

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2025

Bc. Filip Šimíček

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studium vlivu železa jako dopantu na termoelektrické vlastnosti Bi_2Se_3

Diplomová Práce

2025

Bc. Filip Šimíček

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Filip Šimíček**
Osobní číslo: **C23283**
Studijní program: **N0531A130031 Materiálové inženýrství**
Téma práce: **Studium vlivu železa jako dopantu na termoelektrické vlastnosti Bi_2Se_3**
Téma práce anglicky: **Study of the influence of iron as a dopant on thermoelectric properties of Bi_2Se_3**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

- Vypracujte rešerši související s tématem práce.
- Připravte monokrystalické vzorky Bi_2Se_3 dopovaného železem.
- Charakterizujte připravené vzorky pomocí rentgenové difrakční analýzy.
- Pro vybraný systém studujte vliv změny koncentrace dopantu na termoelektrické vlastnosti Bi_2Se_3 . Vzorky charakterizujte měřením teplotních závislostí měrné elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a Hallova koeficientu.
- Získané experimentální výsledky zpracujte a diskutujte.
- Sepište závěrečnou práci.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
Dle pokynů vedoucího práce.

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

Datum zadání diplomové práce: **24. února 2025**

Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

Prohlašuji: Práci s názvem Studium vlivu železa jako dopantu na termoelektrické vlastnosti Bi_2Se_3 jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 31.4.2025

Filip Šimíček

Poděkování

Mé vřelé díky patří Ing. Pavlíně Ruleové, Ph.D. za odborné vedení práce a přispěchání na pomoc v nouzi nejvyšší. Dále bych chtěl poděkovat Jessince, za podporu, kontrolu a obecnou pohodu.

ANOTACE

Selenid bismutitý (Bi_2Se_3) je významným termoelektrikem, zředěným magnetickým polovodičem a topologickým izolantem. Za účelem vyšetření vlivu dopingu železa (Fe) na jeho transportní a strukturní vlastnosti byly připraveny monokrystaly selenidu bismutitého o složení $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$, kde $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2$ a $0,4$. Vzorky byly podrobeny měření teplotní závislosti měrné elektrické vodivosti, Hallova a Seebeckova koeficientu a práškové rentgenové difrakční analýze.

KLÍČOVÁ SLOVA

Selenid bismutitý, Bi_2Se_3 , dopování, transportní vlastnosti, termoelektrické materiály, krystalická struktura.

TITLE

Investigation of the effect of iron as a dopant on the thermoelectric properties of Bi_2Se_3 .

ANNOTATION

Bismuth selenide (Bi_2Se_3) is an important thermoelectric, dilute magnetic semiconductor and topological insulator. In order to investigate the effect of iron (Fe) doping on its transport and structural properties, bismuth selenide single crystals of $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ composition, where $x = 0; 0.005; 0.01; 0.02; 0.04; 0.1; 0.2$ and 0.4 , were prepared. The samples were subjected to specific electrical conductivity, Hall and Seebeck coefficient measurements as a function of temperature and powder X-ray diffraction analysis.

KEY WORDS

Bismuth selenide, Bi_2Se_3 , doping, transport properties, thermoelectric materials, crystal structure.

Obsah

ÚVOD	13
1 TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1 Termoelektrické jevy	15
1.1.1 Seebeckův jev	15
1.1.2 Původ Seebeckova jevu	15
1.1.3 Peltiérův jev	17
1.1.4 Thomsonův jev	17
1.2 Hallův jev	17
1.3 Elektřina v pevných látkách	20
1.3.1 Typy materiálů a pásová struktura	20
1.3.2 Ohmův zákon – mikroskopický pohled	21
1.3.3 Brillounovy zóny	22
1.3.4 Souvislost Brillounových zón a pásové struktury	23
1.4 Polovodiče	24
1.5 ZT parametr a výkonový faktor	26
1.6 Krystalická struktura	27
1.6.1 Hexagonální soustava	28
1.7 Defekty krystalické mřížky	29
1.8 Rentgenová difrakce	30
1.9 Vlastnosti Bi₂Se₃	31
1.9.1 Výskyt v přírodě	31
1.9.2 Krystalická struktura	31
1.9.3 Elektrické vlastnosti	32
1.9.4 Stabilita	33
1.9.5 Fázový systém Bi-Se	33
1.9.6 Vliv dopingu a známé dopanty	34
1.9.7 Využití materiálu v termoelektrických aplikacích	36
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
2.1 Příprava vzorků	36
2.2 Zkouška fázové čistoty	37
2.3 Měření elektrických a transportních vlastností	37
2.3.1 Měření Hallova napětí a elektrické vodivosti	37
2.3.2 Měření Seebeckova koeficientu	39
3 VÝSLEDKY A DISKUSE	40
3.1 Výsledky práškové rentgenové difrakce	40
3.2 Hallovo napětí a koncentrace nositelů náboje	44

3.3	Elektrická vodivost	47
3.4	Hallova pohyblivost	48
3.5	Seebeckův koeficient	50
3.6	Porovnání vybraných parametrů v závislosti na obsahu Fe – diskuze interakce Fe s Bi₂Se₃ hostitelskou strukturou	51
3.7	Výkonový faktor	56
4	ZÁVĚR	57
5	REFERENCE	58

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1: Vývoj ZT parametru v průběhu let. [3].....	13
Obrázek 2: Závislost logaritmu Hallovy pohyblivosti na logaritmu absolutní teploty. [10].	20
Obrázek 3: Základní tvary Brillounových zón.	23
Obrázek 4: N-typový a p-typový polovodič.	25
Obrázek 5: Pásová struktura dopovaného polovodiče.....	26
Obrázek 6: 14 typů Bravisových mřížek. Převzato z [12].....	28
Obrázek 7: Krystalická struktura selenidu bismutitého. [14].....	32
Obrázek 8: Fázový diagram systému Bi – Se. [21]	34
Obrázek 9: Schéma vzorku a kontaktů.	38
Obrázek 10: Aparatura pro měření Hallova napětí a elektrické vodivosti.	38
Obrázek 11: Detailní záběr na Hallovu sondu.....	38
Obrázek 12:Detail na sondu pro měření Seebeckova koeficientu.	39
Obrázek 13:Aparatura pro měření Seebeckova koeficientu.	39
Obrázek 14: Difraktogramy vybraných vzorků.....	40
Obrázek 15:Mřížkové parametry vzorků $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	41
Obrázek 16: Mřížkové parametry vzorků $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$. -detail pro nižší obsah Fe.....	42
Obrázek 17: Velikost krystalitů $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	42
Obrázek 18:Závislost Hallova koeficientu na teplotě pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	44
Obrázek 19: Závislost koncentrace nositelů náboje na teplotě pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	44
Obrázek 20: Závislost n a R_H na obsahu železa ve vzorku $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ při vybraných teplotách.....	45
Obrázek 21: Závislost nominální dopovací účinnosti na nominální koncentraci železa pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	47
Obrázek 22: Závislost měrné elektrické vodivosti na teplotě pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	48
Obrázek 23: Závislost \ln Hallovy pohyblivosti na \ln teploty pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	49
Obrázek 24: Závislost \ln Hallovy pohyblivosti na obsahu železa pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$..	49
Obrázek 25: Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	50
Obrázek 26: Závislost Seebeckova koeficientu na obsahu železa pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$..	51
Obrázek 27: Závislosti V , S , μ_H a n při teplotě 300 K pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	52
Obrázek 28:Detail závislostí V , S , μ_H a n při teplotě 300 K pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	52
Obrázek 29: Schéma změn v doménové struktuře nízkodopovaného vzorku.....	53

Obrázek 30: Schéma změn v doménové struktuře pro vzorky dopované větším množstvím Fe.	55
Obrázek 31: Závislost výkonového faktoru na teplotě pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$	56

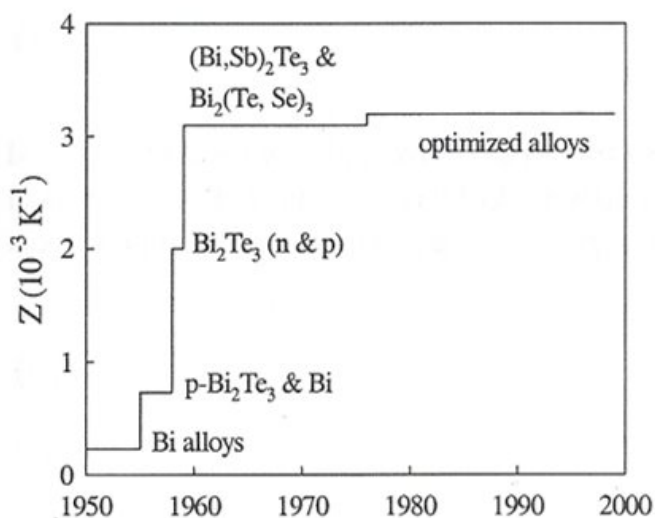
Seznam zkratek a značek

A	plocha
a, b, c	mřížkové parametry
a, b	rozměry vzorku
S	Seebeckův koeficient
SdH	Shubnikov-De Haas
B	magnetická indukce
e	elementární náboj ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
E_g	zakázaný pás energií
E_H, E	intenzita elektrického pole
F_E	elektrická síla
F_M	magnetická (Lorentzova) síla
λ	vlnová délka
h	Planckova konstanta ($6,62606896 \times 10^{-34}$ Js)
\hbar	redukovaná Planckova konstanta ($1,054\ 571\ 628 \times 10^{-34}$ Js)
k_B	Boltzmannova konstanta ($1,380\ 649 \times 10^{-23}$ JK ⁻¹)
μ, μ_e, μ_h	pohyblivost, pohyblivost elektronů, pohyblivost děr
n	celé číslo značící řád difrakce
Rtg	(prášková) rentgenová difrakční analýza
PF	power faktor, výkonový faktor
R_H	Hallova konstanta
σ	měrná elektrická vodivost
$\Delta T; T$	teplotní rozdíl; teplota
θ	úhel dopadu záření
U	napětí
U_H	Hallovo napětí
$v_d; v_e; v_h$	driftová rychlost; driftová rychlost elektronů, driftová rychlost děr
vdW	van der Waals
ZT	parametr termoelektrické účinnosti

Úvod

Prvopočátky termoelektrického výzkumu se odehrály v 18. století, když Luigi Aloisio Galvani pozoroval kontrakce svalů na vzorku mrtvé žáby po dotyku vodivým skalpelem. V 19. století Alessandro Volta prvně potvrdil souvislost mezi tepelným rozdílem spojů různých materiálů a vznikajícím napětím. Roku 1921 doplnil jeho zkoumání německý fyzik Thomas Johann Seebeck, který pozoroval vychýlení kompasové střelky umístěné mezi spoji dvou různých kovů. I přes to, že se jedná o stejný jev jako popsal Volta, tehdy se předpokládalo, že jde o jev termomagnetický, a proto je dnes z historických důvodů jev pojmenován po Thomasi Seebeckovi. Druhým objeveným termoelektrickým jevem byl jev popisující vznik teplotního gradientu na spojkách dvou rozdílných materiálů protékaných proudem. Objevil jej Francouzský výrobce hodin a příležitostný fyzik Jean Charles Anthanase Peltier roku 1834. Posledním z termoelektrických jevů je jev Thomsonův, který nastává ve vodiči protékaným proudem, pokud se na něm vyskytuje teplotní gradient. V tomto případě dochází k uvolnění či absorpci tepla. Míra uvolněného či absorbovaného tepla závisí na teplotním gradientu, proudu a charakteru vodiče. William Thomson, známější pod pseudonymem lord Kelvin, také objasnil předešlé jevy z termodynamického hlediska. [1][2]

Snaha generovat elektrický proud pomocí termoelektrických materiálů zde byla od počátku termoelektřiny jako oboru. Od Clammondova generátoru sestávajícího se z 3000 termočlánků poháněných koksovou pecí, dodnes. [2] I přes značné pokroky v technologii nedosahuje účinnost termoelektrických zařízení stejné úrovně jako ostatní způsoby generování elektrické energie. Vývoj ZT parametru, používaného pro posouzení účinnosti termoelektrika v průběhu let shrnuje Obrázek 1.



Obrázek 1: Vývoj ZT parametru v průběhu let. [3]

Vzhledem k nízké účinnosti se termoelektrické generátory nedočkaly plošné aplikace. Využití nacházejí na místech, kde je potřeba především spolehlivost, životnost a přesnost. Ať se jedná o chladicí technologii pro převoz orgánů či generátory pohánějící vesmírné sondy, absence pohyblivých mechanických součástí a z ní plynoucí nízká poruchovost, činí z termočlánků jedinou dostupnou možností provozu takovýchto zařízení. V budoucnosti by se stoupající účinností mohly termoelektrické materiály najít využití při zpracování zbytkového tepla z průmyslu v rámci šetření energie a zelené ekonomiky nebo jako součást zařízení generujících proud z energie slunečního záření.

Selenid bismutitý, Bi_2Se_3 je v současnosti velmi zkoumaným materiálem zejména pro své vlastnosti coby topologického izolátoru s potenciálním využitím v spintronice a kvantových počítačích. [3] Pro termoelektrický výzkum je materiál významný zejména pro svou vysokou hodnotu ZT parametru. Výchozí suroviny jsou také dostupnější a méně toxické než ostatní suroviny ze stejné rodiny termoelektrik (Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2Te_3).

V rámci diplomové práce byla připravena série vzorků složení $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$, kde $x = 0 - 0,4$. Na vzorcích byly měřeny transportní vlastnosti. Dále byla ověřena fázová čistota vzorků. Práce se skládá z teoretické části, ve které jsou uvedeny základy vybraných termoelektrických jevů, vlastností krystalické mřížky a základy elektřiny pevných látek, tato část byla převážně zpracovaná s pomocí literatury [4][5][6]. Práce dále obsahuje rešerši vlastností selenidu bismutitého, experimentální část a diskusi, zaměřující se na interpretaci naměřených hodnot.

1 Teoretická část

1.1 Termoelektrické jevy

1.1.1 Seebeckův jev

Seebeckův jev je fyzikální fenomén, který nastává při spojení dvou vodičů z rozdílných materiálů do smyčky a následném vystavení spojů těchto vodičů teplotnímu gradientu. Výsledkem je vznik napětí mezi jednotlivými stranami. Velikost vzniklého napětí závisí na charakteru obou materiálů a gradientu teploty. Relativní Seebeckův koeficient je rozdílem absolutních Seebeckových koeficientů materiálů tvořících obvod. [7]

$$S_{rel.} = S_a - S_b = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

Kde $S_{rel.}$ je vlastní Seebeckův koeficient materiálu [$V \cdot K^{-1}$], S_a a S_b jsou vlastní Seebeckovy koeficienty materiálů [$V \cdot K^{-1}$], ΔT je teplotní rozdíl [K] a V je vzniklé napětí [V]

Hodnota relativního Seebeckova koeficientu může nabývat jak kladných, tak záporných hodnot v závislosti na charakteru vodivosti zkoumaného materiálu. Pro p-typ polovodičů nabývá hodnot kladných a pro n-typ záporných. Dle typu materiálu dosahuje Seebeckův koeficient různých hodnot, pro kovy to jsou jednotky [$mV \cdot K^{-1}$], v případě polovodičů dosahuje až stovek [$mV \cdot K^{-1}$]. [2][4]

Jev je pojmenován podle německého fyzika Johanna Seebecka, který roku 1826 prokázal, že uzavřená smyčka sestávající se ze dvou různých kovů, na které se vyskytuje teplotní rozdíl mezi jednotlivými spoji interaguje s pohlížející se střílkou kompasu a že míra vychýlení střílky je závislá na tepelném rozdílu spojů obvodu. [8] První pokusy však byly provedeny o 20 let dříve Italským chemikem a fyzikem Alessandrem Voltou. [1] Jeho prvenství bylo roku 2005 uznáno mezinárodní termoelektrickou akademií. [9]

1.1.2 Původ Seebeckova jevu

Při zahřívání vodiče dochází k zvýšení kinetické energie elektronů v materiálu. To vede k tvorbě koncentrační nerovnováhy elektronů v materiálu, což má za následek difúzi elektronů směrem k chladnější straně vodiče, tedy té o nižší energii.

$$\langle KE \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.2)$$

Kde $\langle KE \rangle$ je střední hodnota kinetické energie [J], k_B je Boltzmannova konstanta [JK⁻¹] a T je teplota [K].

$$i_{dif} = -eD\nabla n \quad (1.3)$$

Kde i_{dif} je difúzní proud [A], e je elementární náboj [C], D je difúzní koeficient [m²s⁻¹] a ∇n je gradient koncentrace nosičů náboje [m⁻⁴].

Toto rozdělení má za následek vznik měřitelného elektrického napětí mezi stranami látky. Při dalším zahřevu dochází k další migraci elektronů, tentokrát ovšem v menším měřítku, přechod elektronů je obtížnější díky vzniklému napětí. Migrace pokračuje až do vytvoření rovnováhy mezi difúzní silou a silou vzniklého elektrického pole.

$$i_{drift} = e \cdot n \cdot \mu \cdot E \quad (1.4)$$

Kde i_{drift} je driftový proud [A], e je elementární náboj [C], n je koncentrace nosičů náboje [m⁻³], μ je pohyblivost nosičů náboje [m²V⁻¹s⁻¹] a E je elektrické pole [Vm⁻¹].

Po vytvoření rovnováhy lze vzniklé elektrické pole vyjádřit vztahem:

$$E = -S \cdot \Delta T \quad (1.5)$$

Kde E je vzniklé elektrické pole [Vm⁻¹], S je Seebeckův koeficient [VK⁻¹] a ΔT je teplotní rozdíl [K].

Po spojení vodiče do obvodu s jiným vodivým materiálem, který prošel obdobným procesem zahřevu dojde k vedení proudu smyčkou. Výsledný směr toku proudu závisí na vlastních hodnotách Seebeckových koeficientů spojených látek.

V polovodičích je proces komplikovanější, oproti kovům, kde se elektrony mohou pohybovat volně je třeba do procesu započítat nutnost kvantových přeskoků elektronů na vyšší, volné energetické hladiny, kde teprve mohou migrovat skrz materiál.

1.1.3 Peltiérův jev

Peltiérův jev nastává v případě, kdy je obvod z dvou různých vodičů vystaven externímu zdroji elektrického napětí, které způsobuje průchod proudu obvodem. Za průchodu proudu dochází k ohřevu jednoho spoje a chlazení druhého. Při přechodu elektronu z jednoho materiálu do druhého musí nutně dojít k jeho integraci do pásové struktury nového materiálu. Rozdílné materiály mají rozdílné hodnoty energií jednotlivých pásů. Tato nerovnoměrnost se poté odráží v kinetické energii vstupujících elektronů, kdy při přechodu z pásu s nižší energií do pásu s vyšší doprovází snížení kinetické energie elektronu a ve výsledku chlazení daného konce obvodu, a naopak při výstupu z pásu z vyšší energetické hladiny a vstupu do nižší dochází k ohřevu.

1.1.4 Thomsonův jev

Thomsonův jev nastává ve vodiči, který je protékán proudem a vyskytuje se na něm teplotní rozdíl, dochází při něm k tvorbě vratného tepla. Pro nízké teplotní rozdíly lze jev popsat rovnicí:

$$q = \beta I \Delta T \quad (1.6)$$

Kde β je Thomsonův koeficient, $[VK^{-1}]$ I je proud $[A]$ a ΔT je teplotní rozdíl $[K]$

Tento termoelektrický jev byl objeven britským fyzikem Williamem Thomsonem, také známým pod pseudonymem lord Kelvin. Ten také odvodil vztahy, spojující všechny termoelektrické jevy. [4]

$$S_{rel} = \pi_{rel}/T \quad \text{a} \quad \frac{dS_{rel}}{dT} = \frac{\beta_a - \beta_b}{T} \quad (1.7)$$

Kde S_{rel} je relativní Seebeckův koeficient $[VK^{-1}]$, π_{rel} je relativní peltiérův koeficient $[V]$,

T je teplota $[K]$, β_a a β_b $[VK^{-1}]$ je Thomsonův koeficient materiálu a , b

1.2 Hallův jev

Hallův jev nastává ve vodičích protékaných elektrickým proudem za působení magnetického pole. Vlivem působení magnetického pole na nosiče elektrického proudu dochází k jejich vychýlení a vzniku tzv. Hallova napětí mezi stranami vodiče. Pro zjednodušení budeme uvažovat systém obsahující jen jeden typ nositelů náboje – například elektrony. Vlivem elektrického pole je na elektrony v látce působeno silou, která je žene proti směru působení pole:

$$F_{Ex} = -eE_x \quad (1.8)$$

Kde F_{Ex} je síla působící na elektrony vyvolaná elektrickým polem ve směru x . [N], e je elementární náboj elektronu [C] a E_x je intenzita elektrického pole [Vm^{-1}].

Je-li přítomno také magnetické pole, působí na pohybující se elektrony také Lorentzova síla, pro jednoduchost ji budeme uvažovat za působící v kolmém směru vůči směru proudu.

$$F_{Ly} = -evB \quad (1.9)$$

Kde F_{Ly} je síla působící na elektrony vyvolaná magnetickým polem ve směru y [N], e je elementární náboj elektronu [C], v je driftová rychlost [$m \cdot s^{-1}$] a B je magnetická indukce [$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$]

Přítomnost magnetického pole tedy elektrony vychyluje z jejich dráhy směrem kolmým k směru toku proudu. Vlivem vychýlení k jedné ze stran vodiče dochází k zvýšení koncentrace elektronů na dané straně a k poklesu koncentrace na straně druhé. To má za následek vytvoření napětí mezi jednotlivými stranami, které roste, až do vyrovnání síly Lorentzovy, tlačící elektrony do stran a síly nově vznikajícího elektrického pole vyvolaného zvýšenou koncentrací elektronů.

$$F_{Ly} = F_{Ey} \quad (1.10)$$

Kde F_{Ly} je Lorentzova síla [N] a F_{Ey} je síla elektrického [N]

$$-ev_d B = eE_y \quad (1.11)$$

Kde e je elementární náboj elektronu [C], v_d je driftová rychlost [ms^{-1}], B je magnetická indukce [$kgs^{-2}A^{-1}$] a E_y je intenzita elektrického pole [Vm^{-1}].

Dosazením za driftovou rychlost a vyjádřením Hallova napětí lze rovnici přepsat do tvaru:

$$U_H = \frac{1}{ne} \frac{BI}{b} \quad (1.12)$$

Kde U_H je Hallovo napětí [V], n je koncentrace volných nositelů náboje [cm^{-3}], e je elementární náboj elektronu [C], B je magnetická indukce [T], I je proud [A] a b je tloušťka vzorku [m].

Základními údaji, které lze z měření Hallova napětí vyčíst jsou koncentrace volných nositelů náboje a znaménko Hallova koeficientu. Hallův koeficient je definován jako:

$$R_H = \pm \frac{1}{ne} \quad (1.13)$$

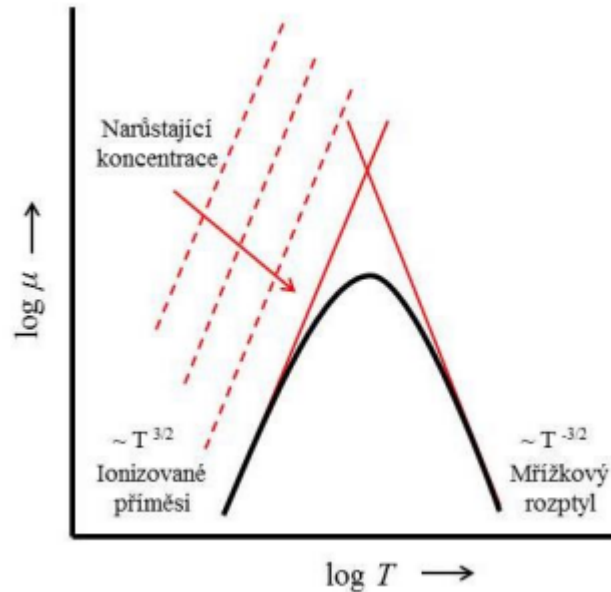
Tedy první zlomek v rovnici (1.12). Dle znaménka lze určit typ vodivosti zkoumaného vzorku, přičemž pro záporné hodnoty se jedná o polovodič typu n, kdežto pro kladné o polovodič typu p. Druhým zjišťovaným údajem je koncentrace volných nositelů náboje, tento údaj poskytuje informace o vlivu dopace.

Při znalosti elektrické vodivosti vzorku, jejíž měření často měření Hallova napětí doprovází, lze také vypočítat pohyblivost volných nositelů náboje ve vzorku (často také nazývána Hallova pohyblivost):

$$\mu_H = \sigma \cdot R_H \quad (1.14)$$

Kde μ_H je Hallova pohyblivost [$m^2V^{-1}s^{-1}$], σ je elektrická vodivost [$\Omega^{-1}m^{-1}$] a R_H je Hallův koeficient [m^3C^{-1}]

Hallova pohyblivost udává, s jakou volností se nositelé náboje ve vzorku pohybují. Je ovlivněna jak strukturními vlastnostmi, tak variabilními. Vlivem strukturním může docházet k rozptylu nositelů například na ionizovaných příměsích, ty vznikají buď přítomností atomů dopantu ve struktuře anebo se jedná o přirozeně se vyskytující defekty krystalu, jejichž množství či vlastnosti mohou být dopací ovlivněny. Variabilní vlastností je teplota, k rozptylu může docházet na akustických fononech, tepelných kmitech krystalické mřížky. Zároveň záleží i na koncentraci nositelů, s jejich vyšším počtem Hallova pohyblivost klesá. Obecné zákonitosti vlivu těchto faktorů na závislost pohyblivosti na teplotě znázorňuje Obrázek 2.



Obrázek 2: Závislost logaritmu Hallovy pohyblivosti na logaritmu absolutní teploty. [10]

1.3 Elektřina v pevných látkách

1.3.1 Typy materiálů a pásová struktura

Z hlediska vodivosti existují tři základní typy pevných látek: látky vodivé, nevodivé a polovodiče. Liší se šířkou zakázaného pásu. Seskupením mnoha atomů do jednotného celku dochází ke splynutí jednotlivých diskrétních energetických hladin samostatných atomů, na kterých se mohou vyskytovat elektrony, do celků nazývaných pásy. Tyto pásy vyznačují spojité kontinuum energií, ve kterých se elektrony v pevných látkách mohou vyskytovat. Pásy se v pevných látkách mohou překrývat, nebo mezi nimi mohou být mezery, takzvané zakázané pásy. V závislosti na velikosti zakázaného pásu mezi pásem valenčním a vodivostním, se materiály rozdělují do jedné ze tří výše uvedených skupin. Vodiče jsou definovány překryvem valenčního a vodivostního pásu a absencí pásu zakázaného. Polovodiče jsou definovány přítomností zakázaného pásu o velikosti $E_g \leq 3 - 5 \text{ eV}$, s tím, že různé zdroje uvádí rozdílné hodnoty. Nevodivé materiály neboli izolanty, mají zakázaný pás větší než 5 eV .

Z pásové teorie plynou také některé základní vlastnosti materiálů, jako například obecné teplotní závislosti vodivosti. Vodiče – kovy zvyšují svůj elektrický odpor s rostoucí teplotou, kdežto polovodiče jej snižují, a to až do hranice zvané kritická teplota. Je to způsobeno tím, že dodáním energie elektronům polovodiče může dojít k přeskočení elektronů do vodivostního pásu, tím se stávají volnými a mohou zprostředkovat vedení elektrického proudu. Při nasycení vodivostního pásu a dosažení kritické teploty již odpor narůstá. Pro vodiče toto neplatí, valenční a vodivostní pásy jsou již spojeny a nárůstem teploty vzrůstá

kinetická energie elektronů a chaos v systému, který má za následek zvýšení driftové rychlosti elektronů a tím také nárůst odporu.

1.3.2 Ohmův zákon – mikroskopický pohled

Ohmův zákon v základním znění vyjadřuje makroskopický pohled na vztah mezi odporem, proudem a napětím.

$$R = \frac{U}{I} \quad (1.15)$$

Kde R je odpor [Ω], U je napětí [V] a I je proud [A]

Při bližším pohledu do materiálu můžeme Ohmův zákon rozepsat. Nejprve je nutné se na materiál podívat bez přítomnosti elektrického pole a popsat základní děje. Pro funkčnost přirovnání budeme uvažovat elektrony v kovu jako elektronový plyn. V kovech dochází k tepelnému pohybu elektronů, při tomto ději nedochází k vedení proudu, jelikož chaotický charakter pohybu zabraňuje stálému posunu elektronů kterýmkoliv směrem. Při představení elektrického napětí do systému dojde k ustálenému pohybu volných elektronů proti směru elektrického pole. Rychlost pohybu elektronů v materiálu je popsána přímo neměřitelnou včelínou – driftovou rychlostí v_D . Driftovou rychlost lze skrz analogii s klasickou mechanikou a impulz síly vyjádřit, jako:

$$v_D = \frac{Ee\tau}{m_e} \quad (1.16)$$

Kde v_D je driftová rychlost [ms^{-1}], E je intenzita elektrického pole [Vm^{-1}], τ je relaxační čas [s], a m_e je efektivní hmotnost elektronu [kg].

Při aplikaci na reálný vodič je třeba vzít v potaz jeho reálné rozměry. Pro jednoduchost uvažujeme jednorozměrný přenos náboje skrz vodič o průřezu A . Proud protékající takovým vodičem poté lze vyjádřit jako:

$$I = nAev_D = \frac{nAe^2E\tau}{m_e} \quad (1.17)$$

Kde n je počet nositelů náboje [m^3], A je plocha průřezu [m^2], e je elementární náboj [C] v_D je driftová rychlost [ms^{-1}], E je intenzita elektrického pole [Vm^{-1}], τ je relaxační čas [s], a m_e je efektivní hmotnost elektronu [kg].

1.3.3 Brillounovy zóny

Elektron je elementární částice, na kterou se vztahují zákonitosti kvantové mechaniky. Lze jej popisovat vlnově korpuskulárním dualismem. Doposud na něj bylo nahlíženo jako na korpuskuli. V případě vlnového pohledu na elektron, je nutné počítat s jevy pro vlny typickými, jako je difrakce. K difrakci elektronu v krystalu dochází vlivem periodického potenciálu způsobeného uspořádaným charakterem krystalické mřížky. Difrakci elektronů lze popsat Braggovým odrazovým zákonem:

$$n\lambda = 2a \sin \theta \quad (1.18)$$

Kde n je celkové číslo difrakce, a je mřížkový interval [m] a θ je úhel svíraný dopadajícím zářením a rovinnou krystalické mřížky [°].

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.19)$$

Kde λ je vlnová délka elektronu [m], h je Planckova konstanta [$J \cdot s$] a p je hybnost elektronu [$kg \cdot m \cdot s^{-1}$].

Pro popis elektronu v kontextu Brillouinových zón se používá vlnové číslo.

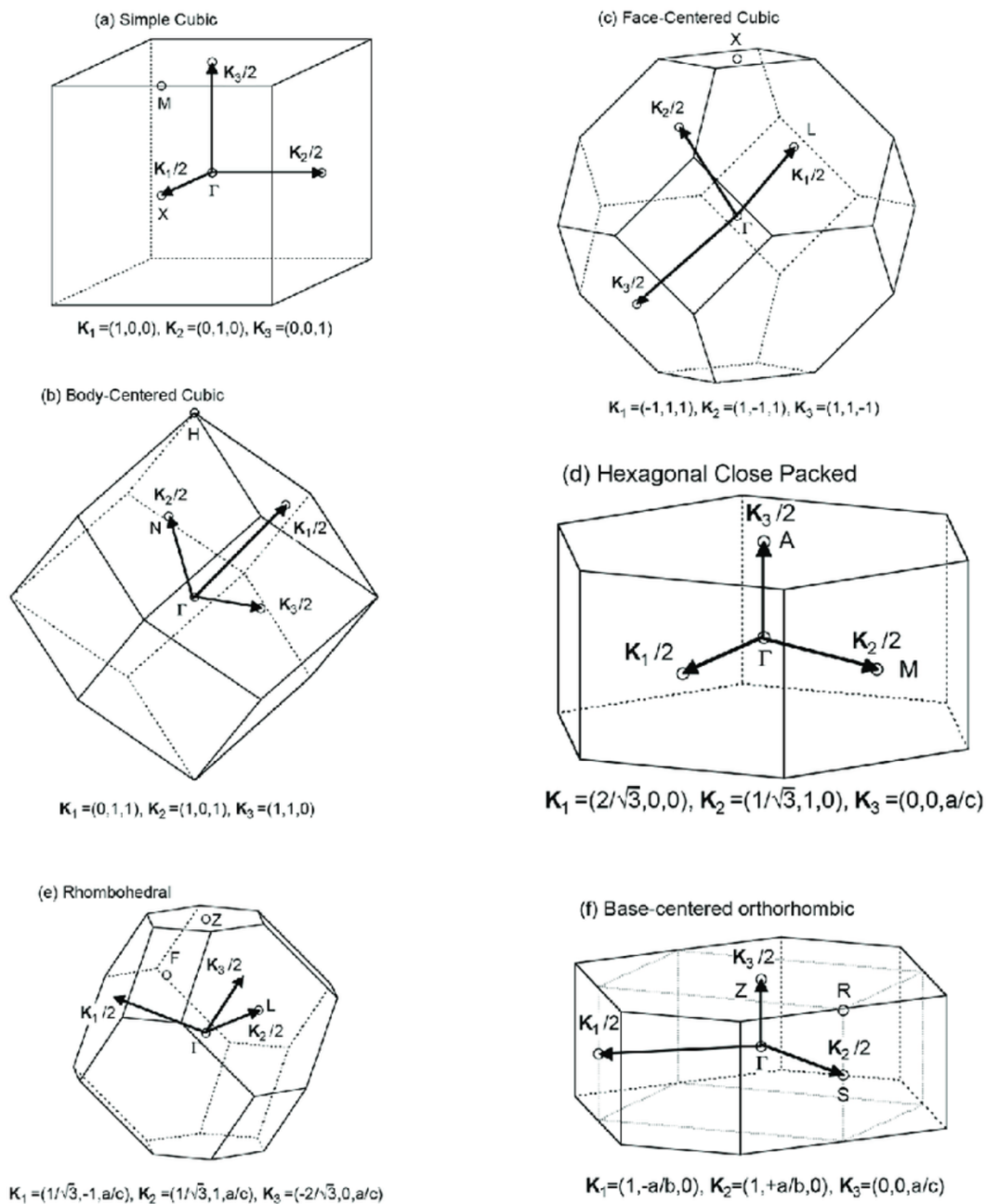
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.18)$$

Kde k je vlnové číslo [m^{-1}].

Při dosazení do Braggova vzorce:

$$k = \frac{n \cdot \pi}{a \cdot \sin \theta} \quad (1.19)$$

Obecně lze říci, že rovná-li se vlnový vektor v jakémkoliv směru (k_x, k_y, k_z) celočíselnému násobku π/a , pak dochází k difrakci a pohyb krystalem v daném směru je vyloučen. Brillouinovy zóny jsou oblasti v recipročném prostoru, ve kterých se může elektron pohybovat, aniž by došlo k difrakci. Tvary Brillouinových zón pro základní krystalické uspořádání znázorňuje Obrázek 3.



Obrázek 3: Základní tvary Brillouinových zón.

1.3.4 Souvislost Brillouinových zón a pásové struktury

Energie volného elektronů je vyjádřena jako:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.20)$$

Kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta [$J \cdot s^{-1}$], k je vlnové číslo [m^{-1}] a m je hmotnost [kg]

Pro $k \ll \pi/a$ platí, že elektron se mřížkou pohybuje jako volný, pro vyšší energie dochází k nahuštění a deformaci ekvienergetických čar v Brillouinových zónách vlivem vzrůstající energie elektronu a blízkosti k difrakční podmínce. Pro k blížící se hodnotě π/a roste energie pomaleji než pro volnou částici, a pro bod, kde se obě hodnoty rovnají již existují pouze dvě hodnoty energií, kterých může elektron nabývat z nichž první leží v první Brillouinově zóně a druhá v druhé. Právě velikost nespojitosti mezi hodnotami energií možných pro elektron se nazývá zakázaný pás. Hodnoty energií, kterých může elektron v krystalu nabývat jsou vždy nespojitě, každý směr má však vlastní hodnoty. Při uvažování všech tří směrů mohou nastat situace, kdy jsou energie v kombinaci směrů spojitě či nespojitě, tedy, látka nemá či má zakázaný pás.

1.4 Polovodiče

Polovodivé materiály jsou definovány jako takové, které mají zakázaný pás mezi pásem valenčním a vodivostním, ale ne širším než 5 eV. Polovodiče se vyznačují zvyšující se vodivostí v závislosti na teplotě. Se zvyšující se teplotou dochází k tepelné excitaci elektronů do vodivostního pásu a ty se mohou volně pohybovat a zprostředkovat vedení elektrického proudu. K vedení proudu přispívají také díry vzniklé v pásu valenčním. Celková vodivost polovodiče je tedy složena z obou vodivostních příspěvků. Dle charakteru majoritního příspěvku k vodivosti se polovodiče dělí na n-typ a p-typ.

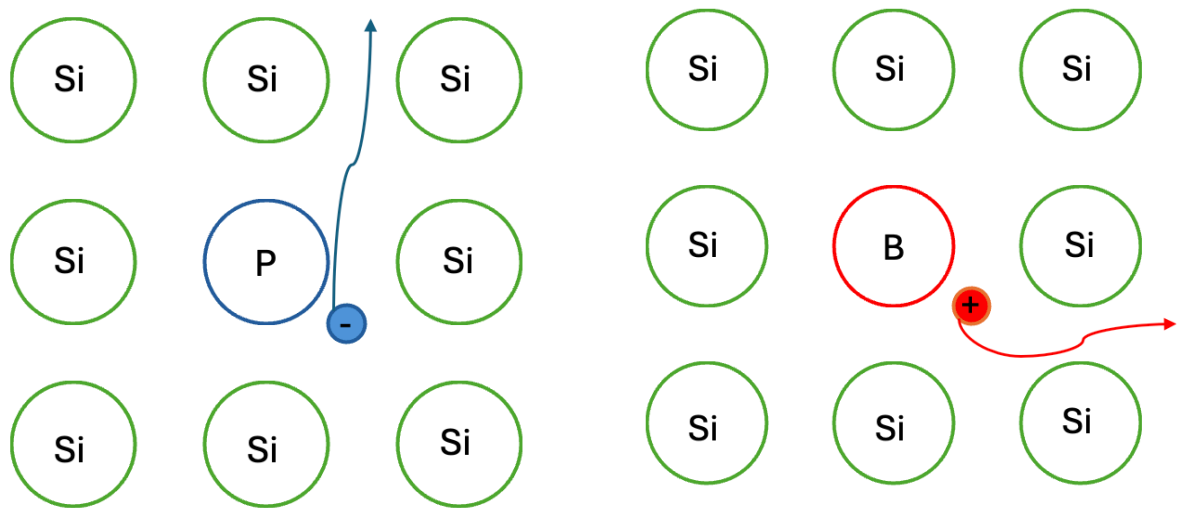
$$\sigma = n_e \cdot e \cdot \mu_e + n_d \cdot e \cdot \mu_d \quad (1.21)$$

Kde σ je elektrická vodivost [Ω^{-1}], n_e je počet elektronů, μ_e je pohyblivost elektronů [$m^2V^{-1}s^{-1}$], n_d je počet děr a μ_d je pohyblivost děr [$-m^2V^{-1}s^{-1}$].

Polovodiče, které jsou neznečištěné, nedopované a bez defektů krystalické mřížky se nazývají vlastní. Vlastní polovodiče mají naprosto čistý zakázaný pás. V reálných materiálech se ovšem defekty krystalu vždy vyskytují a do jisté míry i znečišťující látky. Vlastní, nedopované polovodiče se v praxi používají zřídka, většinou se jejich vlastnosti upravují dopací cizí látkou.

Dopování je metoda používající se v kontextu polovodičů nejčastěji k upravení elektrických vlastností materiálu. Může ovlivnit počet nositelů náboje, jejich pohyblivost, charakter majoritních nositelů – měnit typ polovodiče, či upravit vlastnosti zakázaného pásu.

Typickým příkladem ovlivnění charakteru vodivosti polovodiče je dopování monokrystalu křemíku. Pro p-typ polovodiče se přidává například bor a pro n-typ fosfor.



Obrázek 4: N-typový a p-typový polovodič.

Další z dopování ovlivněných parametrů jsou vlastnosti zakázaného pásu. I když se při dopování nemění přímo šíře zakázaného pásu vlastního polovodiče, dochází k tvorbě nových hladin uvnitř pásu, které umožňují snadnější přechod elektronů mezi jednotlivými pásy obr. 5. Obecně při přidání akceptoru – prvku s nižší valencí než dopovaný materiál, dochází k tvorbě akceptorových hladin a naopak. Dopování polovodičů a jejich následná kombinace (p a n-typů) je jednou ze základních operací provázených při konstrukci součástek výpočetní a osvětlovací techniky. Kombinace různých typů polovodičů totiž umožňuje konstrukci tranzistorů a diod, základních komponent těchto odvětví.



Obrázek 5: Pásová struktura dopovaného polovodiče.

1.5 ZT parametr a výkonový faktor

ZT parametr je bezrozměrné číslo poskytující informaci o tom, jak dobré termoelektrikum materiál je. První charakterizaci termoelektrika bezrozměrným číslem provedl ruský fyzik Abram Fedorovič Ioffe. Jeho verze ZT parametru posuzovala účinnost termočlánek jako celku a nepočítala s proměnlivostí účinnosti v závislosti na teplotě.

$$Z\bar{T} = \frac{S_{pn}^2}{KR} \bar{T} \quad (1.22)$$

Kde S_{pn} je termosíla – rozdíl Seebeckových koeficientů p a n částí termočlánek, R je celkový odpor, K je tepelná vodivost a \bar{T} je průměrná absolutní teplota, při které termočlánek operuje.

Dnes se ZT parametr uvádí pro konkrétní materiály, ne pro termočlánek jako celek. Dále je kladen důraz na změnu vlastností materiálu s teplotou. Na rozdíl od původní myšlenky, dnešní ZT parametr se udává v závislosti na teplotě. [2]

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (1.23)$$

Kde σ je vodivost, S je Seebeckův koeficient, κ je tepelná vodivost a T je absolutní teplota.

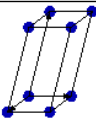
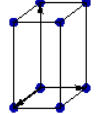
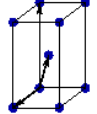
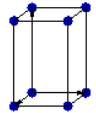
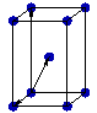
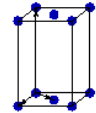
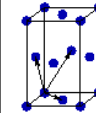
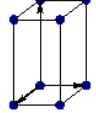
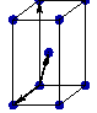
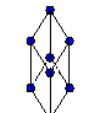
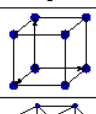
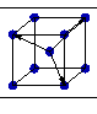
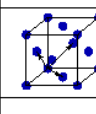

Pro co nejlepší termoelektrické vlastnosti je tedy vhodné, aby měl daný materiál co nejvyšší hodnoty vodivosti a Seebeckova koeficientu, a naopak nízkou tepelnou vodivost. Tepelná a elektrická vodivost jsou veličiny s sebou spjaté, obecně platí, že dobré elektrické vodiče jsou také dobrými vodiči tepla. Nalezení vhodného materiálu pro termoelektrické účely je tedy otázkou hledání výjimek tohoto pravidla a do jisté míry i kompromisu. Za dobré termoelektrikum se obecně považují materiály, jejichž hodnota ZT parametru je vyšší než 1.

Výkonový faktor, běžně označovaný jako power faktor PF , je částí parametru ZT . Jedná se o veličinu poskytující informaci o výkonu termoelektrika ovšem bez zohlednění závislosti na tepelné vodivosti. Jednotkou je $[Wm^{-1}K^{-2}]$ pro přehlednost se často uvádí v $[mWm^{-1}K^{-2}]$.

$$PF = \sigma S^2 \quad (1.24)$$

1.6 Krystalická struktura

Krystalické látky se vyznačují uspořádaností základních stavebních prvků napříč strukturou. Přesná definice udávána slovníkem krystalografie zní: „Pevná látka je krystal, pokud má ostrý difrakční obrazec.“ [11] Krystalické látky se dělí dle elementární mřížky – seskupení atomů o nejmenším možném objemu, jehož opakovanou translací lze zkonstruovat celý krystal. Elementární buňky jsou definovány základními translačními vektory a , b , c . Translací jsou myšleny operace symetrie, po jejichž provedení dojde k převedení mřížky v sebe samou, takový soubor operací se nazývá bodová grupa mřížky. Existuje 14 různých typů elementárních mřížek.

Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Obrázek 6: 14 typů Bravaisových mřížek. Převzato z [12]

Na Obrázek 6 je uvedeno všech 14 Bravaisových mřížek. Jsou pojmenovány podle Francouzského přírodovědce Augustea Bravaisa, který dokázal, že toto jsou jediné možné typy mřížek. Krystalické látky se dělí do sedmi krystalografických soustav. Vzhledem k tématu diplomové práce se vyplatí zaměřit se blíže na hexagonální soustavu. [13]

1.6.1 Hexagonální soustava

Hexagonální soustava je taková, ve které jsou atomy uspořádány v opakujícím se vzoru, který následuje pravidla hexagonální symetrie. Je charakterizována třemi osami, ze kterých jsou dvě stejné délky a potkávají se v úhlu 120° a třetí je odlišné délky a potkává se s předchozími dvěma v úhlu 90° . [5] To lze vyjádřit vztahy:

$$a = b \neq c \quad (1.25)$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ \quad (1.26)$$

Pro výpočet objemu elementární buňky lze použít vztah:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (1.27)$$

Kde a a c jsou délky stran elementární buňky [m]

Koordináční číslo pro hexagonální soustavu je 12. Pro tsn hexagonální uspořádní zaplňují atomy 74 % z celkového objemu. [13]

1.7 Defekty krystalické mřzky

Žádn reáln krystal není bezdefektní, dle charakteru chyby v krystalické mřzce defekty rozdělujeme do několika kategorií.

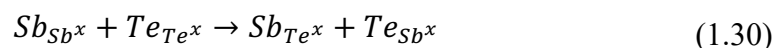
Bodov poruchy jsou chyby v pravidelnosti mřzky na úrovni jediného atomu, základními druhy jsou vakance – absence příslušného atomu, intersticiálů – přítomnost atomu v polohách mimo pravideln uspořádní mřzky a nečistoty – přítomnost cizího atomu na místě atomu vlastního. Počet bodových poruch je exponenciáln závisl na teplotě, obecn vzorec pro orientačn výpočet počtu vakancí a intersticiálů udáváj rovnice (1.28) a (1.29).

$$n_v = N \cdot e^{\frac{-w_v}{kT}} \quad (1.28)$$

$$n_i = AN \cdot e^{\frac{-w_i}{kT}} \quad (1.29)$$

Kde n_v je počet vakancí, N je počet atomů, w_v je energie tepelného původu [eV], k je Boltzmanova konstanta [$1.38 \cdot 10^{23}$ J/K], T je termodynamická teplota [K], A je počet meziuzlových poloh na jeden atom a w_i je energie potřebn k vložen atomu do meziuzlov polohy [eV].

Vedle základních bodových poruch jsou vznamn také antisite defekty. Ty se vyskytují v soustavách, kde jsou malé rozdíly v atomových či iontových poloměrech atomů tvořících látku. Jde o typ defektu, kdy dojde k záměně atomů sloučeniny za odlišn atom, kter je také součástí sloučeniny.



Speciálním typem bodových poruch jsou Shottkyho a Frenkelovy poruchy. Jedná se o kombinace 2 poruch. V prvním případě dochází ke vzniku dvou vakancí, jedn na místě kladného iontu a druh na místě iontu záporného, krystal tak zůstává elektricky neutřáln.

V druhém případě dochází k současnému výskytu kladného iontu v intersticiální poloze a vakanci na místě kladného iontu. Obě poruchy jsou typické pro krystaly iontového charakteru.

Bodové poruchy mají značný vliv na elektrické vlastnosti materiálu, dle náboje poruchy může sloužit jako donor či akceptor a tvořit nové hladiny v zakázaném páse, či upravovat mřížkové parametry a transportní vlastnosti materiálu.

Čárové poruchy jsou chyby jednorozměrné povahy, jedná se o řadu atomů s jinou koordinací než ostatní atomy v krystalu. Existují dva typy čárových dislokací, hranová a šroubová. V prvním případě jde o odstranění jedné vrstvy atomů a následnému přizpůsobení se chybě zbytku krystalu. V případě druhém lze hovořit o posunutí jedné strany krystalu vůči druhé. Atomové vrstvy poté rostou ve spirále.

1.8 Rentgenová difrakce

Analýza krystalů pomocí rentgenové difrakce má počátek roku 1912, kdy Max von Laue poprvé zachytil difrakční obraz. O rok později poté W.L.Bragg a W.H.Bragg odvodili teoretické pozadí experimentu. [14]

Principem rentgenové analýzy je zkoumání difrakčního obrazu vznikajícího při odrazu rentgenového záření od pravidelného uspořádání atomů krystalu. Rentgenové paprsky jsou druh elektromagnetického záření o vlnové délce mezi 0,01 až 4,5 nm. Cíleně vzniká v rentgenové lampě, ta se skládá z katody a anody. Mezi elektrodami je vysoké elektrické napětí. Vlivem termoemise dochází k uvolnění elektronů z materiálu katody, ty jsou následně urychleny vlivem elektrického pole a narážejí do anody, kde dochází ke dvěma dějům produkujícím rentgenové paprsky. Prvním dějem je zpomalení elektronů vlivem struktury materiálu, při zpomalování dochází k vyzařování množství energie úměrné míře zpomalení, toto záření se nazývá brzdné a jeho charakter je neměnný nezávisle na materiálu anody. Druhým dějem je náraz urychleného elektronu do jiného elektronu patřícího atomu materiálu anody a jeho následné vyražení z atomu. Výstavbový princip velí, že na místo vyraženého elektronu sestupuje elektron z vyšší vrstvy, při tomto procesu dojde k vyzáření specifického kvanta energie odpovídající změně energie elektronu. Energie jednotlivých pozic elektronů v atomech jsou kvantovány, energie vyzářeného fotonu tak závisí na materiálu anody a je pro daný materiál charakteristická, proto se tomuto záření říká charakteristické.

Rentgenové záření následně dopadá na krystalický vzorek, kde dochází k jeho difrakci v závislosti na charakteru krystalu. Pro popis difrakce je používána Braggova rovnice.

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1.31)$$

Kde d je vzdálenost difrakčních rovin [m], θ je úhel dopadu záření [°], n je řád difrakce a λ je vlnová délka záření [m]

Odražené záření se následně detekuje a závislost jeho intenzity na úhlu se vynáší do grafu a interpretuje. Výsledkem je informace o čistotě vzorku a velikosti elementární buňky zkoumaného krystalu včetně mřížkových parametrů.

1.9 Vlastnosti Bi₂Se₃

1.9.1 Výskyt v přírodě

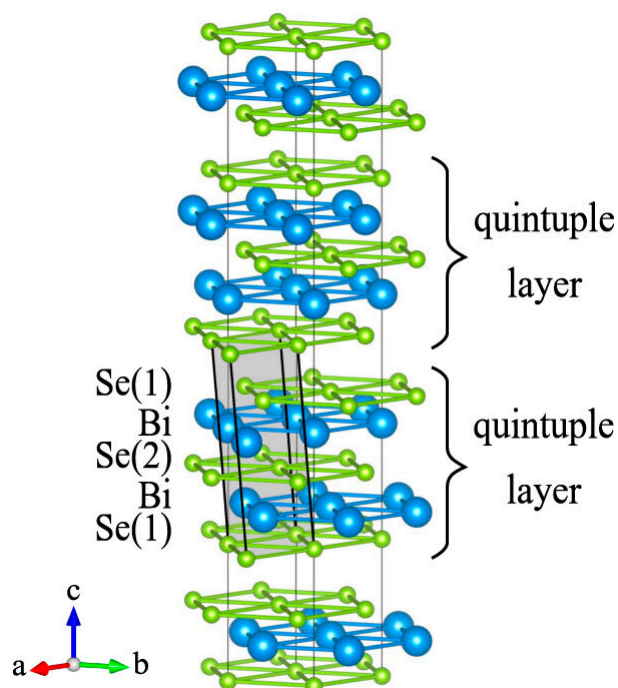
V přírodě se Bi₂Se₃ vzácně vyskytuje ve formě minerálu Guanjuatitu, pojmenovaného po nejznámějším nalezišti v Mexiku, v této podobě je častou znečišťující příměsí síra. Jedná se o měkký minerál s tvrdostí 2.5–3 na Mohsově stupnici. [15] Taje při teplotě 710 °C. Pro laboratorní a výzkumné účely se vyrábí synteticky. Pro účely zkoumání vlastností v monokrystalické podobě se k syntéze využívá Bridgeman-Stockbargerova metoda, nebo přímá syntéza z elementů v peci.

1.9.2 Krystalická struktura

Selenid bismutitý je sloučenina tetradymitové struktury (tertradymit je název minerálu o složení Bi₂Te₂S). V krystalické formě se jedná o hexagonální soustavu s romboedrickou elementární buňkou. Ve struktuře se střídají atomové vrstvy Se¹-Bi-Se²-Bi-Se¹ o pěti členech orientované kolmo na rovinu c (Obrázek 7). Jednotlivé pětičetné formace jsou vázány slabými van der Waalsovými (vdW) silami. Kvůli této struktuře vykazuje Bi₂Se₃ výraznou anizotropii vlastností podél krystalografické osy a a c . Podél osy a kolmé na osu c , kde je materiál spojen pouze vdW silami, dochází například ke snadnému štěpení krystalů. Uvnitř elementární buňky jsou jednotlivé vrstvy vázány silnými interakcemi p-orbitalů, jde o vazby iontové kovalentního typu. Krajní Se¹ atomy se nachází v bezprostřední blízkosti jedné Bi vrstvy, kdežto prostřední seskupení Se² atomů je obklopeno dvěma Bi vrstvami. Všechny atomy Se¹, Se² i Bi jsou obklopeny v oktaedrické koordinaci 6 atomy [16] Základní parametry elementární buňky shrnuje Tabulka 1.

Tabulka 1: Základní mřížkové parametry selenidu bismutitého.

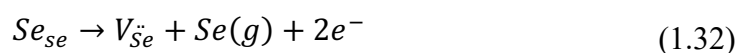
Bi_2Se_3	a [nm]	c [nm]	c/a	V [nm ³]
	0,41388	2,86633	6,918	0,42476



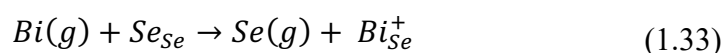
Obrázek 7: Krystalická struktura selenidu bismutitého. [14]

1.9.3 Elektrické vlastnosti

Selenid bismutitý je n-tykový polovodič s šíří zakázaného pásu 0,3 eV. Na rozdíl od jeho telluridového analogu je nemožné změnit typ vodivosti pomocí změny poměru výchozích složek. N-tyková vodivost je způsobena převážně nabitými Se vakancemi, které se chovají jako donory. [17]



Ve struktuře se vyskytují také antistrukturální poruchy bismutu v selenové podmřížce, výsledný typ vodivosti je dán součtem příspěvků obou poruch.



Anizotropické vlastnosti se projevují také pro elektrickou vodivost, kdy je poměr elektrické vodivosti ve směru kolmém na c 5±1:1. [18] Základní transportní a termoelektrické vlastnosti při pokojové teplotě jsou shrnuty v následující tabulce:

Tabulka 2: Základní transportní a termoelektrické vlastnosti selenidu bismutitého.

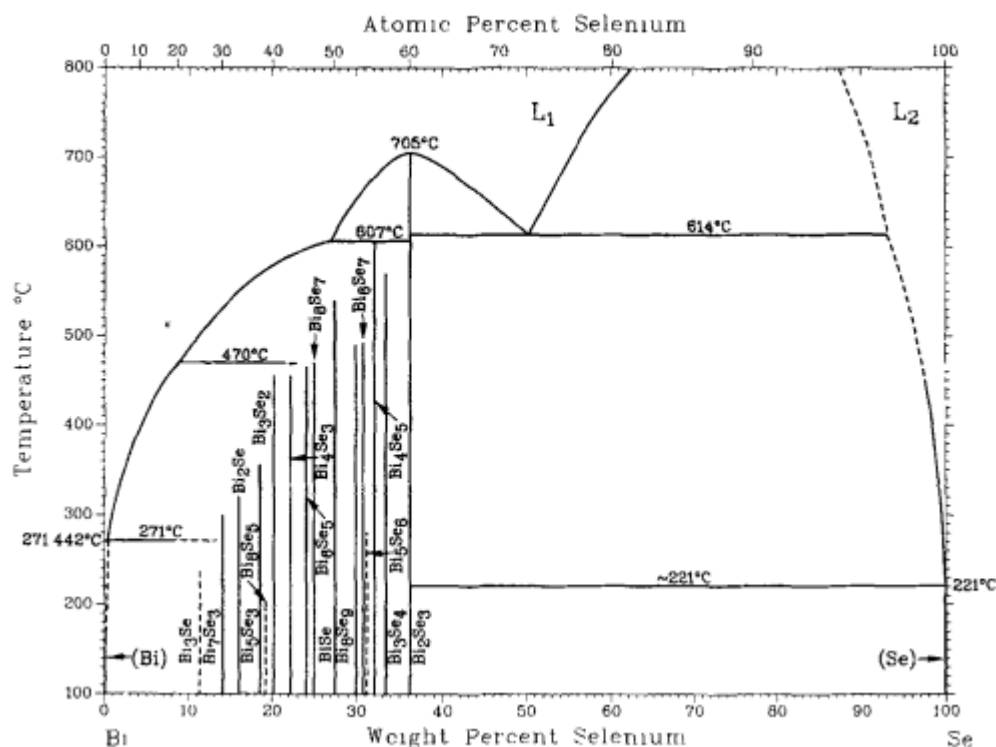
R_H (cm ³ .C ⁻¹)	σ (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	S (μV.K ⁻¹)	μ_H (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
-0,268	2120	-61	570

1.9.4 Stabilita

Jedním z problémů při stanovování transportních vlastností Bi₂Se₃ je povrchová degradace materiálu vlivem vzdušného kyslíku a vlhkosti. Tvorba oxidů na povrchu vzorků se tvoří do 10 s a s časem se zvětšuje tloušťka vrstvy. Z počátku dochází převážně k tvorbě BiO_x, pravděpodobně kvůli vyšší afinitě bismutu ke kyslíku. Selenové oxidy byly pozorovány při expozici vzorku na vzduchu delší než 5 dní. Vzhledem k současným nedostatkům metod povrchové charakterizace vzorků nelze vyloučit také vznik hydroxylových skupin či adsorpci vody na povrch vzorku. Všechny způsoby kontaminace povrchu totiž sdílí donorový charakter a na vzorcích je při měření vidět zvyšující se koncentrace elektronů s časem vystavení vzduchu. [19]

1.9.5 Fázový systém Bi-Se

Systém Bi – Se v molárním poměru 2:3 tvoří primárně fázi Bi₂Se₃. Na straně bohaté na selen tvoří systém eutektikum. Na straně bohaté na bismut bylo hlášeno mnoho sloučenin, není však jasné, zda jde pouze o stálé sloučeniny, či jiné fáze. Fázový diagram systému Bi – Se shrnuje Obrázek 8. [20]



Obrázek 8: Fázový diagram systému Bi – Se. [20]

V souvislosti se změnou tlaku byla pozorována změna krystalické struktury Bi₂Se₃. Při tlacích nad 10,4 GPa dochází k přechodu z romboedrické struktury na monoklinickou a nad 13,2 GPa je transformace kompletní. Při dalším zvyšování tlaku dochází k dalším fázovým změnám. Nad 24,5 GPa začíná transformace z fáze monoklinické na tetragonální, za tlaku 35,7 GPa je transformace kompletní. Při rychlém snížení tlaku přechází Bi₂Se₃ do amorfni formy. [21]

1.9.6 Vliv dopingu a známé dopanty

Dopování je při přípravě Bi₂Se₃ pro specifické aplikace standartní praktikou, jako donory lze využít těžší halogeny, Ge, Pb a Cu. Dopování Cu má za následek snížení elektrického odporu o 30 % a tepelné vodivosti o 30-50 %, tento výsledek byl stanoven pro nadstechiometrický vzorek složení Cu_{0,01}Bi₂Se₃ s ZT = 0,54 při 590 K. [22] Dopování do p-typové vodivosti je pro Bi₂Se₃ těžko dosažitelné, ale možné. Důležitá je nejen přítomnost akceptorových příměsí, ale také manipulace s přirozenými vakancemi po selenu. Známými dopanty pro p – typ Bi₂Se₃ jsou Ca, Mn. Další možností je společné dopování dvěma různými prvky. Například kombinace antimonu a india ve sloučenině Bi_{0,8}Sb_{0,8}In_{0,4}Se₃ ukazuje vysoké hodnoty výkonového faktoru při 350 °C. Kombinace Fe a Ca, nebo Mn a Ga poskytují také p – typ Bi₂Se₃. [18][23] Akceptorový doping byl studován i na naší fakultě. Konkrétně dopování

Mo, které mělo za následek zdvojnásobení hodnoty výkonového faktoru, která pro dostechiometrický vzorek složení $\text{Bi}_{1,9925}\text{Mo}_{0,0075}\text{Se}_3$ dosahovala hodnot $PF \approx 2,4 [mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}]$. [24] Dalším významným dopantem je Cr, který sice sám jako akceptor ve struktuře nevystupuje, interaguje ovšem s přirozenými defekty, které jsou převážně donorového charakteru a snižuje jejich množství, což vede k zvýšené mobilitě nositelů náboje, snížené hodnotě Seebeckova koeficientu a hodnotám PF vyšším než pro nedopované vzorky s maximem pro $\text{Bi}_{1,97}\text{Cr}_{0,03}\text{Se}_3$. [25]

Možné je také dopování do konkrétních poloh v krystalu. Dopace do kationtové podmřížky indiem měla za následek vznik nenabitých substitučních poruch In_{Bi}^x , což vedlo k zvýšení iontovosti krystalu a snížení koncentrace vakancí po selenu V_{Se}^{2+} . Selenové vakance jsou hlavním zdrojem volných nositelů v krystalu, tato dopace měla negativní vliv na elektrickou vodivost, Hallovu konstantu i Hallovu pohyblivost vzorku. [26] Dopace do aniontové podmřížky byla zkoumána pomocí arzenu. Při substituci arzenu na místo po selenu As_{Se}^- dochází k odčerpání elektronu a poklesu koncentrace volných elektronů v systému. Další polohou, kterou je možné obsadit jsou polohy intersticiální. Toho je možné dosáhnout dopací galia. Vstup galia do intersticiální polohy je doprovázen uvolněním elektronu $[Ga_i^+ + e^-]$, což má za následek zvýšení celkové koncentrace nositelů náboje. [27]

Dopováním lze také dosáhnout supravodivých vlastností Bi_2Se_3 i při atmosferickém tlaku. Bylo zjištěno, že při nadstechiometrickém dopingu atomy Cu je sloučenina $\text{Cu}_{0,12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ při teplotách pod 3,8 K supravodivá. [28] Dalšími prvky indukujícími supravodivost při nadstechiometrickém dopingu jsou Nb a Sr. Kritická teplota supravodivého přechodu se v obou případech pohybuje okolo 3 K. [29]

Mimořádně vysokou mobilitu, vlastnosti 2D transportu a slabou supravodivost vykazuje $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Výrazně se liší od dřívějších supravodičů na bázi Bi_2Se_3 relativně nízkou koncentrací dopujícího prvku ($x=0,02$). Všechny efekty jsou spojeny se speciální defektní doménovou strukturou Bi_2Se_3 . Některé doménové stěny jsou bohaté na defekty, zatímco doménová jádra zůstávají do značné míry bez defektů, což zajišťuje vysokou mobilitu elektronů a tím i výskyt SdH efektu. V tomto případě je tedy supravodivost slabá, protože se skládá pouze z jemné sítě supravodivých doménových stěn převážně podél vdW mezery – defekty Fe_i^+ , $FeSe^+$, $BiSe^-$ podél vdW mezery tak tvoří supravodivou síť. [30]

1.9.7 Využití materiálu v termoelektrických aplikacích

Pro praktické termoelektrické aplikace se Bi_2Se_3 využívá v kombinaci s ostatními materiály A_2B_3 rodiny ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Sb}; \text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Předností těchto materiálů je relativní dostupnost elementů a nízká toxicita v porovnání s konkurenčními materiály. V současnosti nejčastější aplikací jsou chladicí technologie, materiály pracují nejúčinněji pro teploty blízké teplotě pokojové. V malé míře se používají také ke zpracování zbytkového tepla v průmyslu a v automobilové dopravě.

Sloučeniny na bázi kombinace $\text{Bi}_2\text{Te}_x\text{Se}_{3-x}$ a $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-(x+y)}\text{Se}_x\text{S}_y$ se ukázaly být konkurence schopné současně používaným materiálům jako PbTe , PbSe nebo PbS pro aplikace převodu solárního tepla na elektrickou energii. [31]

2 Experimentální část

2.1 Příprava vzorků

V rámci práce byl připraven vzorek nedopovaného Bi_2Se_3 a vzorky dopované železem o složení $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$, kde $x = 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4$. Nedopovaný Bi_2Se_3 byl připraven z výchozích prvků, Bi a Se vysoké čistoty (5N, Merck). Příslušné stechiometrické množství výchozích surovin bylo naváženo do křemenné ampule na analytických vahách s přesností 0,0003 g. Dopované vzorky byly připraveny obdobně, dopingu bylo dosaženo přidávkem námi předsyntetizovaného $\text{FeSe}_{1,04}$, (Fe čistoty 4N, Merck) který lépe vede železo do hostitelské struktury. Po navážení byly křemenné ampule evakuovány pomocí turbomolekulární vývěvy na zbytkový tlak $p < 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ a zataveny.

Zatavené ampule se poté vložily do horizontální odporové pece, kde docházelo k ohřevu rychlostí $0,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ z teploty místnosti až na teplotu $770 \text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě ampule zůstaly po dobu 6 hodin. Následně se chladilo rychlostí $0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ až na teplotu $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě byly vzorky temperovány. Temperace probíhala 14 dní, následně byly ampule zakaleny na vzduchu.

Po dokončení syntézy byl krystalický produkt vyndán z ampulí, z něj byl vyštěpen monokrystalický vzorek a oříznut na přibližné rozměry: $a = 10 \text{ mm}$, $b = 5 \text{ mm}$ a $c = 0,3 \text{ mm}$. Celkově bylo připraveno 8 vzorků: jeden srovnávací, nedopovaný vzorek čistého Bi_2Se_3 a sedm vzorků dopovaných Fe do stechiometrie. Na takto připravených vzorcích probíhala měření transportních vlastností. Z původního krystalu byl také oddělen reprezentativní kus

s absencí povrchových vrstev, který byl v achátové misce rozdrcen na prach, který se následně použil k ověření fázové čistoty pomocí rentgenové difrakční analýzy.

2.2 Zkouška fázové čistoty

Rentgenová difrakční analýza byla použita k ověření fázové čistoty vzorků. Difrakční obrazce ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) byly získány měřením na práškových vzorcích pomocí difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Německo), který je vybaven Bragg-Brentanovým Θ - Θ goniometrem s poloměrem 217,5 mm, Ni-beta filtrem a detektorem LYNXEYE XE-T. Měření probíhalo při pokojové teplotě v rozsahu 5° až 90° (2Θ), s krokem $0,01^\circ$ a dobou načítání 1 s na krok. Pro určení mřížkových parametrů byla použita Le Bailova metoda implementovaná v softwaru FullProf.

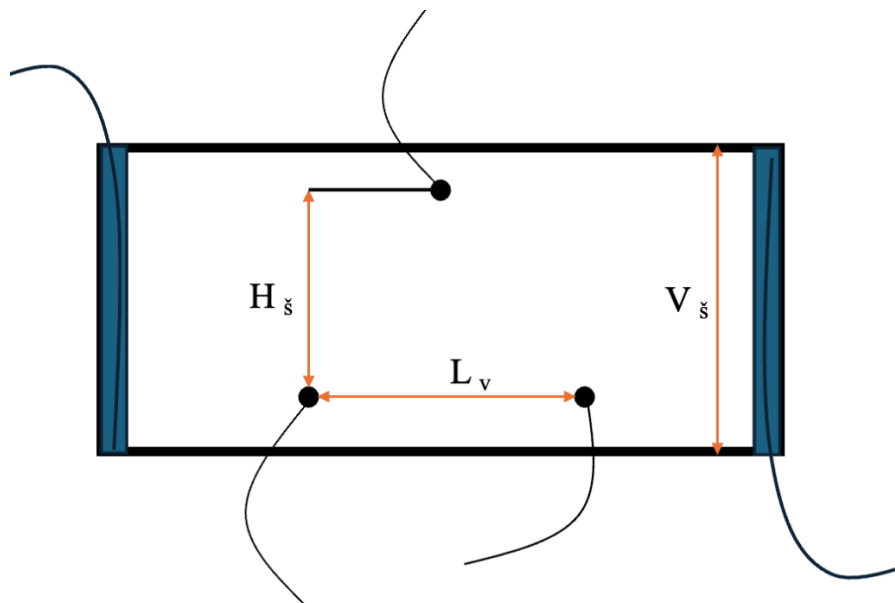
2.3 Měření elektrických a transportních vlastností

Orientace měření teplotní závislosti elektrické vodivosti byla $\sigma(i \perp c)$, Hallova koeficientu $RH(B \parallel c)$ a Seebeckova koeficientu $S(\Delta T \perp c)$.

2.3.1 Měření Hallova napětí a elektrické vodivosti

Měření teplotní závislosti elektrické vodivosti a Hallova napětí probíhalo současně na jedné aparatuře. Aparatura se skládá ze dvou elektromagnetů, sondy pro vzorek, pouzdra na sondu, odporového topení, lock-in nanovoltmetru, generátoru elektrického proudu, rotační vývěvy a samostatného zdroje pro elektromagnet.

Pro měření byl vzorek nakontaktován odporově, drátek byl platinový. Po hranách vzorku byl kontakt realizován aquadagem (povlakem koloidního grafitu) a opět platinovým drátkem. Do sondy byly drátky připájeny bezolovnatou slitinou $\text{Sn}_{99,3}\text{Cu}_{0,7}$. Vzorek s kontakty je schématicky zobrazen na Obrázek 9. Na schématu jsou také vyobrazeny základní parametry vzorku: Hallova šířka H_s , vodivostní délka L_v a vodivostní šířka V_s , modře je znázorněn aquadag.

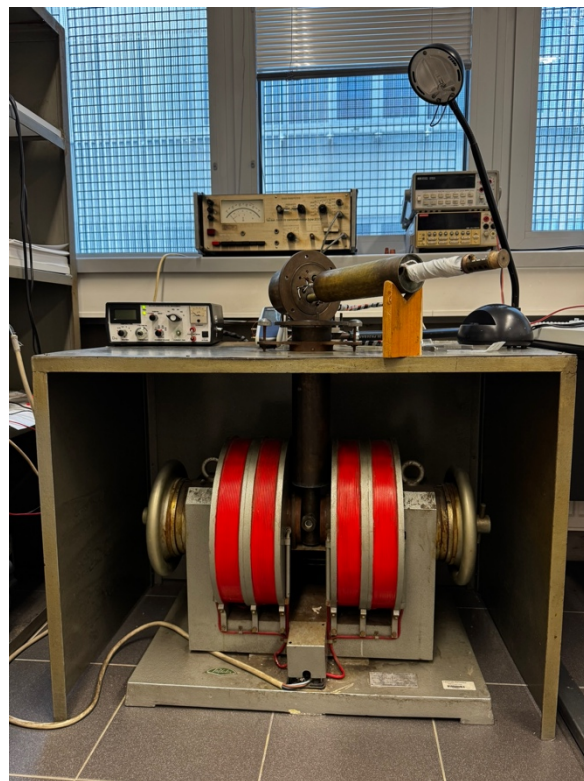


Obrázek 9: Schéma vzorku a kontaktů.

Měření probíhalo za stálého proudu 20 mA a při měření Hallova napětí působila magnetická indukce o velikosti 0,61 T. Měřilo se od 90 K – teplot kapalného dusíku do 450 K.



Obrázek 11: Detailní záběr na Hallovu sondu.

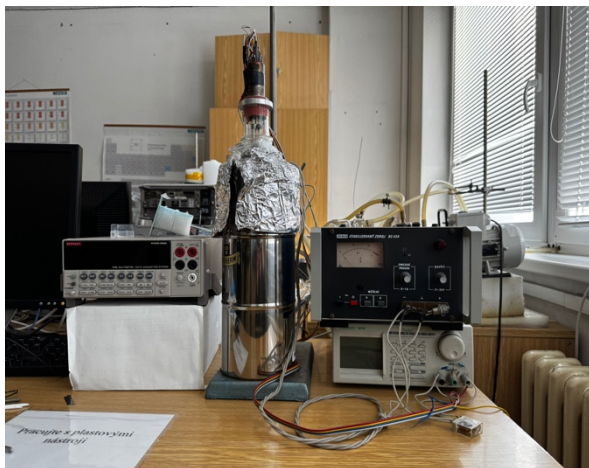


Obrázek 10: Aparatura pro měření Hallova napětí a elektrické vodivosti.

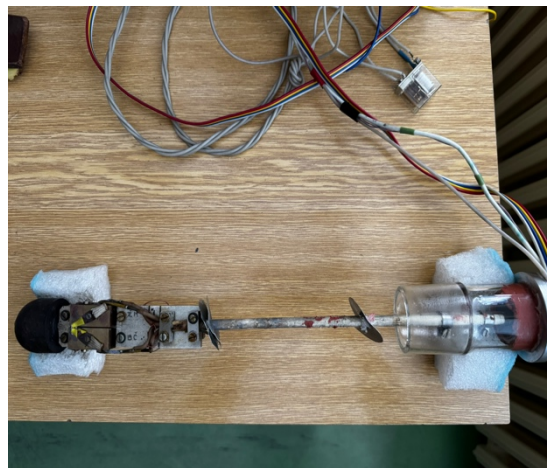
2.3.2 Měření Seebeckova koeficientu

Měření Seebeckova jevu bylo provedeno na speciálně navržené a plně automatizované aparatuře. Aparatura se skládá z několika komponent: sonda pro měření, referenční teplotní senzor pro termočlánky, multimetr určený k zaznamenávání teploty a napětí, izolovaná nádoba, topné těleso, zdroj pro napájení topného tělesa a další zdroj pro ohřev měděného bloku.

Sonda samotná se skládala ze dvou termočlánků, topného prvku, měděných bloků s povrchovou vrstvou rhodia a radiačních štítů, které minimalizovaly tepelné ztráty. Měření bylo realizováno v rozsahu teplot od 90 K do 440 K, přičemž mezi stranami vzorku byl udržován stabilní teplotní gradient v rozmezí 3–3,5 K. Toho bylo dosaženo pomocí odporového ohřevu umístěného pod měděnými bloky. Sonda a měřící zařízení jsou zachyceny na Obrázek 12 a Obrázek 13. Během měření byla sonda evakuována na rotační vakuum ($p < 2 \cdot 10^{-3} Pa$), což eliminovalo vliv okolního prostředí a zajistilo přesnost výsledků.



Obrázek 13: Aparatura pro měření Seebeckova koeficientu.

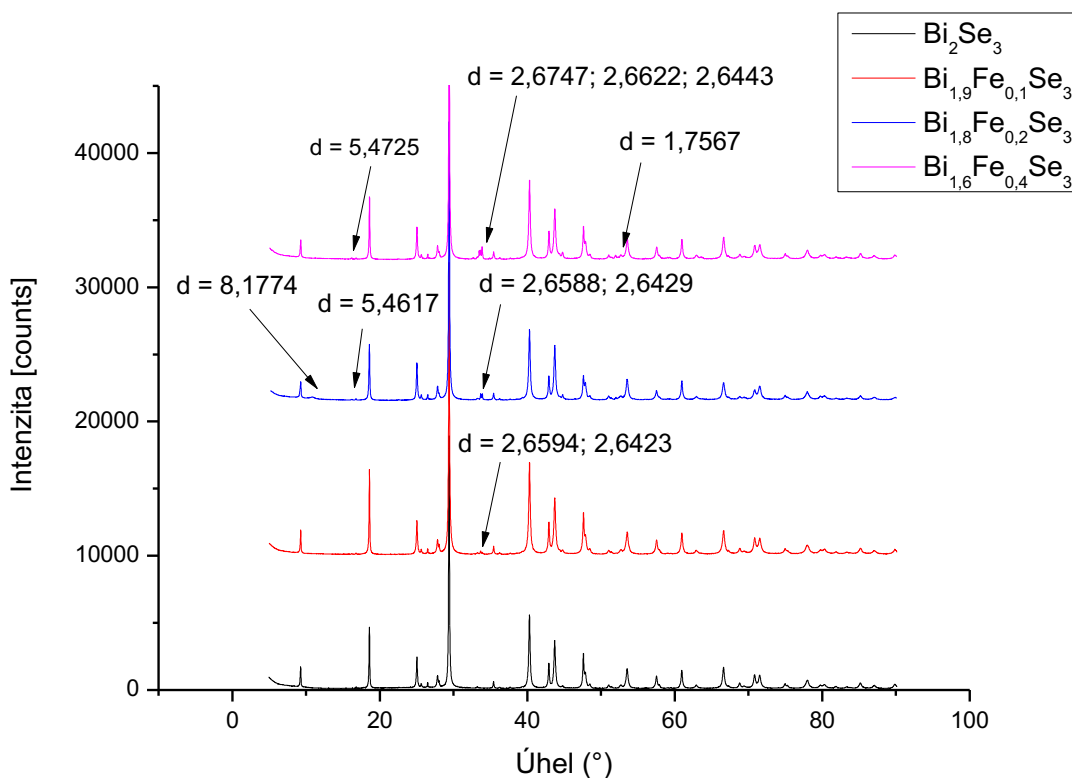


Obrázek 12: Detail na sondu pro měření Seebeckova koeficientu.

3 Výsledky a diskuse

3.1 Výsledky práškové rentgenové difrakce

Všechny připravené vzorky byly analyzovány rtg difrakcí. Na Obrázek 14 je uveden difraktogram čistého Bi_2Se_3 a vzorků s vyšším obsahem Fe. Difraktogramy vzorků s obsahem Fe od 0 do 0,04 byly fázově čisté, všechny píky odpovídaly struktuře Bi_2Se_3 . Nepatrné píky neidentifikovatelné cizí fáze byly potvrzeny u vzorků s obsahem Fe $x = 0,1$ a výše, na Obrázek 14 jsou označeny šipkou.



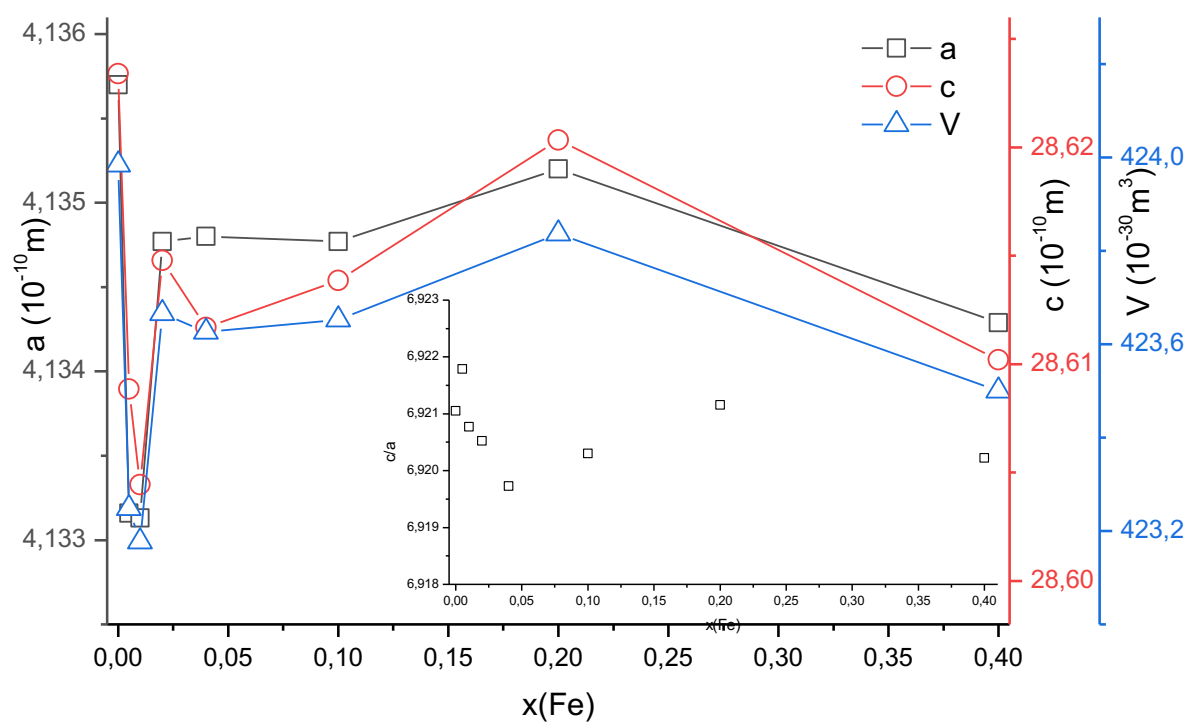
Obrázek 14: Difraktogramy vybraných vzorků.

U vzorku s nejvyšším obsahem Fe se v ampuli viditelně segregoval jiný materiál. Jeho analýzou bylo zjištěno, že obsahuje 90,6 % Bi_2Se_3 (parametry mřížky $a = 4,1388$ Å, $c = 28,6305$ Å, velikost krystalitů 518,8 Å) a 9,4 % FeSe_2 (pozn. jeho difrakční píky neodpovídají neidentifikované fázi ve vzorcích s nižším obsahem Fe). Mez rozpustnosti Fe v Bi_2Se_3 bude tedy menší než $x = 0,1$.

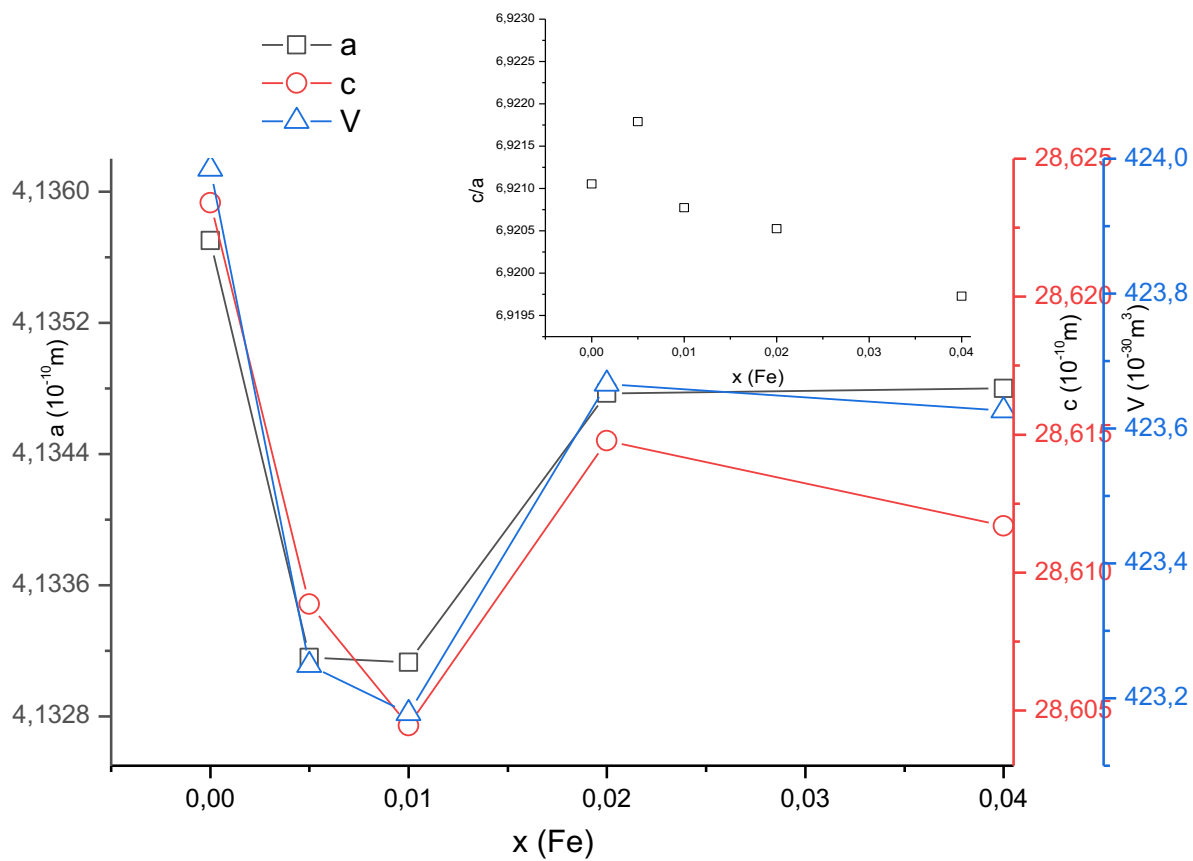
Zároveň s difraktogramy byly vyhodnoceny mřížkové parametry elementární buňky (a , c , V) a velikost krystalitů. Vše je vyneseno na Obrázek 15, Obrázek 16 a Obrázek 17 a uvedeno v Tabulka 3. Obrázek 16 je uveden pro přehlednost pro nižší obsahy Fe. Spojnice v následujících grafech slouží pouze pro vedení očí.

Tabulka 3: Základní mřížkové parametry a velikost krystalitů Bi_2Se_3 .

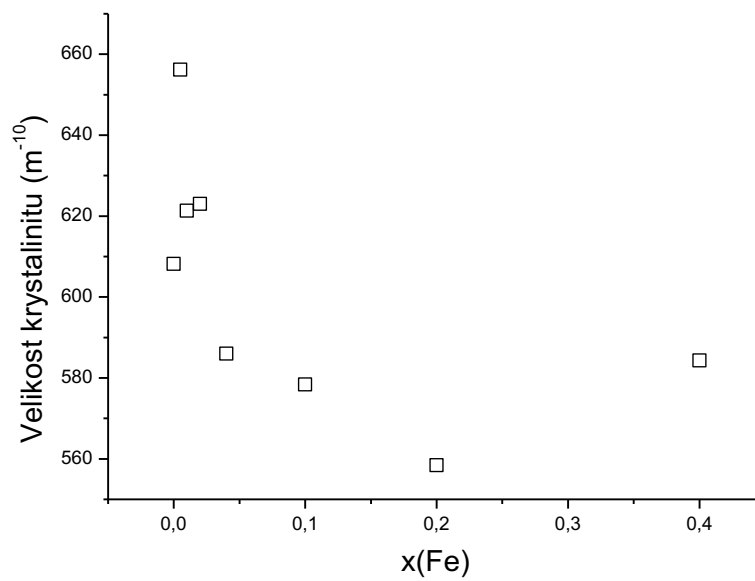
Vzorek	a (10^{-10}m)	b (10^{-10}m)	V (10^{-30}m^3)	Velikost krystalitů (10^{-10}m)
Bi_2Se_3	4,1357	28,6234	423,9923	608,2
$\text{Bi}_{1,995}\text{Fe}_{0,005}\text{Se}_3$	4,1332	28,6089	423,2487	656,2
$\text{Bi}_{1,99}\text{Fe}_{0,01}\text{Se}_3$	4,1331	28,6045	423,1773	621,3
$\text{Bi}_{1,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_3$	4,1348	28,6148	423,6661	623
$\text{Bi}_{1,96}\text{Fe}_{0,04}\text{Se}_3$	4,1348	28,6117	423,6265	586
$\text{Bi}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Se}_3$	4,1348	28,6139	423,6525	578,4
$\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Se}_3$	4,1352	28,6204	423,8367	558,4
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Se}_3$	4,1343	28,6102	423,5001	584,3



Obrázek 15: Mřížkové parametry vzorků $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$.



Obrázek 16: Mřížkové parametry vzorků $Bi_{(2-x)}Fe_xSe_3$. -detail pro nižší obsah Fe.



Obrázek 17: Velikost krystalitů $Bi_{(2-x)}Fe_xSe_3$.

Mřížkové parametry a , c i objem elementární buňky V v závislosti na obsahu Fe vykazují stejný průběh. Nejdříve jejich hodnoty klesnou, pro vzorky s $x(\text{Fe}) \leq 0,02$ a pro vyšší obsahy Fe opět vzrostou, aby došlo pro vzorek s nejvyšším obsahem Fe zase k jejich poklesu. Závislost velikosti krystalitů na obsahu Fe má přesně opačný průběh. Vzhledem k tomu, že se jedná o vzorky systému $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$, změna mřížkových parametrů bude spojena se způsobem zabudovávání atomů Fe do struktury Bi_2Se_3 .

Podle našeho názoru by pokles mřížkových parametrů mohl souviset se vznikem poruch Fe_{Bi} , kdy atomy Fe s menším atomovým poloměrem nahrazují Bi ve struktuře Bi_2Se_3 (Tabulka 4).

Tabulka 4: Atomové a iontové poloměry relevantních prvků. (pm) [30].

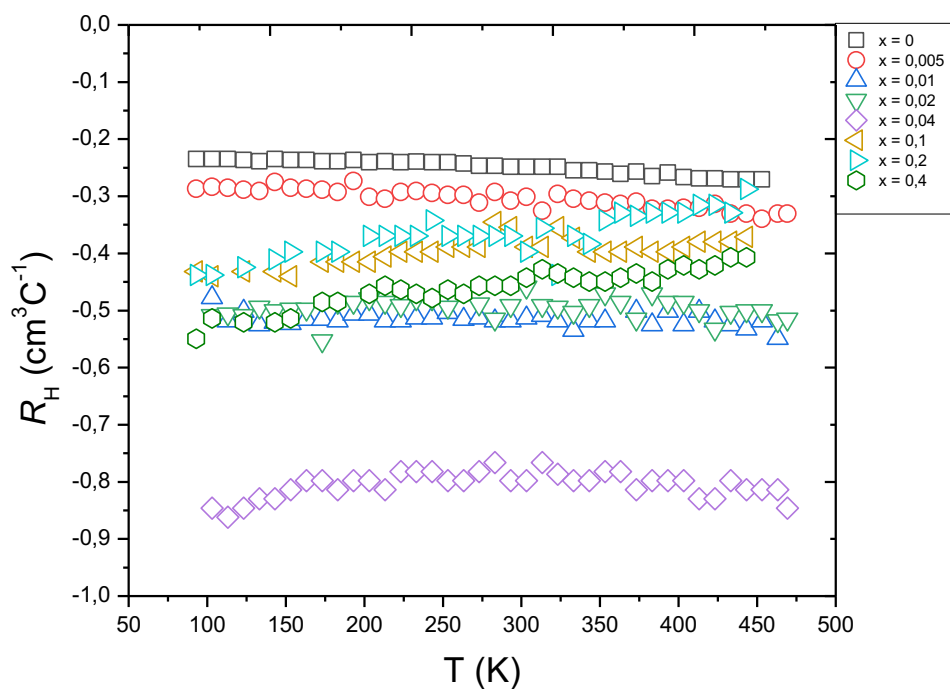
Prvek	Empirický	kalkulovaný	Mol. jednovazný	Mol. dvojevazný	Mol. trojevazný	van der Waals poloměr
Bi	160	143	151	141	135	280
Se	115	103	116	107	107	182
Fe	140	156	116	109	102	244

Navíc elektronegativita Fe (1,83) oproti Bi (2,02) je nižší tedy při jeho zabudovávání do Bi_2Se_3 dochází ke zvýšení polarizability struktury, což vede obecně ke zvýšení energie tvorby bodových poruch, a tedy ke snížení jejich koncentrace. Tedy tvorba substitučních poruch Fe_{Bi} a zánik nativních defektů – selenových vakancí (V_{Se}) a antistrukturálních poruch bismutu na místě po Se (Bi_{Se}) by mohl způsobit zmenšení mřížkových parametrů a objemu elementární buňky. To je v souladu s růstem velikosti krystalitů, která přímo souvisí s koncentrací defektů na hranici domén v monokrystalu.

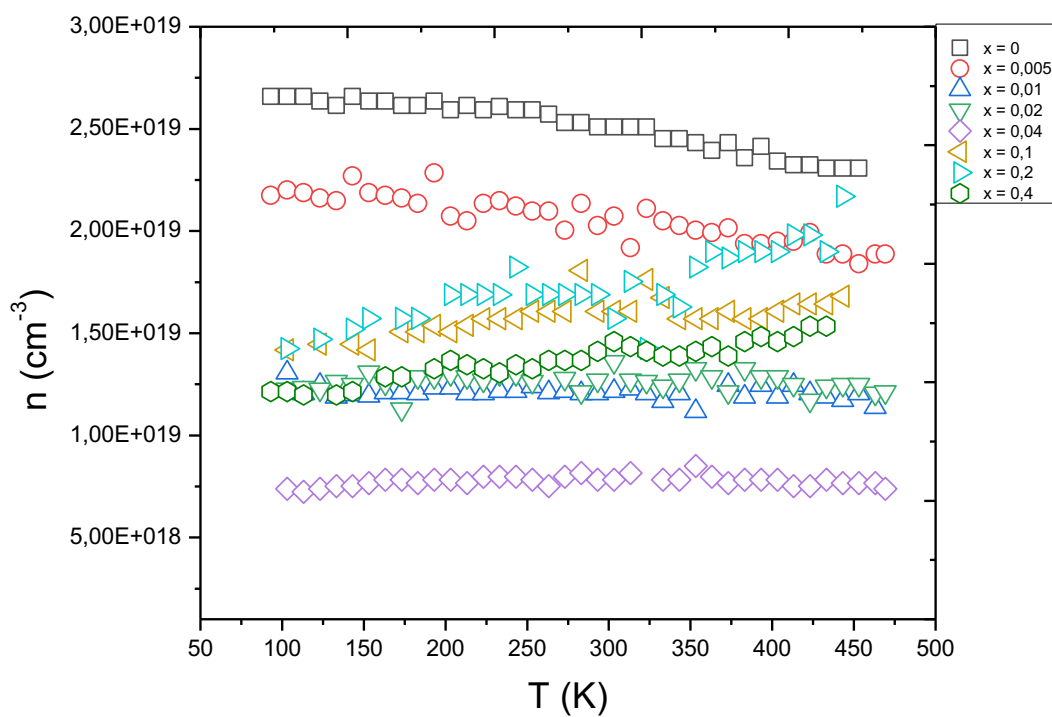
Naopak růst mřížkových parametrů by mohl souviset s následujícím vstupem atomů Fe do van der Waalových mezer (koordinovaných buď oktaedricky nebo tetraedricky).

Vzorky s $x(\text{Fe}) = 0,1$ a $0,2$ vykazují zvýšení parametru c . Předpokládáme, že se stoupající koncentrací Fe_i poroste i parametr c . Růst tohoto parametru může souviset i se zárodky neidentifikovatelné cizí fáze, která je patrná na difraktogramu, pokud jsou tyto zárodky lokalizované ve vdW mezerách. Pro vzorek s $x(\text{Fe}) = 0,4$ vidíme pokles parametru c a objemu elementární buňky V . Rentgenovou difrakcí bylo potvrzeno, že došlo k částečné segregaci FeSe_2 , je tedy pravděpodobné, že došlo k posunu ve stechiometrii Bi_2Se_3 od původní stechiometrie 2:3, vzhledem k částečnému odčerpání atomů Se železem. Tyto názory budou diskutovány společně s výsledky z transportních měření níže.

3.2 Hallovo napětí a koncentrace nositelů náboje

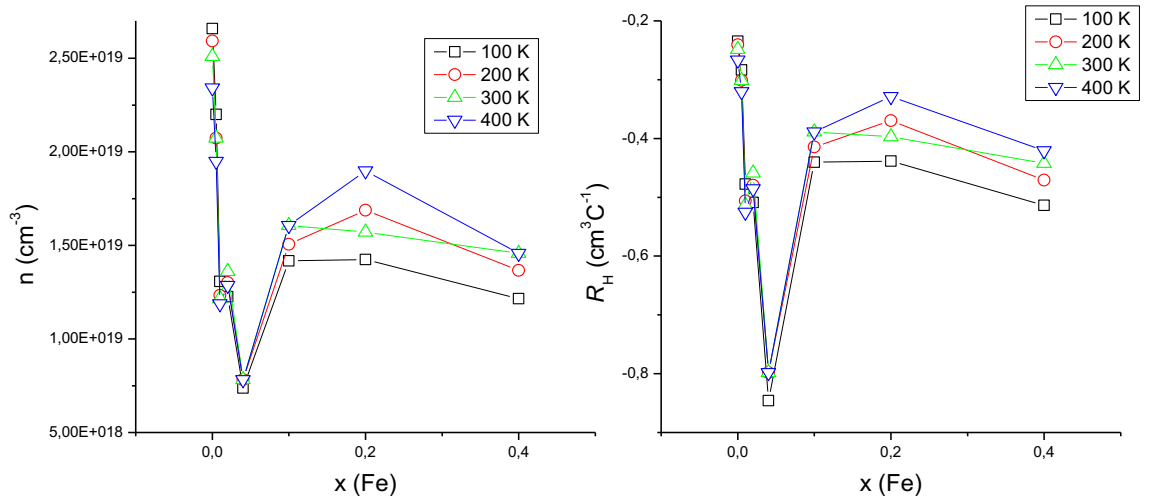


Obrázek 18: Závislost Hallova koeficientu na teplotě pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$.



Obrázek 19: Závislost koncentrace nositelů náboje na teplotě pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$.

Ze změřené teplotní závislosti Hallova koeficientu na Obrázek 18 lze odvodit, že dominantními nositeli náboje jsou volné elektrony a všechny vzorky jsou tedy n-typu vodivosti. Z naměřených hodnot byla pomocí vztahu (1.13) vypočítána koncentrace volných nositelů náboje – elektronů. Její teplotní závislost je zobrazena na Obrázek 19. S rostoucí teplotou se R_H i n významně nemění, což je v souladu se stavem degenerovaného polovodiče.



Obrázek 20: Závislost n a R_H na obsahu železe ve vzorku $Bi_{(2-x)}Fe_xSe_3$ při vybraných teplotách.

Jinak je tomu se závislostí na obsahu Fe. Na Obrázek 20 jsou vyneseny závislosti R_H a n na obsahu Fe ve vzorcích. Nejnižší absolutní hodnota R_H je v souladu s nejvyšší koncentrací nositelů n . Pro všechny dopované vzorky došlo k poklesu koncentrace n oproti čistému Bi_2Se_3 ($2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Koncentrace nositelů pro vzorky s nižším obsahem Fe postupně klesá až k hodnotě $7,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pro $x(\text{Fe}) = 0,04$. Pak vzroste pro vzorky s vyšším obsahem Fe na hodnotu přibližně $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (vše při 300 K).

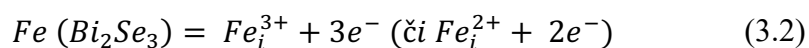
Z hlediska změny koncentrace nositelů uvažujeme dva možné mechanismy zabudování atomů Fe do struktury Bi_2Se_3 1) substitučně a 2) jako intersticiály. [32]

Počáteční pokles koncentrace elektronů musí být projevem akceptorového chování Fe v Bi_2Se_3 . To ukazuje na tvorbu substitučních defektů Fe na místě po Bi dle rovnice:



Což vede ke snížení koncentrace elektronů. Formální náboj Fe_{Bi} je $3+$, Fe_{Bi}^{3+} , který však zachytává volný elektron a mění formální stav na Fe_{Bi}^{2+} , což je kompenzováno jednou dírou.

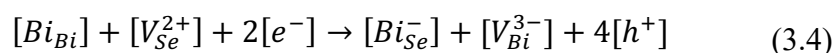
Naopak, růst koncentrace elektronů n může být dán zabudováním Fe do intersticiálních poloh Fe_i , kde se chová jako donor:



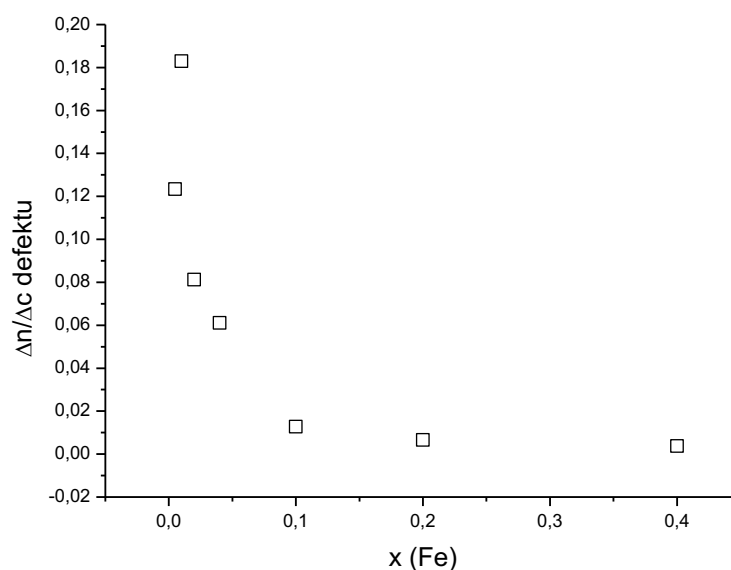
Ke změně koncentrace elektronů však dochází také interakcí Fe s přirozenými poruchami Bi_2Se_3 a dále vlivem posunu stechiometrie vyvolaným vznikem cizí fáze (např. FeSe, FeSe₂). Pokud jde o přirozené poruchy, dominantní jsou v Bi_2Se_3 selenové vakance V_{Se}^{2+} a antistrukturní defekty bismut na místě po selenu Bi_{Se}^- jsou klíčové přirozené poruchy Bi_2Se_3 . Vzhledem k tomu, že selenové vakance převažují, je tento materiál n-typ polovodiče s koncentrací volných elektronů danou rovnicí:

$$[e^-] = 2[V_{Se}^{2+}] - [Bi_{Se}^-] \quad (3.3)$$

To platí pro nižší koncentrace elektronů. Pro vysoké koncentrace elektronů se dokonce i Bi_{Se} chovají jako donory. Vlivem interakce Fe s nativními defekty pravděpodobně poklesla koncentrace selenových vakancí z důvodu posunu rovnováhy. [33]



Z koncentrace n dopovaných vzorků pro teplotu 300 K byla vypočítána nominální dopovací účinnost $\eta = \Delta n / \Delta c(Fe)$, kde Δn je rozdíl v koncentraci elektronů mezi dopovaným a nedopovaným Bi_2Se_3 , a $\Delta c(Fe)$ je nominální koncentrace železa (obě veličiny jsou vyjádřeny v cm^{-3}). Na Obrázek 21 je vynesena závislost efektivity dopace na obsahu Fe.

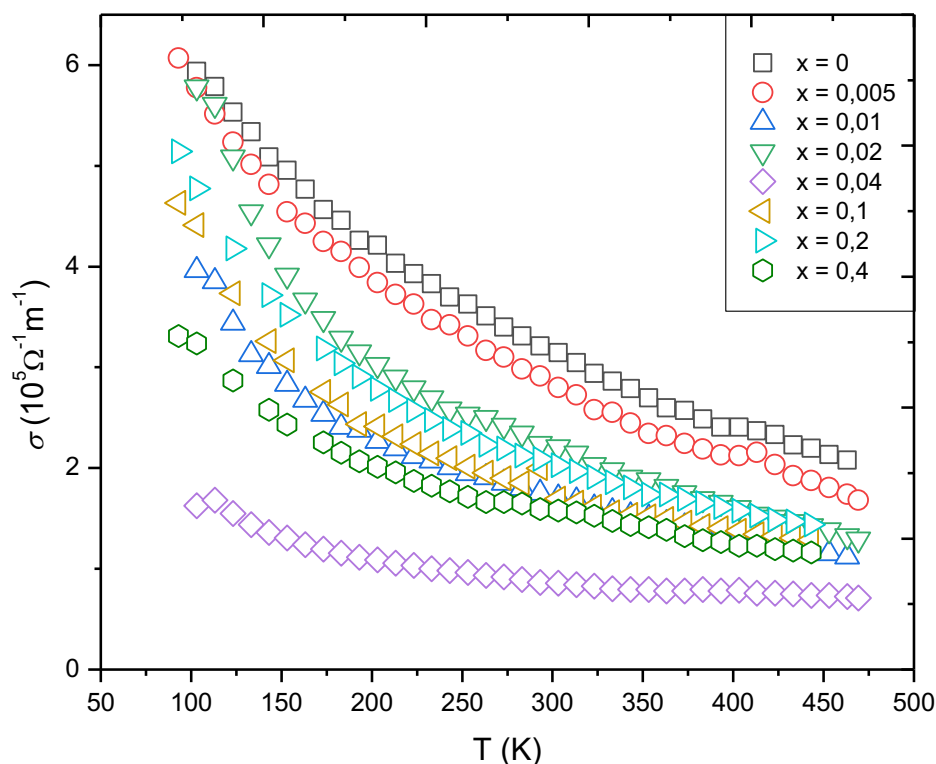


Obrázek 21: Závislost nominální dopovací účinnosti na nominální koncentraci železa pro vzorky $Bi_{(2-x)}Fe_xSe_3$.

Nízká hodnota účinnosti naznačuje, že většina atomů Fe působí jako neutrální nečistoty. Fe tak tvoří buď nenabitě poruchy anebo jiné typy poruch, jejichž účinky se navzájem kompenzují. Nicméně pohyblivost se zvyšuje, což poukazuje na jinou situaci. Domníváme se, že i velmi malé koncentrace Fe jsou schopny snížit koncentraci selenových vakancí. U vyšších koncentracích Fe jsou vedle vakancí redukovány i počty antistrukturální poruchy Bi_{Se} , tj. rovnovážná konstanta daná rovnicí (3.3) se mění. To je níže diskutováno ve spojení jak se zvýšením pohyblivosti elektronů na Obrázek 23, tak s poklesem účinnosti dopování železem.

3.3 Elektrická vodivost

Společně s měřením Hallova koeficientu byla změřena i teplotní závislost elektrické vodivosti (Obrázek 22). S teplotou vodivost pro všechny vzorky klesá, což je typické pro kovy – Bi_2Se_3 se chová jako degenerovaný polovodič s velkou koncentrací elektronů (tedy i koncentrací nativních poruch) a malou šíří zakázaného pásu. Všechny dopované vzorky mají hodnotu vodivosti nižší v celém rozsahu teplot, což souhlasí se stanovenou koncentrací volných nositelů náboje, která je pro všechny dopované vzorky nižší než u nedopovaného Bi_2Se_3 .

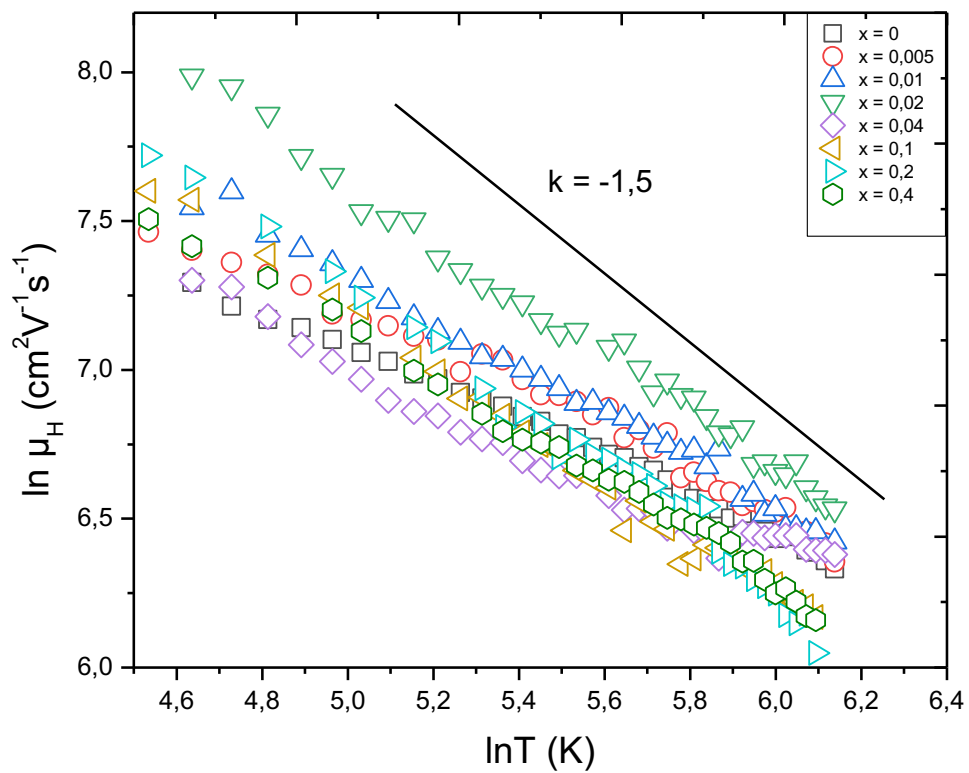


Obrázek 22: Závislost měrné elektrické vodivosti na teplotě pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$.

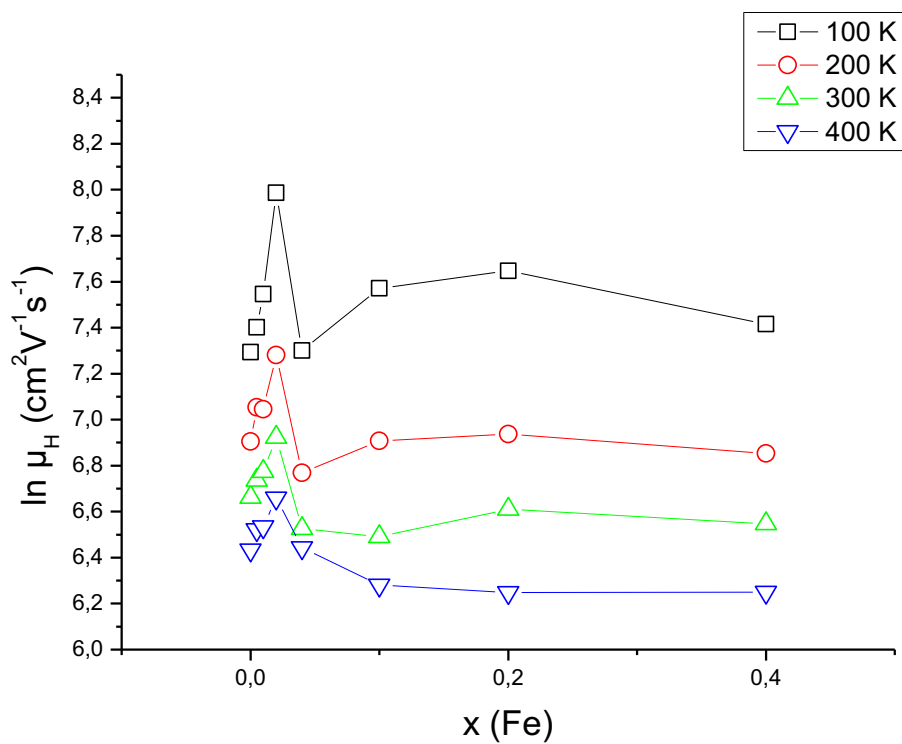
3.4 Hallova pohyblivost

Z hodnot R_H a σ byla vypočítána Hallova pohyblivost μ_H . Přirozený logaritmus μ_H byl vynesena oproti $\ln(T)$ (Obrázek 23) a dále v závislosti na $x(\text{Fe})$ (Obrázek 24).

První obrázek slouží k odhadnutí dominantního rozptylového mechanismu. Všechny křivky se v oblasti vyšších teplot svým sklonem přibližují směrnici $k = -1,5$. Což ukazuje na dominantní rozptyl na akustických fononech. V oblasti nižších teplot pro čistý Bi_2Se_3 je vidět mírný odklon od této směrnice, což naznačuje podíl rozptylu na ionizovaných příměsích. Ten se zdá být u všech dopovaných vzorků eliminován.



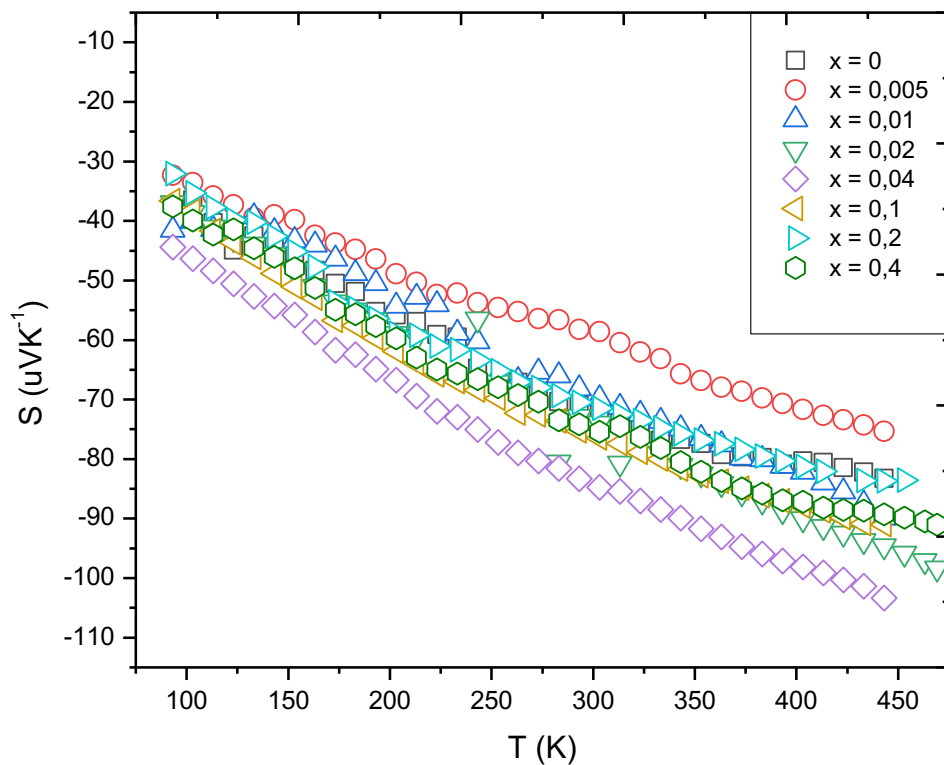
Obrázek 23: Závislost \ln Hallovy pohyblivosti na \ln teploty pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$.



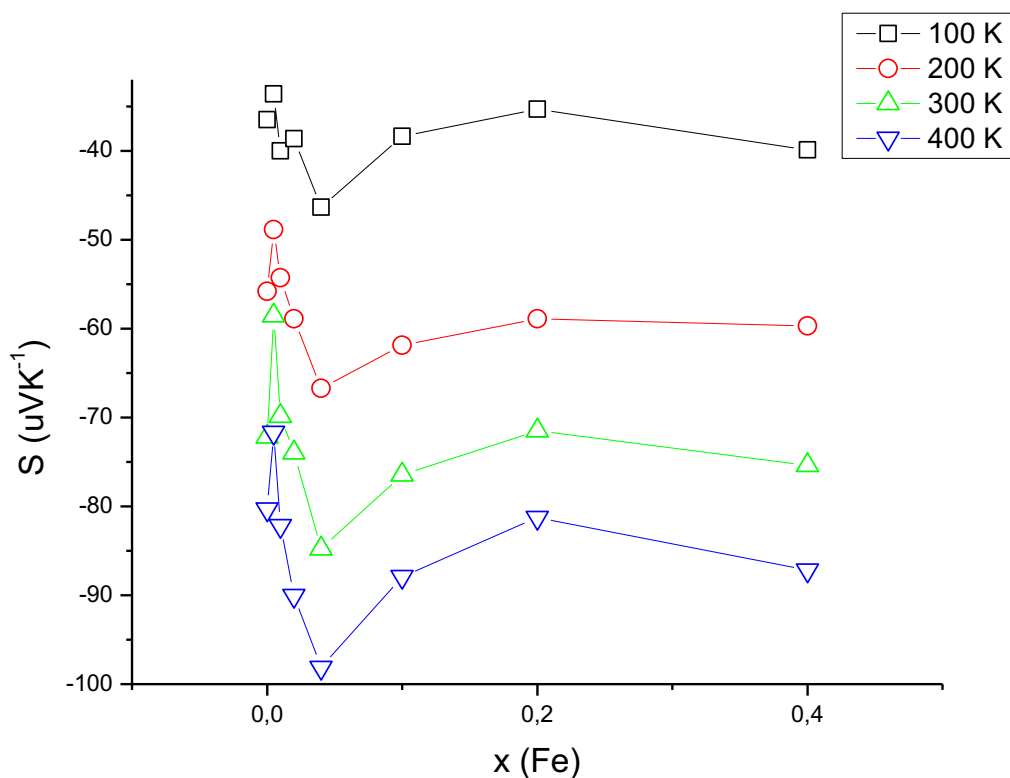
Obrázek 24: Závislost \ln Hallovy pohyblivosti na obsahu železa pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$.

Pro $x \leq 0,02$ vidíme, že pohyblivost elektronů roste s obsahem Fe. To je v rozporu se zabudováním defektů Fe_{Bi} a musíme tedy předpokládat interakci Fe s nabitými přirozenými poruchami vedoucí k poklesu jejich koncentrace. Růst pohyblivosti je formálně v rozporu s jakoukoliv tvorbou bodových defektů. Naznačuje to na přítomnost „ozdravného“ procesu vedoucího ke zvětšení střední volné dráhy – rozptylových časů. Z toho plyne, že snížení koncentrace elektronů je v souladu se snížením koncentrace defektů. Předpokládáme významný pokles např. koncentrace V_{Se} , který může vést nejen k růstu pohyblivosti, ale také k posunu rozptylového mechanismu směrem k rozptylu na akustických fononech. Dochází tedy k „čištění“ struktury, jak je detailně diskutováno níže.

3.5 Seebeckův koeficient



Obrázek 25: Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě pro vzorky $Bi_{(2-x)}Fe_xSe_3$.

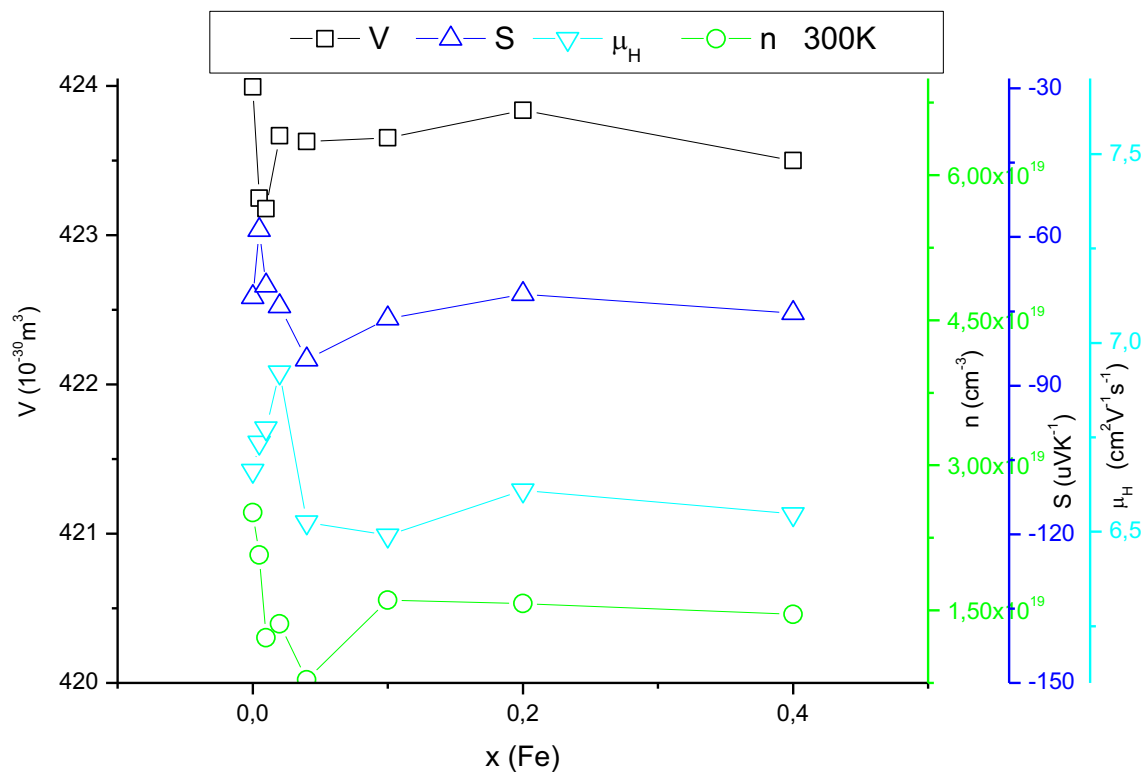


Obrázek 26: Závislost Seebeckova koeficientu na obsahu železa pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$.

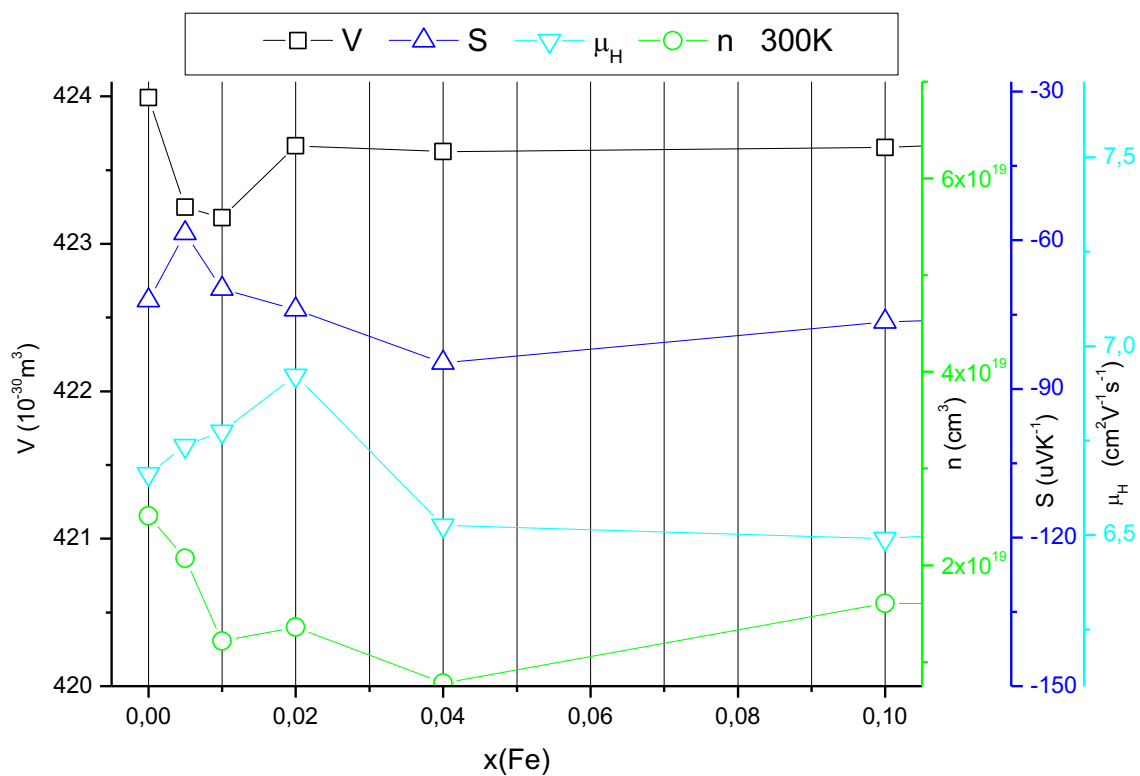
Po měření Hallova koeficientu a vodivosti, byla na vzorcích změřena teplotní závislost Seebeckova koeficientu (Obrázek 25). Záporné znaménko S potvrzuje závěr z měření R_H , že dominantními nositeli náboje jsou volné elektrony. Všechny závislosti vykazují stejný průběh, absolutní hodnota Seebeckova koeficientu s teplotou roste. Pokud jde o závislost S na obsahu Fe, tak na Obrázek 26: Závislost Seebeckova koeficientu na obsahu železa pro vzorky $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$. vidíme, že nejdříve dojde k poklesu absolutní hodnoty S pro vzorek s obsahem $x(\text{Fe}) = 0,005$, což je v souladu s jeho vyšší koncentrací nositelů, a naopak pro vzorek s $\text{Fe} = 0,04$ absolutní hodnota S vzroste v souladu s poklesem koncentrace n . Odchytky ostatních vzorků od sebe jsou téměř nevýznamné.

3.6 Porovnání vybraných parametrů v závislosti na obsahu Fe – diskuze interakce Fe s Bi_2Se_3 hostitelskou strukturou

Graficky byly vyneseny závislosti V , S , μ_H a n pro teploty 100, 200, 300 a 400 K. Vzhledem k tomu, že trendy závislostí všech uvedených parametrů byly pro uvedené teploty srovnatelné, je pro názornost vybrána pouze jedna a to při 300 K (Obrázek 27, Obrázek 28)

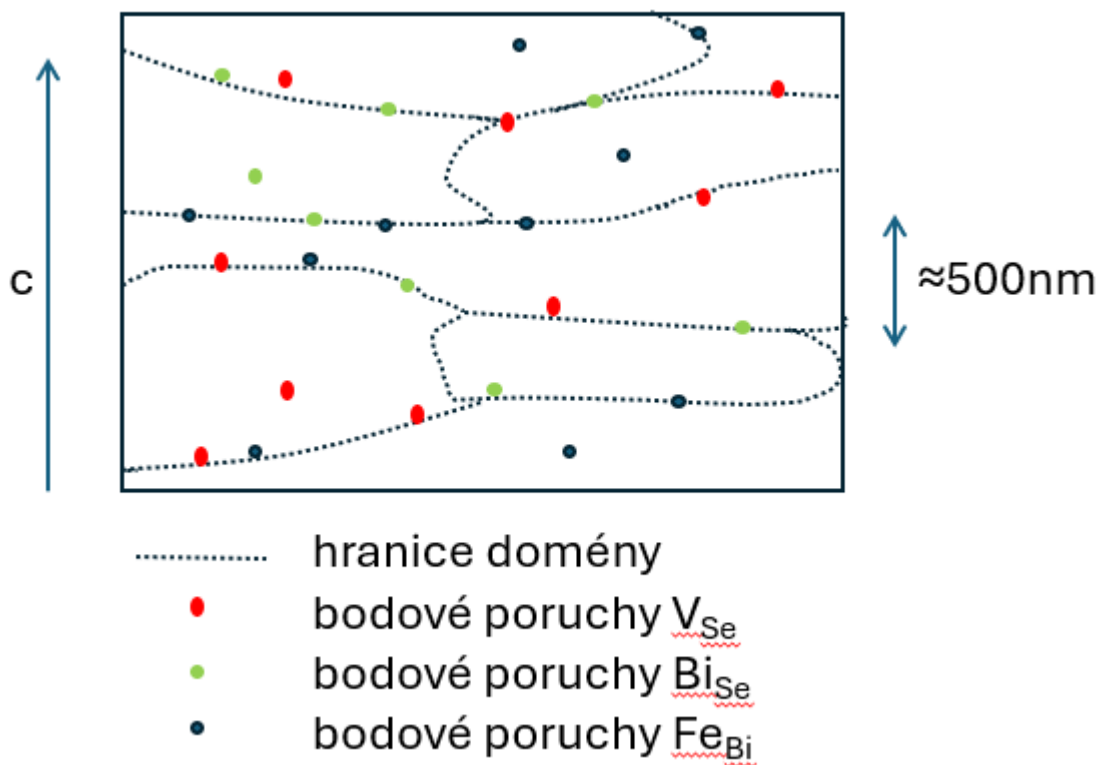


Obrázek 27: Závislosti V , S , μ_H a n při teplotě 300 K pro vzorky $Bi_{(2-x)}Fe_xSe_3$.



Obrázek 28: Detail závislosti V , S , μ_H a n při teplotě 300 K pro vzorky $Bi_{(2-x)}Fe_xSe_3$.

Nyní máme dostatek informací k detailnější diskuzi interakce Fe s hostitelskou strukturou. Výchozím bodem je fakt, že Bi_2Se_3 je n-typ polovodiče s vysokou koncentrací přirozených poruch, které generují volné nositele náboje. Na Obrázek 28 vidíme, že rostoucím obsahem Fe v Bi_2Se_3 , koncentrace nositelů zpočátku klesá a jejich pohyblivost roste. Výskyt nositelů s vysokou pohyblivostí je spojen s nízkou koncentrací defektů. To je však v rozporu s procesem dopování, který by měl koncentraci defektů zvýšit. Musíme tedy hledat mechanismus, který vysvětlí vzrůst pohyblivosti elektronů i v tomto případě. Jak bylo již zmíněno dříve, je možné, že pro $x \leq 0.02$ je pokles koncentrace nativních defektů větší než vrůst koncentrace defektů spojených se vstupem Fe. Dalším vysvětlením by byla segregace defektů v doménových stěnách - Obrázek 29. [30]



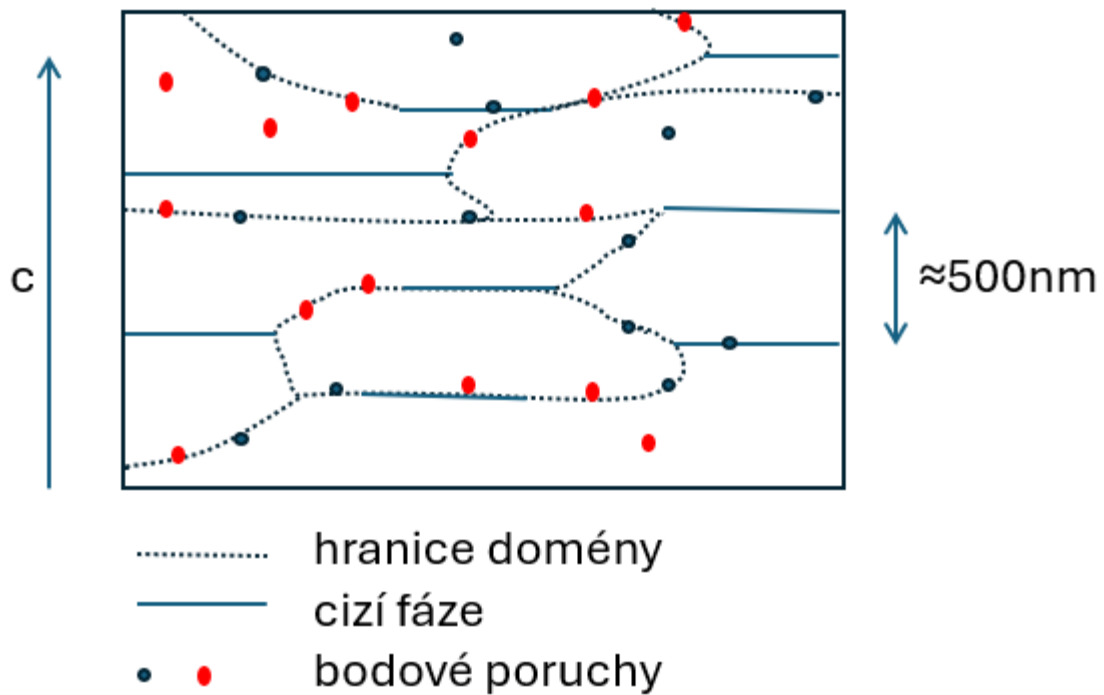
Obrázek 29: Schéma změn v doménové struktuře nízkodopovaného vzorku.

Pravděpodobně se při nízkých koncentracích dopantu tvoří defekty Fe_{Bi} , které kumulují na energeticky nejvýhodnějším místě, což jsou doménové stěny. Je velmi pravděpodobné, že i nativní defekty je následují za tvorby komplexních defektů (selenové vakance a poruchy Bi_{Se}). [34] Stěny domén tak mohou být bohaté na defekty, zatímco jejich jádra zůstávají z velké části s nižší koncentrací defektů. V tomto případě je struktura celého krystalu stejná (doména i její stěna má stále stejnou strukturu). Pokud bychom měli menší množství domén, zajistí nám to

vyšší průměrnou mobilitu elektronů v krystalu. Můžeme uvažovat, že se jedná o zárodky tzv. modulačního dopingu. Modulační doping v polovodičích je zajímavý díky schopnosti poskytovat přiměřenou koncentraci volných nositelů náboje, aniž by byla ovlivněna jejich pohyblivost, která bývá klasickým dopováním výrazně snížena. Jedná se o struktury, o kterých lze uvažovat, že mají oddělenou "dopिंगovou část" a "vodivou část". Takový doping je velice pravděpodobný v heterogenních systémech. [35]

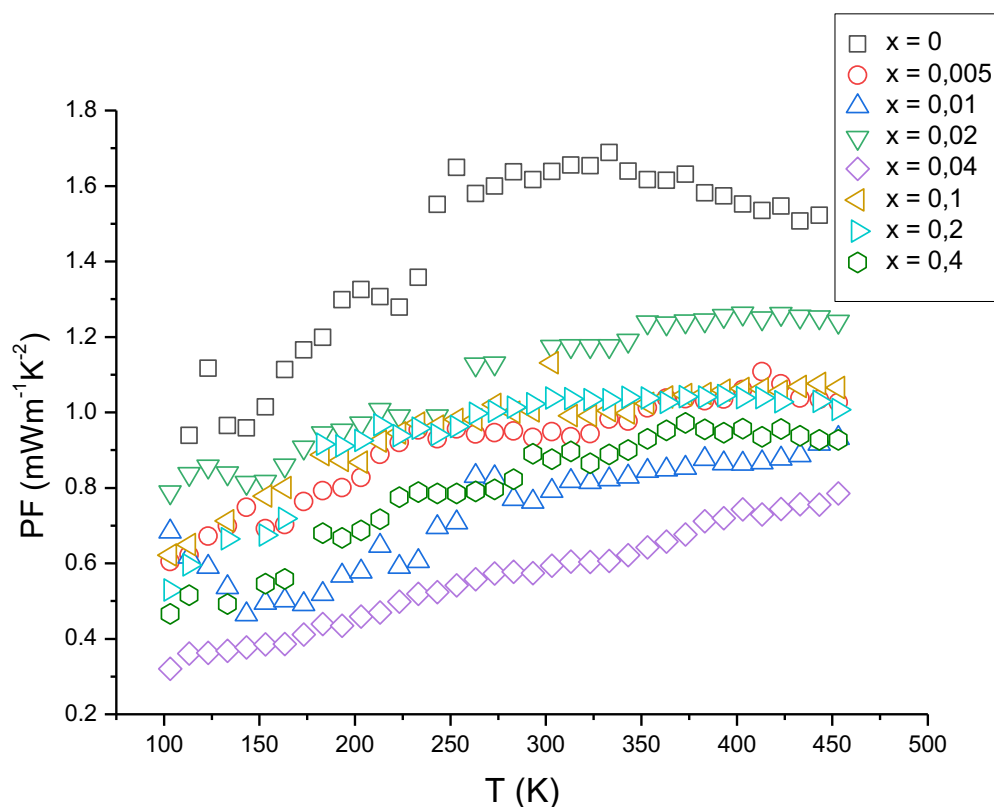
V oblasti vyšších obsahů Fe v Bi_2Se_3 , mohou vznikat intersticiální poruchy Fe_i . Atomy Fe ve vrstvách a ve vdW mezerách jsou ionizovány, což má za následek generaci volných elektronů – experimentálně byl v této oblasti pozorován vzrůst koncentrace nositelů pro $x = 0,1$ na hodnotou přibližně $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pokles pohyblivosti tuto myšlenku potvrzuje, obvykle klesá se zvyšující se koncentrací nositelů. Rtg difrakce také potvrdila nárůst mřížkových parametrů pro vyšší koncentrace Fe.

Vzhledem k tomu, že ve vzorcích s $x \geq 0,1$ byly rtg difrakcí nalezeny píky neznámé cizí fáze, je jisté, že se jedná o heterogenní systém. Diskuze transportních vlastností je v tomto případě obtížná. My předpokládáme, že při určité koncentraci Fe v doménových stěnách se začne tvořit zárodek cizí fáze (např. FeSe , FeSe_2). Tato představa je znázorněna na Obrázek 30. To povede k opětovnému nárůstu poruch V_{Se} v důsledku posunu stechiometrie, a tedy i koncentrace nositelů. Přítomnost cizí fáze s jinou strukturou a jinými vlastnostmi, zvyšuje celkový odpor a snižuje Hallovu mobilitu, což je v souladu s naměřenými hodnotami. [30][36]



Obrázek 30: Schéma změn v doménové struktuře pro vzorky dopované větším množstvím Fe.

3.7 Výkonový faktor



Obrázek 31: Závislost výkonového faktoru na teplotě pro vzorky $Bi_{(2-x)}Fe_xSe_3$.

Protože Bi_2Se_3 je původní termoelektrický materiál, je třeba posoudit jeho TE vlastnosti. Z naměřených dat, byl vypočítán výkonový faktor (PF). Na Obrázek 31 je vynesena jeho teplotní závislost. Jeho hodnota pro dopované vzorky je nižší než pro čistý vzorek v celém rozsahu teplot, nicméně u všech vzorků vidíme posun maxima k vyšším hodnotám teplot. Nejvyšší hodnoty PF z dopovaných vzorků dosahuje vzorek $x(Fe) = 0,02$ kolem teploty 400 K a to hodnoty $1,3 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$.

4 Závěr

Tato práce se zabývá studiem transportních a strukturních vlastností monokrystalického selenidu bismutitého v závislosti na různé míře dopování železem s cílem podrobně analyzovat naměřené transportní parametry a posoudit možné mechanismy vstupu železa do hostitelské struktury.

V rámci práce bylo syntetizováno 8 vzorků složení $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{Se}_3$, z nichž 7 bylo dopovaných, na všech vzorcích byla provedena měření rentgenové difrakce a teplotních závislostí měrné elektrické vodivosti, Hallova koeficientu a Seebeckova koeficientu v rozmezí 80-450 K.

Z naměřených dat bylo navrženo, že pro nízké koncentrace Fe jako dopantu $x < 0,02$ dochází k substituci atomů bismutu železem za vzniku defektů Fe_{Bi} , tyto defekty se zřejmě seskupují i s přirozenými poruchami struktury Bi_2Se_3 za vzniku komplexních defektů v doménových stěnách materiálu, zatímco koncentrace defektů uvnitř domén klesá. Toto tvrzení podporuje snížená koncentrace volných nositelů proudu, zvýšení hodnoty Hallovy pohyblivosti i rentgenostrukturní analýza.

Pro vzorky s vyšší koncentrací železa předpokládáme jeho vstup i do intersticiálních poloh. Jak ve vrstvách, tak vdW mezerách hostitelské struktury jsou poruchy Fe_i ionozovány. To je v souladu s vyšší koncentrací volných nositelů náboje, se snížením Hallovy pohyblivosti a nárůstem mřížkových parametrů pro vyšší koncentrace Fe.

U vzorků $x \geq 0,1$ předpokládáme vznik heterogenního systému s cizí fází (např. FeSe_x) lokalizované v doménových stěn. Toto má za následek odčerpávání selenu ze struktury, vznik nových selenových vakancí a s tím související navýšení koncentrace volných nositelů náboje.

Rentgenostrukturní analýza vykazuje pro tyto vzorky píky neznáme cizí fáze, což je v souladu s předloženým mechanismem. Pro vzorek $x = 0,4$ došlo k okem viditelné separaci cizí fáze, což pravděpodobně výrazně ovlivnilo stechiometrii tohoto vzorku a zkreslilo naměřené výsledky.

Z transportních vlastností byl vypočítán termoelektrický výkonový faktor, který je pro všechny dopované vzorky v měřeném rozsahu teplot nižší než pro nedopovaný Bi_2Se_3 . Nicméně byl zaznamenám posun maxima PF k vyšším teplotám.

5 Reference

- [1] CHIKINA, I, C GOUPIL, S G SHARAPOV a A A VARLAMOV. Thermoelectricity: from the iron arc of Alessandro Volta to radioisotope thermoelectric generators. *Physics Education* [online]. 2023, 2023-12-05, **59**(1) [cit. 2024-12-13]. ISSN 0031-9120. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6552/ad0a06
- [2] BERETTA, Davide, Neophytos NEOPHYTOU, James M. HODGES, et al. Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2019, **138** [cit. 2024-12-11]. ISSN 0927796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mser.2018.09.001
- [3] SINGHA, Pintu, Subarna DAS, Nabakumar RANA, Suchandra MUKHERJEE, Souvik CHATTERJEE, Sudipta BANDYOPADHYAY a Aritra BANERJEE. Investigation of thermoelectric and magnetotransport properties of single crystalline Bi₂Se₃ topological insulator. *Journal of Applied Physics* [online]. 2024, 2024-01-14, **135**(2) [cit. 2025-02-27]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/5.0168564
- [4] ROWE, David Michael, ed. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. 2006. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-8493-2264-2.
- [5] KITTEL, Charles. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2005. ISBN 047141526X.
- [6] NOLAS, George S., Jeffrey SHARP a H. J. GOLDSMID. *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*. Berlin: Springer, c2001. Springer series in materials science. ISBN 3-540-41245-X.
- [7] SHI, Xiao-Lei, Jin ZOU a Zhi-Gang CHEN. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices. *Chemical Reviews* [online]. 2020, 2020-08-12, **120**(15), 7399-7515 [cit. 2024-12-19]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.0c00026
- [8] SEEBECK, T. J. Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. *Annalen der Physik* [online]. 1826, **82**(3), 253-286 [cit. 2024-12-13]. ISSN 0003-3804. Dostupné z: doi:10.1002/andp.18260820302
- [9] PASTORINO, G. *ALESSANDRO VOLTA AND HIS ROLE IN THERMOELECTRICITY*. 4. ISSN 1607-8829.
- [10] ČERMÁK ŠRAITROVÁ, Kateřina. *Nativní defekty a dopování SnSe*. Pardubice, 2021. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [11] *Online Dictionary of Crystallography* [online]. 2021 [cit. 2025-01-27]. Dostupné z: <https://dictionary.iucr.org/Crystal>
- [12] ANGHEL, V.D. The fourteen Bravais lattices in three dimensions. In: *Research Gate* [online]. [cit. 2025-03-31]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/The-fourteen-Bravais-lattices-in-three-dimensions-Source-DVAnghel-Bravais-lattice_fig1_349185906/actions#reference
- [13] BEISER, Arthur, ČADA, Josef, ed. *Úvod do moderní fyziky*. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [14] SHARMA, M.P. a Parijat THAKUR. *Structural analysis by X-ray Diffraction* [online]. 4 [cit. 2025-03-04]. Dostupné z: doi:2348-5736
- [15] *Mindat* [online]. 2025 [cit. 2025-01-30]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-1761.html>

- [16] PTOK, Andrzej, Konrad Jerzy KAPCIA a Anna CIECHAN. Electronic properties of Bi_2Se_3 doped by 3d transition metal (Mn, Fe, Co, or Ni) ions. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2020, 2020-11-06, **33**(6) [cit. 2025-01-30]. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/1361-648X/abba6a
- [17] HOR, Y. S., A. RICARDELLA, P. ROUSHAN, et al. P -type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Physical Review B* [online]. 2009, **79**(19) [cit. 2025-03-01]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.79.195208
- [18] ČERMÁK, Patrik. *Vliv přechodných kovů na transportní a magnetické vlastnosti Bi_2Se_3* . Pardubice, 2019. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [19] KONG, Desheng, Judy J. CHA, Keji LAI, et al. Rapid Surface Oxidation as a Source of Surface Degradation Factor for Bi_2Se_3 . *ACS Nano* [online]. 2011, 2011-06-28, **5**(6), 4698-4703 [cit. 2025-03-13]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn200556h
- [20] OKAMOTO, H. The Bi-Se (Bismuth-Selenium) System. *Journal of Phase Equilibria* [online]. 1994, **15**(2), 195-201 [cit. 2025-03-13]. ISSN 1054-9714. Dostupné z: doi:10.1007/BF02646366
- [21] ZHAO, Jinggeng, Haozhe LIU, Lars EHM, Dawei DONG, Zhiqiang CHEN a Genda GU. High-pressure phase transitions, amorphization, and crystallization behaviors in Bi_2Se_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2013, 2013-03-27, **25**(12) [cit. 2025-03-13]. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/25/12/125602
- [22] SUN, Guolong, Xiaoying QIN, Di LI, et al. Enhanced thermoelectric performance of n-type Bi_2Se_3 doped with Cu. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **639**, 9-14 [cit. 2025-03-03]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.03.124
- [23] VIJAY, V., S. HARISH, J. ARCHANA a M. NAVANEETHAN. Ultra-high power factor of p-type Bi_2Se_3 for room-temperature thermoelectric applications. *Chemical Communications* [online]. 2023, 2023-06-27, **59**(52), 8119-8122 [cit. 2025-03-31]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/D3CC01072D
- [24] CERMAK, P., P. KNOTEK, P. RULEOVA, et al. High power factor and mobility of single crystals of Bi_2Se_3 induced by Mo doping. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2019, **277**, 819-827 [cit. 2025-03-03]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2019.07.045
- [25] CERMAK, P., P. RULEOVA, V. HOLY, J. PROKLESKA, V. KUCEK, K. PALKA, L. BENES a C. DRASAR. Thermoelectric and magnetic properties of Cr-doped single crystal Bi_2Se_3 – Search for energy filtering. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2018, **258**, 768-775 [cit. 2025-03-03]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2017.12.009
- [26] NAVRÁTIL, J., T. PLECHÁČEK, J. HORÁK, S. KARAMAZOV, P. LOŠT'ÁK, J.S. DYCK, W. CHEN a C. UHER. Transport Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ Single Crystals. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2001, **160**(2), 474-481 [cit. 2025-04-28]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1006/jssc.2001.9323
- [27] RULEOVÁ, Pavlína. *PŘÍPRAVA A TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI VRSTEVNATÝCH POLOVODIČŮ PRO TERMOELEKTRICKÉ APLIKACE*. Pardubice, 2013. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [28] HOR, Y.S., J.G. CHECKELSKY, D. QU, N.P. ONG a R.J. CAVA. Superconductivity and non-metallicity induced by doping the topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 .

- Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2011, **72**(5), 572-576 [cit. 2025-03-14]. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpcs.2010.10.027
- [29] YONEZAWA, Shingo. Nematic Superconductivity in Doped Bi_2Se_3 Topological Superconductors. *Condensed Matter* [online]. 2019, **4**(1) [cit. 2025-03-14]. ISSN 2410-3896. Dostupné z: doi:10.3390/condmat4010002
- [30] ZICH, Jan, Martin MÍŠEK, Václav HOLÝ, et al. $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ superconductivity, dimensional transport, and high electron mobility are associated with the natural nanostructure of Bi_2Se_3 single crystals. *Physical Review Journals*. 2023, 13.
- [31] LIU, Weishu, Kevin C. LUKAS, Kenneth MCENANEY, Sangyeop LEE, Qian ZHANG, Cyril P. OPEIL, Gang CHEN a Zhifeng REN. Studies on the Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 system for mid-temperature thermoelectric energy conversion. *Energy Environ. Sci* [online]. 2013, **6**(2), 552-560 [cit. 2025-03-31]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C2EE23549H
- [32] SHARMA, Shailja a C. S. YADAV. *Electronic transport properties of Fe intercalated Bi_2Se_3 compound: $\text{Fe}_{0.10}\text{Bi}_2\text{Se}_3$* [online]. In: . 2018, 040006- [cit. 2025-04-26]. Dostupné z: doi:10.1063/1.5050746
- [33] DRASAR, C., P. LOSTAK a C. UHER. Doping and Defect Structure of Tetradymite-Type Crystals. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2010, **39**(9), 2162-2164 [cit. 2025-04-27]. ISSN 0361-5235. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-009-0986-x
- [34] ČERMÁK ŠRAITROVÁ, K., J. ČÍŽEK, V. HOLÝ, et al. *As-doped SnSe single crystals: Ambivalent doping and interaction with intrinsic defects*. Pardubice, 2021. Článek. Univerzita Pardubice.
- [35] SOJKA, Antonín, Petr JANÍČEK, Jan ZICH, et al. Extraneous doping and its necessary preconditions. *Computational Materials Science* [online]. 2024, **243** [cit. 2025-04-27]. ISSN 09270256. Dostupné z: doi:10.1016/j.commatsci.2024.113138
- [36] BANNIKOV, M. I., Yu. G. SELIVANOV, V. P. MARTOVITSKII, V. A. PRUDKOGLYAD a A. Yu. KUNTSEVICH. Doping with FeSe greatly enhances mobility in topological insulator Bi_2Se_3 single crystals. *Journal of Applied Physics* [online]. 2025, 2025-01-21, **137**(3) [cit. 2025-04-27]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/5.0238440