proudu v krystalové struktuře Bi_2Se_3 pomocí relace $\mu \sim T^x$ byly v Obr. 30 vyneseny závislosti $\ln \mu_H = f(\ln T)$. Z obrázku lze učinit následující kvalitativní závěr, že Ta-atomy v krystalové struktuře Bi_2Se_3 významným způsobem mechanismus rozptylu volných nositelů proudu neovlivňují. Průběhy uvedených závislostí nedopovaného Bi_2Se_3 i dopovaných vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ jsou téměř identické.



Obrázek 30 Závislosti $\ln \mu_H = f(\ln T)$ vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

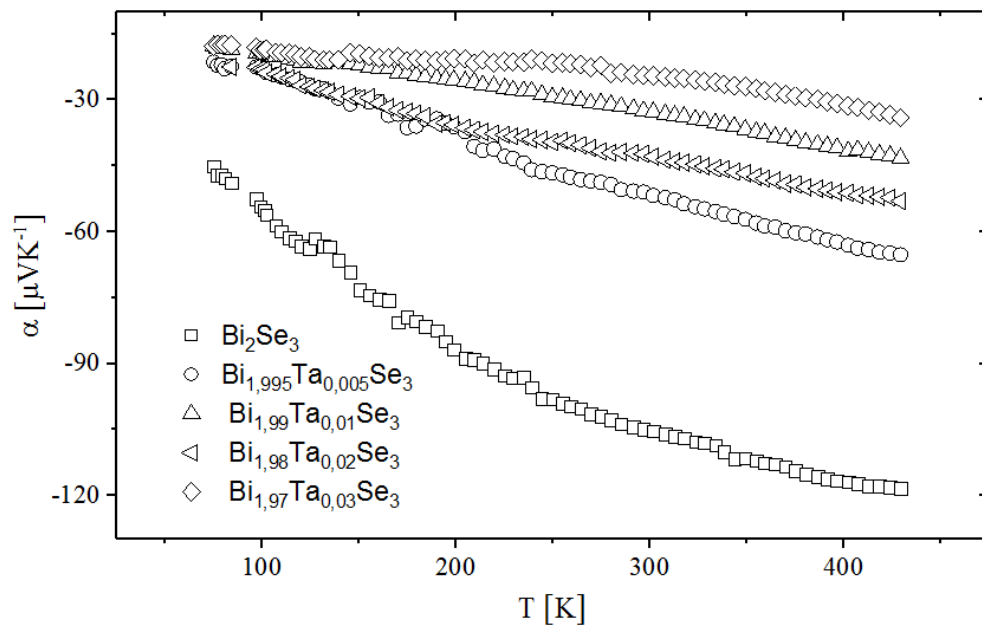


Obrázek 31 Závislost pohyblivosti volných nositelů proudu pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

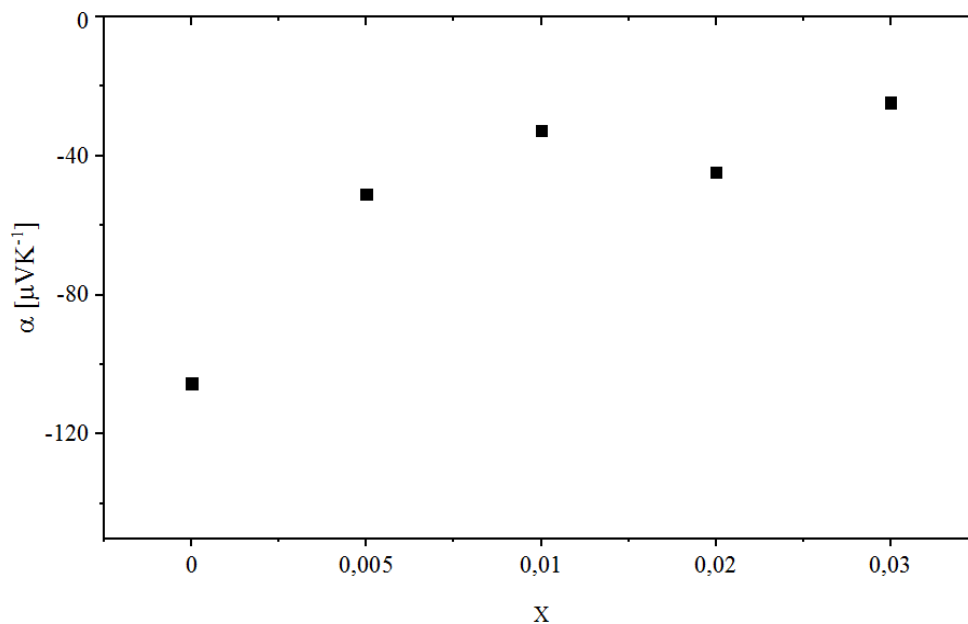
Z předložených výsledků je však zřejmé, že příměs Ta-atomů v krystalové struktuře Bi_2Se_3 má za následek snížení pohyblivosti volných nositelů proudu. Hodnota pohyblivosti $\mu_H = 7,30 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro výchozí nedopovaný Bi_2Se_3 klesá na hodnotu $\mu_H = 5,70 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro vzorek s nejvyšším obsahem tantalu $\text{Bi}_{1,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_3$. Tento efekt souvisí s největší pravděpodobností s výše zjištěným zvýšením koncentrace volných nositelů proudu s rostoucím obsahem Ta-atomů ve vzorcích.

3.4 Seebeckův koeficient

Na Obr. 32 jsou zachyceny teplotní závislosti Seebeckova koeficientu α studovaných vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$; závislost hodnot α pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích je uvedena v Obr. 33.



Obrázek 32 Teplotní závislosti Seebeckova koeficientu α vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$



Obrázek 33 Závislost hodnot Seebeckova koeficientu α pro 300 K na obsahu tantalu x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

Je zřejmé, že hodnoty Seebeckova koeficientu všech studovaných vzorků jsou záporné, což je ve shodě s výše uvedenými výsledky měření Hallova koeficientu. Absolutní hodnota Seebeckova koeficientu s rostoucím obsahem tantalu ve vzorcích klesá. Hodnota Seebeckova koeficientu pro 300 K výchozího Bi_2Se_3 $\alpha = -105,3 \mu\text{VK}^{-1}$ klesá na hodnotu

$\alpha = -24,6 \mu\text{VK}^{-1}$ Tento efekt souvisí s výše popsanou zvyšující se koncentrací volných nositelů proudu s rostoucí hodnotou x ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$.

Hodnoty výše popsaných parametrů charakterizujících monokrystalické vzorky $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ pro teplotu 300 K jsou shrnuty v Tabulce 3.

Tabulka 3 Hodnoty transportních koeficientů pro 300K

x	R_H [cm^3C^{-1}]	σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	α [μVK^{-1}]	N [cm^{-3}]	PF [$\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$]	$\ln\mu_H$ [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
0	-0,944	$1,6 \times 10^5$	-105,3	$6,6 \times 10^{18}$	1,73	7,30
0,005	-0,195	$3,2 \times 10^5$	-51	$3,2 \times 10^{19}$	0,83	6,43
0,01	-0,131	$3,0 \times 10^5$	-32,7	$4,8 \times 10^{19}$	0,32	5,97
0,02	-0,155	$3,3 \times 10^5$	-44,7	$4,0 \times 10^{19}$	0,67	6,25
0,03	-0,090	$3,3 \times 10^5$	-24,6	$7,0 \times 10^{19}$	0,21	5,70

3.5 Bodové poruchy

Stanovení Hallova koeficientu, elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu ukazují, že zabudování příměsových Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 má za následek zvýšení koncentrace volných nositelů proudu – volných elektronů. Pokusíme se tento efekt v následující části diskuse kvalitativně vysvětlit. Musíme však předem poznamenat, že na základě dat, v této práci prezentovaných, zjištěné zvýšení koncentrace volných elektronů v krystalové struktuře Bi_2Se_3 nelze jednoznačně vysvětlit. Proto v následujícím textu předkládáme dva z možných modelů, kterými se snažíme uvedené experimentální zjištění popsat.

Výchozím bodem naší diskuse musí být reálná struktura nedopovaného Bi_2Se_3 , který je polovodičem n-typu elektrické vodivosti.

Je dobře známo, že monokrystalý nedopovaného Bi_2Se_3 , připravené z taveniny stechiometrického složení vykazují vždy nadstechiometrický obsah bismutu [7]. V souladu s představami prezentovanými v pracích [39, 40] vytváří tento nadstechiometrický bismut v krystalové struktuře negativně nabitě tzv. antistrukturální poruchy atomů bismutu v polohách atomů selenu $\text{Bi}_{\text{Se}}^{\prime}$ a kladně nabitě vakance v Se-podmřížce $V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$. Podle Krögera [41] je koncentrace těchto tzv. nativních poruch dána následující rovnicí

$$\text{Bi}_{\text{Bi}}^x + V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet} + 2 e' = \text{Bi}_{\text{Se}}^{\prime} + V_{\text{Bi}}^{\prime\prime\prime} + 4 h^{\bullet} \quad (28)$$

kde Bi_{Bi}^x značí atomy bismutu v Bi – podmřížce, $V_{Bi}^{///}$ vakance v Bi – podmřížce, e' elektrony a h^{\bullet} díry.

Koncentrace vakancí $[V_{Se}^{\bullet\bullet}]$ v našem případě Bi_2Se_3 je vyšší než koncentrace antistrukturálních poruch $[Bi_{Se}^{\prime}]$, proto krystal $Bi_{2+\delta}Se_3$ vykazuje n-typ elektrické vodivosti. Koncentrace volných elektronů $[e']$ je pak dána rozdílem nábojů odpovídajícím těmto poruchám v krystalu

$$[e'] = 2 [V_{Se}^{\bullet\bullet}] - [Bi_{Se}^{\prime}]. \quad (29)$$

Poznámka: Při této příležitosti považujeme za nutné poznamenat, že se nám v předložené práci podařilo za uvedených podmínek připravit monokrystal výchozího nedopovaného Bi_2Se_3 s minimální koncentrací přirozených poruch. Koncentrace volných nositelů proudu – elektronů N pro $T = 300$ K je u našeho krystalu $6,6 \times 10^{18}$ což je podstatně méně, než u krystalu Bi_2Se_3 doposud publikovaných (například v práci [42] je prezentován Bi_2Se_3 s hodnotou N pro laboratorní teplotu $N = 1,9 \times 10^{19}$)

Vzhledem k tomu, že krystaly Bi_2Se_3 s příměsí tantalu byly připravovány z taveniny odpovídající stechiometrii $Bi_{2-x}Ta_xSe_3$, budeme nejprve diskutovat **možnost vzniku substitučních poruch Ta-atomů na místech po atomech bismutu**, jak vyplývá z této stechiometrie. Porovnáme-li elektronové konfigurace atomů Bi ($[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$) a atomů Ta ($[Xe] 4f^{14} 5d^3 6s^2$), pak za předpokladu, v souladu s názory H. Krebse [43] že atomy bismutu k chemické vazbě s atomy Se v Bi_2Se_3 používají pouze 3 elektrony 6p-orbitalů, se zdá akceptovatelná představa, že Ta-atomy při substituci Bi-atomů použijí k vytvoření příslušných vazeb místo těchto elektronů 3 elektrony v 5d-orbitalech. Vzniklé substituční poruchy Ta_{Bi}^x jsou pak nenabitě. Vznik těchto poruch můžeme znázornit následující rovnicí

$$(2 V_{Bi}^{///} + 3 V_{Se}^{\bullet\bullet}) + 2 Ta + 3 Se = 2 Ta_{Bi}^x + 3 Se_{Se}^x, \quad (30)$$

kde Se_{Se}^x značí Se-atomy v Se-podmřížce.

Z rovnice (30) je patrné, že vznikem substitučních poruch podle této rovnice nemůžeme vysvětlit experimentálně zjištěné zvýšení koncentrace volných elektronů, vyvolané zabudováním Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 . Navíc porovnáme-li velikosti atomů Bi a Ta (podle [44] jsou pro hexagonální koordinaci iontové poloměry Bi^{3+} $r_{Bi^{3+}} = 0,103$ nm a Ta^{3+} $r_{Ta^{3+}} = 0,072$ nm), očekáváme při vzniku substituční poruchy atomu tantalu na místě po atomu bismutu zmenšení hodnot mřížkových parametrů, což je v rozporu s experimentem.

Výsledky RTG difrakce, výše prezentované, svědčí o opaku. Vstup Ta-atomů do mřížky Bi_2Se_3 má za následek zvýšení parametrů mřížky.

Porovnáme-li však elektronegativity atomů bismutu a tantalu (podle [45] $X_{\text{Bi}} = 1,9$; $X_{\text{Ta}} = 1,5$) s elektronegativitou selenu ($X_{\text{Se}} = 2,4$), musíme připustit, že substituce atomů selenu atomy tantalu má v krystalové struktuře Bi_2Se_3 za následek zvýšení polarizace vazeb. Zvýšení polarizace vazeb má v souladu s názory prezentovanými v pracích [46, 47, 48] za následek změnu energie tvorby nativních poruch. Je dobře akceptovatelná představa, že se zvýší energie tvorby anistrukturních poruch a jejich koncentrace proto klesá. Jak plyne z rovnice (29) poklesem koncentrace antistrukturních poruch, můžeme vysvětlit pozorované zvýšení koncentrace volných elektronů. Jinými slovy řečeno, polarizace vazeb může mít za následek změnu rovnovážné konstanty v reakci (28), což se může projevit ve zmíněném snížení koncentrace antistrukturních poruch, tato změna však souvisí také se změnou koncentrace vakancí v Se-podmřížce.

Výše uvedené úvahy můžeme shrnout konstatováním, že tvorba nenabitých substitučních poruch atomů tantalu v Bi – podmřížce $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Ta}_{\text{Bi}}^x$ mění polaritu vazeb v krystalové struktuře a ta má za následek interakci těchto poruch s nativními poruchami přítomnými v krystalové struktuře původního nedopovaného krystalu Bi_2Se_3 . Způsob zabudování Ta-atomů do krystalové struktury, vyjadřující interakci vznikajících substitučních poruch s antistrukturními poruchami můžeme v souladu s prací [49] znázornit následující rovnicí

$$2 V_{\text{Bi}}^{///} + 2 \text{Bi}_{\text{Se}}' + 2 \text{Ta} + 3 \text{Se} + (2 V_{\text{Bi}}^{///} + 3 V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}) = 2 \text{Bi}_{\text{Bi}}^x + 2 \text{Ta}_{\text{Bi}}^x + 3 \text{Se}_{\text{Se}}^x + 2 V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet} + 12 e' \quad (31)$$

Z rovnice je patrné, že s poklesem koncentrace antistrukturních poruch souvisí se vznikem vakancí v Se-podmřížce. Zvýšení vakancí $V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$ s největší pravděpodobností má za následek pozorované zvětšení parametrů krystalové mřížky, vyplývající z RTG analýzy. Je totiž dobře akceptovatelná představa, že vakance v krystalové struktuře (tedy místo, kde chybí vazby) způsobuje zvýšení jejího objemu, její rozpínání.

Druhým způsobem, kterým můžeme vysvětlit experimentálně pozorované zvýšení koncentrace volných elektronů vyvolané vstupem Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 , je předpoklad vstupu příměsových Ta-atomů do intersticiálních poloh krystalové struktury Bi_2Se_3 – vznikem *intersticiálních poruch*. S ohledem na vrstevnatý charakter krystalové

struktury Bi_2Se_3 , můžeme uvažovat dva případy tvorby intersticiálních poruch – a sice vstup příměsových atomů buď do 5 atomové vrstvy ($\text{Se}^{\text{I}}\text{BiSe}^{\text{II}}\text{BiSe}^{\text{I}}$) nebo do van der Waalsovy mezery mezi těmito vrstvami, tedy mezi atomy Se^{I} .

Vzhledem k tomu, že v oblasti malých koncentrací příměsí analýza RTG difraktogramů ukázala zvýšení hodnot obou mřížkových parametrů (objem elementární buňky krystalové mřížky u vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ až do hodnoty $x = 0,02$ se zvětšuje), je pravděpodobné, že v této oblasti Ta-atomy vstupují do vrstev krystalové struktury Bi_2Se_3 . To má za následek zvětšení objemu vrstvy, což se projeví zvýšením hodnoty jak mřížkového parametru a , tak hodnoty mřížkového parametru c . Ta-atomy ve vrstvách jsou díky vysoké hodnotě permitivity Bi_2Se_3 ionizovány – vznik intersticiálních poruch má za následek generaci volných elektronů, a tedy experimentálně pozorované zvýšení koncentrace volných nositelů proudu. Na základě experimentálních dat, v této práci prezentovaných, však nemůžeme posoudit stupeň ionizace Ta-atomů v intersticiálních polohách, musíme proto akceptovat pouze, výše uvedený, kvalitativní závěr.

Zdá se dále akceptovatelná představa, že existuje určitá maximální limitní koncentrace intersticiálních poruch ve vrstvách krystalové struktury, po překročení této hodnoty musíme předpokládat, že další Ta-atomy budou vstupovat do van der Waalsových mezer mezi vrstvami. V tomto případě, se lze domnívat, že Ta-atomy zpevní vazbu mezi krajními Se^{I} atomy sousedních vrstev, což vyvolá jejich „slepení“. Uvedená představa může vysvětlovat pozorovaný pokles hodnoty mřížkového parametru c u vzorku s nejvyšším obsahem tantalu s hodnotou $x = 0,03$. Pro podpoření tohoto tvrzení je však nezbytné připravit a charakterizovat další krystaly s vyšší koncentrací příměsí Ta-atomů ($x > 0,03$).

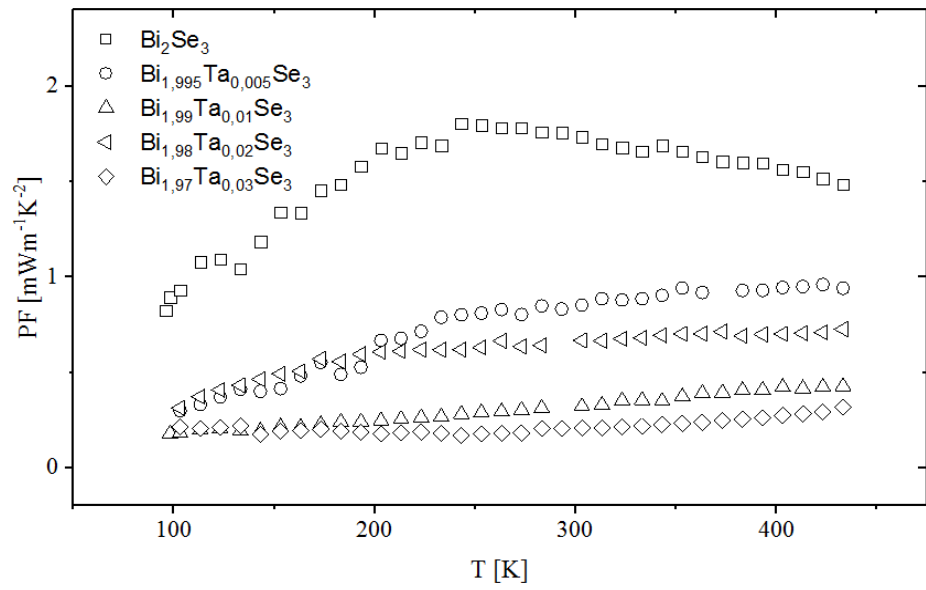
Ve výše prezentované diskusi, jsme předložili dva možné způsoby vysvětlení experimentálně pozorovaného zvýšení koncentrace volných nositelů proudu – elektronů vyvolané zabudováním příměsových Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 . Uvažovali jsme tvorbu nenabitých substitučních poruch Ta-atomů na místech po atomech bismutu $\text{Ta}_{\text{Bi}}^{\text{x}}$ a jejich interakci s přirozenými poruchami krystalové struktury $\text{Bi}_{2+\delta}\text{Se}_3$ a tvorbu intersticiálních poruch jak ve vrstvách krystalové struktury, tak ve van der Waalsových mezerách mezi vrstvami. Vzhledem k veličinám charakterizujícím studované krystaly, v této práci předloženými, nemůžeme rozhodnout, který z uvažovaných defektních modelů je pravděpodobnější, nelze vyloučit ani možnost současné tvorby jak substitučních, tak

intersticiálních poruch. Dále musíme připustit i možnost tvorby poruch složitějších, z nichž lze např. uvést klastry tvořené substitučními poruchami a vakancemi přítomnými v krystalové struktuře.

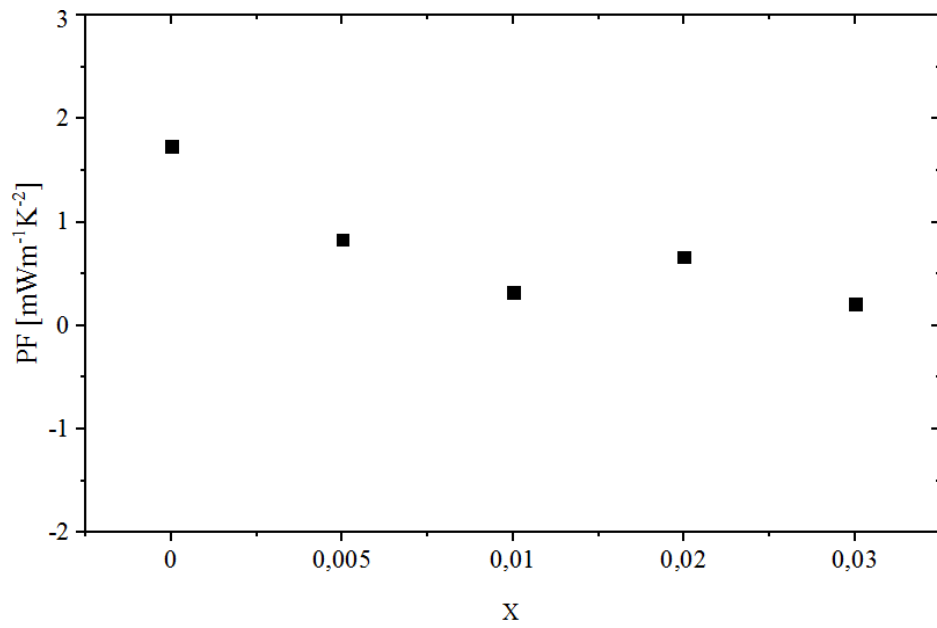
S cílem zpřesnit výše uvedené představy bude nezbytné, zde prezentované výsledky, doplnit dalšími měřeními (přesahujícími záměr předložené práce) jako stanovení reálného obsahu Ta ve vyšetřovaných vzorcích, rozšířit interval koncentrací příměsí, sledovat magnetické vlastnosti s cílem stanovit oxidační stav Ta-atomů v krystalové struktuře $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$, případně vyšetřit anizotropii (resp. její změnu vyvolanou příměsí Ta-atomů) některých veličin.

3.6 Výkonový faktor

Přestože je v současné době věnována pozornost krystalům Bi_2Se_3 zejména s cílem připravit nové typy topologických izolátorů požadovaných vlastností, patří Bi_2Se_3 mezi klasické materiály používané v termoelektrických aplikacích v oblasti teplot blízkých 300 K. Z tohoto důvodu jsme použili experimentální výsledky měření elektrické vodivosti σ a Seebeckova koeficientu α ke stanovení tzv. „Výkonového Faktoru“ $PF = \sigma\alpha^2$, který se používá ke zhodnocení vhodnosti použití materiálů v těchto aplikacích. Získané výsledky jsou prezentovány v Obr. 34 a 35. Z obrázků je patrné, že zabudování Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 má za následek snížení PF . I když vezmeme v úvahu, že příměs tantalu může mít za následek snížení tepelné vodivosti κ v krystalech $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$ ve srovnání s výchozím Bi_2Se_3 (což se projeví v hodnotách koeficientu termoelektrické vodivosti $Z = \sigma\alpha^2/\kappa$), dá se těžko předpokládat, že by příměs Ta - atomů zlepšila termoelektrické vlastnosti Bi_2Se_3 .



Obrázek 34 Teplotní závislosti PF vzorků monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$



Obrázek 35 Závislost PF pro $T = 300 \text{ K}$ na obsahu Ta ve vzorcích $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$

4 Závěr

Řada monokrystalických vzorků Bi_2Se_3 dopovaného tantalem byla charakterizována RTG difrakční analýzou a změřením teplotních závislostí transportních koeficientů.

Vzhledem k tomu, že příměs Ta-atomů má za následek změnu mřížkových parametrů a objemu elementární výchozí buňky Bi_2Se_3 , můžeme přijmout závěr, že atomy příměsi tantalu za daných podmínek přípravy monokrystalů vstupují do krystalové struktury Bi_2Se_3 . Z naměřených výsledků je zřejmé, že hodnoty R_H pro všechny studované vzorky jsou záporné a vykazují tedy n-typ elektrické vodivosti. S rostoucím obsahem příměsi tantalu hodnota R_H klesá. Tento výsledek vede k závěru, že příměs Ta-atomů v krystalové struktuře Bi_2Se_3 zvyšuje koncentraci volných elektronů a ve struktuře se chová jako donor. Toto potvrzují i výsledky měření elektrické vodivosti i Seebeckova koeficientu. S rostoucím obsahem atomů Ta v krystalové struktuře Bi_2Se_3 dochází ke snížení pohyblivosti volných nositelů proudu a mechanismus rozptylu významným způsobem neovlivňuje.

Seebeckův koeficient α a elektrická vodivost σ byly použity ke stanovení tzv. „Výkonového Faktoru“ $PF = \sigma\alpha^2$. Zabudování Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 má za následek snížení PF a proto se dá těžko předpokládat, že by příměs Ta-atomů zlepšila termoelektrické vlastnosti Bi_2Se_3 .

Zjištěné zvýšení koncentrace volných elektronů v krystalové struktuře Bi_2Se_3 s příměsí tantalu bylo vysvětleno pomocí dvou možných modelů.

Prvním z nich je možnost vzniku substitučních poruch Ta-atomů na místech po atomech bismutu. Nemůžeme tím však vysvětlit experimentálně zjištěné zvýšení koncentrace volných elektronů, vyvolané zabudováním Ta-atomů do krystalové struktury Bi_2Se_3 . Porovnáme-li však elektronegativity atomů bismutu a tantalu, musíme připustit, že substituce atomů selenu atomy tantalu má v krystalové struktuře Bi_2Se_3 za následek zvýšení polarizace vazeb, což má za následek změnu energie tvorby nativních poruch. Energie tvorby anistrukturálních poruch se zvýší a jejich koncentrace proto klesá. Tímto způsobem můžeme vysvětlit pozorované zvýšení koncentrace volných elektronů.

Druhým modelem, je vstup Ta-atomů do intersticiálních poruch. Kvůli vrstevnatému charakteru krystalové struktury Bi_2Se_3 , můžeme uvažovat dva případy tvorby intersticiálních poruch – a sice vstup příměsových atomů buď do 5 atomové vrstvy, nebo do van der Waalsovy mezery mezi těmito vrstvami.

Nemůžeme rozhodnout, který z defektních modelů je pravděpodobnější a nelze vyloučit ani možnost současné tvorby substitučních a intersticiálních poruch. Musíme připustit i možnost tvorby poruch složitějších, z nichž lze např. uvést klastry tvořené substitučními poruchami a vakancemi přítomnými v krystalové struktuře. S cílem upřesnit uvedené představy by bylo dobré doplnit další měření o rozšíření intervalu koncentrací příměsí, sledovat magnetické vlastnosti s cílem stanovit oxidační stav Ta-atomů v krystalové struktuře $\text{Bi}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Se}_3$, případně vyšetřit anizotropii (resp. její změnu vyvolanou příměsí Ta-atomů) některých veličin.

5 Použitá literatura

1. TRITT T.M.: *Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. pp. 1–11. 10.1016/b0-08-043152-6/01822-2 (2002). ISBN: 0-08-043152-6
2. HORÁK J., P. LOŠŤÁK: *Chem. lis.* 92, 382–389 (1998).
3. JANÍČEK P.: *Diplomová práce: Termodynamické a transportní vlastnosti materiálů na bázi Bi_2Se_3* . Praha: Univerzita Karlova (2008).
4. *Bi_2Se_3 topologica insulator*. [online] [cit. 2018-03-21] dostupné z: <insulator https://docs.quantumwise.com/tutorials/topological_insulator_bi2se3/topological_insulator_bi2se3.html>
5. MISHRA S.K., S. SATPATHY, O. JEPSEN: *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 461-470 (1997).
6. MOMPOEN F. J., J. PERRONE, M. ILLEMASSÈNE: *Chemical Thermodynamics of Selenium*. Netherlands: Elsevier Science (2005). ISBN: 0-444-51403-1
7. OFFERGELD G., J.van CAKENBERGHE: *J. Phys. Chem. Sol.* 11, 310 (1959).
8. KOLOMIETS B.T., T. F. NAZAROVA: *Fiz. Tverd. Tela* 2, 22 (1959).
9. GOBRECHT H., K. F. BOERETS, G. PANTZER: *Zeitschrift für Physik* 177, 68 (1964).
10. BOGATYREV I.F., A. VAŠKO, L. TICHÝ, J. HORÁK: *Phys. Stat. Sol. (a)* 22, K63 (1973).
11. HORÁK J., J. NAVRÁTIL, Z. STARÝ: *J. Phys. Chem. Sol.* 51, 1067 (1992).
12. DRAŠAR Č., L. KLICHOVÁ, L. KOUDELKA, P. LOŠŤÁK: *Cryst. Res. Technol.* 37, 805 (1996).
13. FRANGIS N., S. KUYPERS, C. MANOLIKAS, G. van TENDELOO, J. van LANDUYT, S. AMELINCKX: *J. Solid State Chem.* 84,314(1990)
14. WANG M., Y. SONG, L. YOU, Z. LI, B. GAO, X. XIE, M. JIANG: *A combined method for synthesis of superconducting Cu doped Bi_2Se_3* . Scientific Reports 6, 22713 (2016).

15. LIA Z.J., Y. LIUA, S.C. WHITEA, P. WAHLA, X.M. XIEB, M.H. JIANGB, C.T. LINA: *Single crystal growth and transport properties of Cu-doped topological insulator Bi_2Se_3* . Physics Procedia 36, 638 – 643 (2012).
16. WANG M, D. ZHANG, W. JIANG, Z. LI, CH. HAN, J. JIA, J. LI, S. QIAO, D. QIAN, H. TIAN, B. GAO: *Growth and structural characterisation of Sr-doped Bi_2Se_3 thin flms*. Scientific Reports 8, 2192 (2018).
17. HAN C.Q., H. LI, W. J. CHEN, F. ZHU, M. YAO, Z. J. LI, M. WANG, B. GAO, D. D. GUAN, C. LIU, C. L. GAO, D. QIAN, L. F. JIA: *Electronic structure of a superconducting topological insulator Sr-doped Bi_2Se_3* . Appl. Phys. Lett. 107, 171602 (2015).
18. TOMOYA A., B. J. LAWSON, C. TINSMAN, L. CHEN, P. CORBAE, G. LI, Y. QIU, Y. S. HOR, L. FU, L. LIL: *Rotational Symmetry Breaking in a Trigonal Superconductor Nb-doped Bi_2Se_3* . Phys. Rev. X 7, 011009 (2017).
19. ZHANG L., D. ZHAO, Y. ZANG, Y. YUAN, G. JIANG, M. LIAO, D. ZHANG, K. HE, X. MA, Q. XUE: *Ferromagnetism in vanadium-doped Bi_2Se_3 topological insulator films*. APL Materials 5, 076106 (2017).
20. KRATOCHVÍL B.: *Základy fyziky a chemie pevných látek II*. 1st ed. Praha: VŠCHT (1990). ISBN: 80-7080-055-0. [online] [cit. 2018-03-1] dostupné z: <http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-055-0/pages-img/>
21. LUTZ G.: *Semiconductor Radiation Detector: device physics*, Germany: Springer (1999). ISBN: 978-3-540-71678-5. [online] [cit. 2018-02-25] dostupné z: <https://www.psi.ch/lmu/DevPsdEN/lutz_sc_rad_detect.pdf>
22. KRATOCHVÍL B., V ŠVORČÍK, D. VOJTĚCH: *Úvod do studia materiálu*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha (2005). ISBN 80-7080-568-4 [online] [cit. 2018-05-04] dostupné z: <http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pages-img/097.html>
23. DRÁPALA J., M. KURSA: *Elektrotechnické materiály, učební texty*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava 2012. ISBN 978-80-248-2570-0. [online]. [cit. 2018-05-04] dostupné z:

- <<http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/ETMAT/Elektrotechnicke%20materialy.pdf>>
>
24. DOLEŽAL Z.: *Polovodičové detektory v jaderné a subjaderné fyzice*, text k přednášce (2016). [online] [cit. 2018-03-2] dostupné z: <http://www-nc.troja.mff.cuni.cz/~dolezal/teach/semicon/semi_p.pdf>
25. JANDORA R.: *Elektrický proud v pevných látkách*. [online] [cit. 2018-02-15] dostupné z: <<http://radek.jandora.sweb.cz/f14.htm>>
26. *Hallův jev*. [online] [cit. 2017-08-22] dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/bmms/projekty_2005/Sveda/03.htm>
27. *Electronics tutorials: Hall effect*. [online] [cit. 2018-02-21] dostupné z: <<https://electronicspani.com/hall-effect-hall-effect-derivation/>>
28. *Vedení proudu v pevných látkách* [online] [cit. 2017-08-24] dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/elmag/7_3>
29. *Encyklopedie fyzika: Hallův jev*. [online] [cit. 2017-08-25] dostupné z: <<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/294-halluv-jev>>
30. LENHARD R.: *Fyzika polovodičů*. Brno: Masarykova univerzita (2013). [online] [cit. 2018-02-02] dostupné z: <https://is.muni.cz/www/108960/trans/navody/skripta_prechod_PN.pdf>
31. *Vlastnosti polovodičů*. [online] [cit. 2017-08-17] dostupné z: <http://hrzinap.wz.cz/vyuka/X13KVE/vlastnosti_polovodicu.pdf>
32. BALES E.: *Transportní vlastnosti polovodičů*. (2011). [online] [cit. 2018-03-21] dostupné z: <<http://fu.mff.cuni.cz/semicond/files/courses/Belaspraktikum.pdf>>
33. *Termoelektrické jevy*. [online] [cit. 2017-08-16] dostupné z: <<http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/elektricky-proud/termoelektricke-jevy>>
34. MEJZLÍK M.: *Diplomová práce: Návrh a tvorba laboratorní úlohy s Peltierovým článkem*. Brno: Vysoké učení technické (2009).
35. *Encyklopedie fyzika: Seebeckův jev*. [online] [cit. 2017-08-18] dostupné z: <<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/910-seebeckuv-jev>>

36. KRATOCHVÍL B., M. HUŠÁK, J. BRYNDA, J. SEDLÁČEK: *Chem. Lisy* 102, 889-901 (2008).
37. ČAPKOVÁ P.: *RTG difrakce v materiálovém výzkumu*. (2011) [online] [cit. 2018-03-12] dostupné z:
<http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf>
38. LIETH R.M.A., TERHELL J.C.J.M.: *Transition metal dichalcogenide*. In R.M.A. LIETH (ed.) *Preparation and crystal growth of materials with layered structure*, (Reidel, Dordrecht, Holland), pp. 141-223 (1977).
39. LOŠŤÁK P., L. BENEŠ, S. CIVIŠ, H. S. SÜSSMANN: *J. Mater. Sci.* 25, 277 (1990).
40. HORÁK J., Z. STARÝ, P. LOŠŤÁK, J. PANCÍŘ: *J. Phys. Chem. Solids* 51, 1353 (1990).
41. KRÖGER F. A.: *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland: Amsterdam, p. 244 (1974).
42. XUETAO Z., L. SANTOS, R. SANKAR, S. CHIKARA, C. HOWARD, F.C. CHOU, C. CHAMON, M. EI-BATANOUNY: *Interaction of Phonons and Dirac Fermions on the Surface of Bi₂Se₃: A Strong Kohn Anomaly*. *Phys. Rev. Letts.*, 107, (2011) 186102.
43. KREBS H.: *Grünzüge der Anorganischen Kristallchemie*, F. Enke, Stuttgart, p. 239 (1968).
44. SHANNON R. D.: *Acta Crystallogr. A* 32, 751 (1976).
45. BROWN G. I.: *Úvod do anorganické chemie*. Přeložil Jaroslav JULÁK. Praha: SNTL (1982).
46. LOŠŤÁK P., R. NOVOTNÝ, L. BENEŠ, S. CIVIŠ: *J. Cryst. Growth* 94,656 (1989).
47. HORÁK J., P. LOŠŤÁK, L. BENEŠ: *Phil. Mag.B* 50, 665 (1984).
48. LOŠŤÁK P., Z. STARÝ, J. HORÁK, J. PANCÍŘ: *Phys. Stat. Sol. (a)* 115, 87 (1989).
49. BACHAN D., A. HOVORKOVÁ, Č. DRAŠAR, A. KREJČOVÁ, L. BENEŠ, J. HORÁK, P. LOŠŤÁK: *J. Phys. Chem. Solids* 68, 1079 (2007).