

KRYSTALY TETRADYMITOVÉHO TYPU S VÝRAZNÝMI TERMOELEKTRICKÝMI VLASTNOSTMI

JAROMÍR HORÁK^a a PETR LOŠŤÁK^b

^a*Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, Pelléova 24, 160 00 Praha,* ^b*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice*

Došlo dne 22.IX. 1997

Obsah

1. Úvod
2. Struktura krystalů $A_2^V B_3^{VI}$
3. Charakter chemické vazby v krystalech $A_2^V B_3^{VI}$
4. Nestechiometrie a poruchy v krystalech $A_2^V B_3^{VI}$
5. Příměsi a poruchy v krystalech tetradymitového typu
6. Závěr

1. Úvod

Již řadu let je v popředí zájmu chemie a fyziky pevných látek studium skupiny polovodičů s malou šířkou zakázaného pásu. Tato pozornost je vyvolána nejen řadou zajímavých teoretických problémů, zejména však jejich praktickou aplikací.

Významnou skupinu úzkopásových polovodičů, nacházejících uplatnění v oblasti termoelektrických aplikací, tvoří vrstevnaté krystaly $A_2^V B_3^{VI}$ (kde $A = \text{Bi, Sb}$ a $B = \text{Se, Te}$) se strukturou tetradymitu. Vzhledem k výraznému Seebeckovu a Peltierovu efektu jsou tyto sloučeniny, resp. jejich tuhé roztoky, v současné době používány ke konstrukci chladících elementů a termogenerátorů, pracujících v oblasti teplot blízkých 300 K (cit.¹).

Seebeckovým efektem se rozumí vznik elektromotorického napětí v obvodu složeném ze dvou různých materiálů (dvou kovů, dvou polovodičů, kovu a polovodiče), jejichž spoje se nacházejí při různých teplotách. Peltierův efekt se projevuje oteplováním nebo ochlazováním kontaktu dvou látek (v důsledku uvolňování nebo pohlcování tepla), kterým protéká elektrický proud,

Seebeckův jev patří mezi nejstarší známé jevy v pevných látkách. Již v roce 1823 T. J. Seebeck pozoroval, že v obvodu, vytvořeném z různých vodičů, vzniká napětí, když konce vodičů mají různé teploty. Tento jev připisoval vzniku elementárního magnetismu. Ve skutečnosti se však jedná o vznik termoelektrického napětí, tvořeného dvěma složkami a sice složkou vznikající na kontaktech a složkou vznikající v objemu materiálu. Kontaktní složka se tvoří v důsledku kontaktního potenciálního rozdílu na styku uvažovaných dvou vodičů, je jedinou příčinou vzniku termoelektrického napětí v kovech. Objemový Seebeckův efekt vzniká v důsledku difuze nositelů náboje a je hlavním zdrojem termoelektrického napětí v polovodičích. V teplejší oblasti se vytváří vyšší koncentrace volných nositelů náboje, které pak difundují z teplejšího místa na chladnější. Jsou-li nositeli náboje elektrony, chladnější kontakt se nabíjí záporně, teplejší kladně, v případě děr je tomu naopak. Polarita termoelektrického napětí může proto sloužit k určení typu elektrické vodivosti polovodiče. Seebeckův efekt se v praxi používá k měření teploty (termočlánky) a na přímou přeměnu tepelné energie v elektrickou (termogenerátory).

Peltierův jev je založen na skutečnosti, že v každé z dvojice látek, vytvářejících kontakt, mají nositelé proudu různé hodnoty střední energie. Při průchodu proudu kontaktem procházejí elektrony (díry) z prostředí s menší střední energií do prostředí s větší střední energií (nebo naopak) a proto jsou nuceny buď odevzdat svou nadbytečnou energii ve formě tepla atomům, tvořících strukturu krystalu (oblast kontaktu se zahřívá), nebo to, co jim schází, si doplnit na úkor tepelné energie látky (oblast kontaktu se ochlazuje). Tento jev je podobný případu, když např. běžec vběhne do pomalu se pohybujícího zástupu, případně když lavina strhne pomalu se pohybující předmět. Peltierův jev je využíván při konstrukci ohřívacích, zejména však chladících, elementů:

- v elektronice pro chlazení řady součástek, které vykazují při provozu za vyšších teplot sníženou životnost, nebo snížení výkonu (chlazení laserových diod, detektorů záření, stabilizace teploty krystalů ve vysoko-frekvenčních generátorech),
- v laboratorní a měřicí technice (termostaty, klimatické komory, chladicí desky),

- v lékařské technice (chladiče pro mikrotomy, neurochirurgické chladičské desky, chladiče nádob pro transport krevní plazmy a sér, kryoskalpely),
- ve spotřebním sektoru (chladičské boxy pro malé objemy, chladičky pro autocamping, chladič zásuvky domácích barů, zařízení pro výrobu ledových kostek).

Nemalý ekonomický dopad má využití termoelektrických generátorů na katodickou ochranu potrubí plynovodů, ropovodů apod. v oblastech bez jiného zdroje elektrické energie, bez termogenerátorů si nemůžeme představit funkci řady zařízení vesmírného výzkumu (např. vesmírné sondy Voyager, vysílající obrázky prstenců Saturnu, byly opatřeny termoelektrickým zdrojem proudu).

Pro účely technických aplikací je nezbytné reprodukovatelným způsobem připravovat krystaly p- nebo n-typu; je třeba nalézt optimální hodnoty elektrické vodivosti σ , Seebeckova koeficientu α a tepelné vodivosti λ . Tyto veličiny určují parametr Z , označovaný jako koeficient termoelektrické účinnosti, který je vyjádřen vztahem $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$. Parametr Z je kritériem vhodnosti použití materiálu pro aplikace v oblasti termoelektřiny.

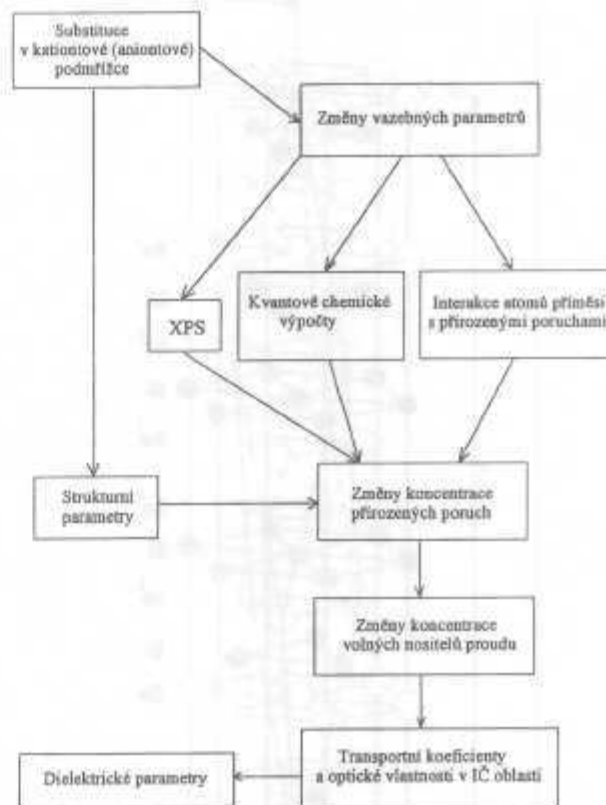
Veličiny α , σ , λ jsou závislé na řadě parametrů daných krystalovou a elektronovou strukturou polovodičového krystalu; z teoretického hlediska zasahuje problém určení veličiny Z do oblasti fyziky pevné fáze. Uvěďme jen stručně zjednodušený výsledek úvah, opírající se o fyzikální představy: koeficient termoelektrické účinnosti je tenzor s komponentami $Z_{\perp}$ a $Z_{\parallel}$, kde $Z_{\perp}$ je komponenta ve směru kolmém a $Z_{\parallel}$ ve směru rovnoběžném k trigonální ose krystalu c . Poznamenáváme, že pouze $Z_{\perp}$ má technický význam. Z teorie transporních a termoelektrických jevů vyplývá, že hodnota $Z_{\perp}$ krystalu se strukturou tetradymitu závisí na řadě veličin jako je pohyblivost, efektivní hmotnost a relaxační čas volných nositelů proudu pro směr kolmý k ose c , tepelná mřížková vodivost pro uvažovaný směr, hustotní efektivní hmotnost volných nositelů proudu, dále úroveň Fermiho meze (příslušející volným nositelům proudu). Hodnoty těchto veličin jsou do jisté míry závislé na povaze a koncentraci vestavěných příměsí do krystalu. Proto je cílem výzkumu těchto materiálů vyšetřit, které příměsi je třeba zavést do krystalu, v jaké koncentraci a jakým technologickým pochodem je třeba provést zabudování cizích atomů do krystalové struktury, abychom získali materiály požadovaných vlastností. Proto je směr výzkumu vrstevnatých krystalů tetradymitového typu orientován na hlubší poznání vztahů mezi povahou a koncentrací bodových poruch a korespondujícími fyzikálními vlastnostmi. Sledované relace mezi poruchami krystalové struktury a vlast-

nostmi vrstevnatého krystalu můžeme znázornit schématem uvedeným v obr. 1. Osvětlení naznačených vztahů skýtá nejenom výpověď o vhodnosti materiálů pro termoelektrické aplikace, ale vyjadřuje také příčinné souvislosti mezi změnou struktury, vyvolanou zabudováním atomů příměsí, a odpovídajícími fyzikálními vlastnostmi.

Cílem předkládaného sdělení je seznámit chemickou veřejnost s výše naznačeným směrem výzkumu krystalů tetradymitového typu. Uvádíme proto základní vlastnosti, charakterizující tyto krystaly a na celé řadě příkladů ilustrujeme vztahy mezi fyzikálními vlastnostmi a poruchovými stavy v krystalových strukturách těchto materiálů.

2. Struktura krystalů $A_2^V B_3^{VI}$

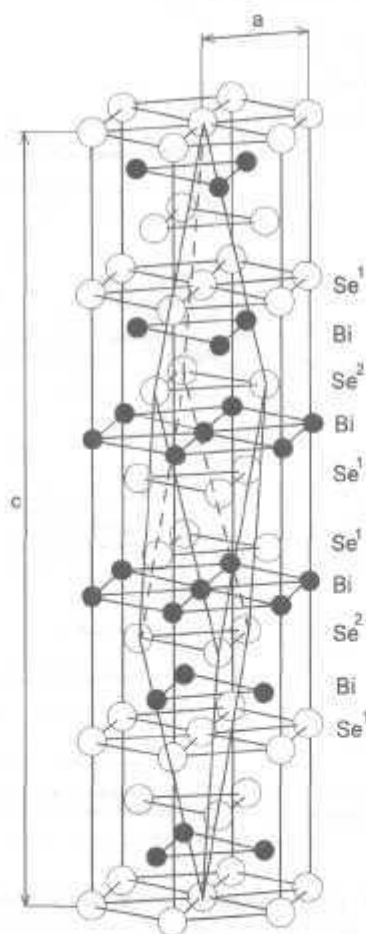
Sloučeniny Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 a Sb_2Te_3 patří do skupiny látek s rhomboedrickou krystalovou mřížkou typu tetradymitu (prostorová grupa D_{3d}^5)^{2,3}.



Obr. 1. Vztahy mezi strukturou, povahou a koncentrací bodových poruch, koncentrací volných nositelů proudu a odpovídajícími transportními koeficienty a optickými vlastnostmi v IČ oblasti v tetradymitových krystalech

Tabulka I
Mřížkové parametry krystalů s tetradymitovou strukturou

Sloučenina	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Sb_2TeSe_2	4,115	29,450
$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$	4,188	29,937
Sb_2Te_3	4,264	30,458
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	4,316	30,01
Bi_2Se_3	4,143	28,636
Bi_2TeSe_2	4,218	29,240
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	4,298	29,774
Bi_2Te_3	4,386	30,497
$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$	3,276	25,62
$(\text{Ta}_2\text{V})\text{C}_2$	3,045	21,81
Hf_3N_2	3,206	23,26



Obr. 2. Elementární buňka krystalové struktury Bi_2Se_3

Rhomboedrickou mřížku tetradymitu lze popsat jako hexagonální strukturu, jejíž vrstvy, orientované kolmo k trigonální krystalografické ose, jsou tvořeny pěti atomovými rovinami obsazenými střídavě atomy A a B podle následujícího schématu



kde A je Bi nebo Sb a B je Se nebo Te. Každý atom B^2 je oktaedricky obklopen šesti atomy A. Každý atom A je také obklopen šesti atomy a to třemi B^1 na jedné straně a třemi B^2 na straně druhé. Atomy B^1 jsou taktéž v oktaedrické koordinaci a to třemi atomy A a třemi atomy B^1 . Výstavba krystalové struktury je ilustrována na příkladu Bi_2Se_3 (obr. 2).

Parametry krystalových mřížek sloučenin $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ se strukturou tetradymitu jsou uvedeny v tabulce I.

3. Charakter chemické vazby v krystalech $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$

Přes značnou pozornost, která byla otázkám vazebných poměrů v tetradymitové krystalové mřížce sloučenin $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ věnována^{4,9}, není dosud na charakter chemické vazby v krystalech tetradymitového typu zcela jednotný názor. Pro ilustraci uvádíme v tomto odstavci některé z publikovaných představ o vazbě v krystalech Bi_2Te_3 .

Drabble a Goodman⁶ předpokládají, že elektronová hustota mezi $\text{Te}^1 \dots \text{Te}^1$ je blízká nule a vazba mezi vrstvami je realizována van der Waalsovými silami. Skutečnost, že meziatomová vzdálenost $\text{Bi}-\text{Te}^1$ je ve srovnání s vazbou $\text{Bi}-\text{Te}^2$ kratší, vysvětlují částečnou iontovostí vazby mezi atomy Bi a Te^1 . Atomy Te^2 a Bi vytvářejí hybridizované orbitály sp^3d^2 ; předpokládá se při tom excitace jednoho 5s- a 5p-elektronu Te^2 a jednoho 6s-elektronu Bi do příslušných prázdných d-orbitalů [$\text{Te}^2(5s^25p^4) \rightarrow \text{Te}^2(5s^15p^35d^2)$; $\text{Bi}(6s^26p^3) \rightarrow \text{Bi}(6s^16p^36d^1)$]. Atomy Te^1 jsou vázány s bismutem 5p-elektrony, přičemž elektronový pár z p-orbitálu Te^1 vytváří s prázdným d-orbitalem Bi donor-akceptorovou vazbu - jeden elektron zůstává na Te^1 a druhý elektron se lokalizuje na atomu Bi, atom bismutu při tom získává záporný náboj (Bi^-) a atom Te^1 náboj kladný (Te^{1+}). Vazba $\text{Bi}-\text{Te}^1$ má pak částečně iontový charakter a je proto kratší než vazba $\text{Bi}-\text{Te}^2$. Vzorec telluridu bismutitého lze na základě tohoto modelu formálně psát jako $\text{Te}_2^{1+}\text{Bi}_2^{\text{Te}^2}$.

Podle modelu, uvedeného Krebsem⁷, je vazba mezi atomy Bi a Te tvořena pouze elektrony p-orbitalů obou

prvků, které poutají atomy v krystalové struktuře σ -vazbami. Vzhledem k symetrii mřížky Bi_2Te_3 Krebs nevylučuje možnost vzniku dalších σ - a π -vazeb za účasti d-orbitalů, vytvářejících vazebný systém delokalizovaný po celé struktuře.

4. Nestechiometrie a poruchy v krystalech $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$

Charakteristickou vlastností sloučenin $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ je skutečnost, že jejich krystaly, připravené z taveniny stechiometrického složení, vykazují nadstechiometrii prvku V. skupiny^{10,14}. Nestechiometrie roste v řadě $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{Te}_3$ (cit.¹²). V téže posloupnosti se mění typ elektrické vodivosti¹⁵. Selenid bismutitý je polovodičem n-typu, Bi_2Te_3 je jak n-, tak p-typu v závislosti na obsahu nadstechiometrického Bi nebo Te, Sb_2Te_3 vykazuje vždy děrovou vodivost.

Způsob zabudování nadstechiometrických atomů do krystalové struktury $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ - tvorba bodových poruch - determinuje charakter a koncentraci volných nositelů proudu; vznikajícími bodovými poruchami jsou dány všechny fyzikální veličiny na koncentraci volných nositelů proudu závislé. Problematice bodových poruch v krystalech $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ byla proto věnována značná pozornost.

Analýza bodových poruch, vznikajících při vstupu nadstechiometrických atomů Bi, resp. Te, do krystalové struktury Bi_2Te_3 byla předložena Krögerem¹⁶. V této práci je formulována představa, že v krystalech Bi_2Te_3 v případě nadstechiometrie bismutu vznikají vstupem těchto atomů do podmřížky telluru antistrukturní poruchy typu Bi_{Te} nesoucí záporný náboj. V krystalech s přebytkem telluru autor předpokládá existenci antistrukturních poruch opačného typu, tj. atomů telluru uložených v podmřížce bismutu Te_{Bi} s kladným nábojem.

Také Miller a Che-Yu Li¹⁰ na základě porovnání experimentální a teoretické závislosti specifické hmotnosti na obsahu telluru v tuhých roztocích na bázi Bi_2Te_3 dospěli k závěru, že v Bi_2Te_3 p-typu elektrické vodivosti jsou převažujícími poruchami poruchy antistrukturní typu Bi_{Te} . Analýza uvedené závislosti v oblasti vzorků, vykazujících n-typ vodivosti, však nevedla k jednoznačnému závěru. Proto je doposud otázka převažujících poruch v krystalové struktuře n- Bi_2Te_3 stále otevřená.

Také v případě Bi_2Se_3 a Sb_2Te_3 není názor na povahu bodových poruch zdaleka tak jednoznačný jako u krystalů p- Bi_2Te_3 . V práci¹² autoři předpokládají, že nadstechio-

metrický Bi v Bi_2Se_3 zaujímá intersticiální polohy, kde je ionizován za uvolnění 3 elektronů na atom. Tím vysvětlují skutečnost, že krystaly Bi_2Se_3 , připravené z taveniny stechiometrického složení, vykazují vždy n-typ elektrické vodivosti. Tato představa je však v rozporu s výsledky měření specifické hmotnosti. V pracích^{17,18} bylo totiž ukázáno, že experimentálně stanovená specifická hmotnost krystalů Bi_2Se_3 je podstatně nižší, než vypočítaná ze strukturních dat. To ukazuje na možnost existence vakancí po selenu. V práci¹⁹ je přítomnost kladně nabitých vakancí po selenu v krystalové struktuře Bi_2Se_3 předpokládána. Skutečnost, že v řadách krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$, resp. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$, s rostoucím obsahem indiu, resp. antimonu, koncentrace volných elektronů N v oblasti malých hodnot x vzrůstá, zatímco v oblasti vyšších obsahů In, resp. Sb, hodnoty N klesají, vedla autory prací²⁰⁻²¹ k formulaci následujícího modelu bodových poruch ve struktuře Bi_2Se_3 : za převažující poruchy jsou, ve shodě s prací¹⁹, předpokládány kladně nabitě vakance v Se- -podmřížce. Kromě těchto poruch existují v krystalové struktuře Bi_2Se_3 s největší pravděpodobností také antistrukturní poruchy, tj. atomy Bi v polohách Se- -podmřížky, které nesou záporný náboj. Koncentrace volných nositelů proudu - volných elektronů - je pak dána rozdílem koncentrací obou typů opačně nabitých poruch.

Model bodových poruch krystalové struktury Sb_2Te_3 je předložen v práci²². Autoři na základě analýzy experimentálních dat (složení krystalu $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.948}$, koncentrace děr, stanovená analýzou odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu $p = 6,714 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, specifická hmotnost $d = 6,50 \text{ g.cm}^{-3}$, mřížkové parametry $a = 4,2643(5) \text{ Å}$, $c = 30,427(4) \text{ Å}$) dospěli k závěru, že vedle převažujících poruch, kterými jsou antistrukturní poruchy atomu antimonu na místech atomů telluru Sb_{Te} o koncentraci $[\text{Sb}_{\text{Te}}] = 1,206 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, je třeba uvažovat ještě přítomnost vakancí v podmřížce telluru $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ o koncentraci $[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] = 2,672 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

Zcela nový pohled na poruchy v krystalových struktuřích tetradymitového typu byl předložen v pracích²³⁻²⁴, opírajících se o výsledky mikroskopie s vysokým rozlišením. Analýza mikroskopických snímků vedla autory k závěru, že v důsledku nadstechiometrického obsahu prvku V skupiny jsou v krystalových strukturách $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ kromě pětirovinných vrstev typu $\dots \text{B}^1\text{AB}^2\text{AB}^1 \dots$ přítomny vrstvy sedmirovinné (seven-layer lamellae) $\dots \text{B}^1\text{AB}^2\text{AB}^2\text{AB}^1 \dots$, nebo dokonce vrstvy devítirovinné (nine-layer lamellae).

Tyto nové závěry vedly k představě²⁵, že v krystalech n- Bi_2Te_3 lze uvažovat existenci trojrovinných strukturních poruch (three-layer lamellae) typu $[\text{TeBiTe}]^{\bullet}$.

5. Příměsi a poruchy v krystalech tetradymitového typu

Z krystalové struktury tetradymitového typu (viz obr. 2) je zřejmé, že zabudování atomů libovolné příměsi může být realizováno následujícími způsoby:

- obsazením poloh v kationtové podmřížce,
- obsazením poloh v aniontové podmřížce,
- vstupem do intersticiálních poloh ve vrstvě,
- vstupem do van der Waalsových mezer,
- vytvořením složitějších poruch.

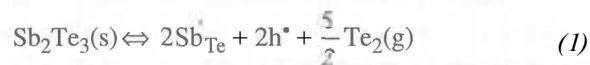
Uvedené možnosti vstupu příměsových atomů do tetradymitových struktur jsou schematicky znázorněny na obr. 3.

Řada experimentálních dat však ukazuje, že při zabudování atomů příměsi do krystalové struktury tetradymitového typu, musíme brát v úvahu možnost interakce vznikajících poruch, s přirozenými poruchami struktury výchozích „čistých“ sloučenin $A_2^V B_3^{VI}$. Jak bylo ukázáno v předcházejícím odstavci, přirozené poruchy jsou v těchto strukturách vytvářeny v důsledku *nestechiometrie*. Vznik poruch typu ad a) až ad e), včetně představ o možných interakcích s přirozenými poruchami, v tomto odstavci dokumentujeme na vybraných příkladech.

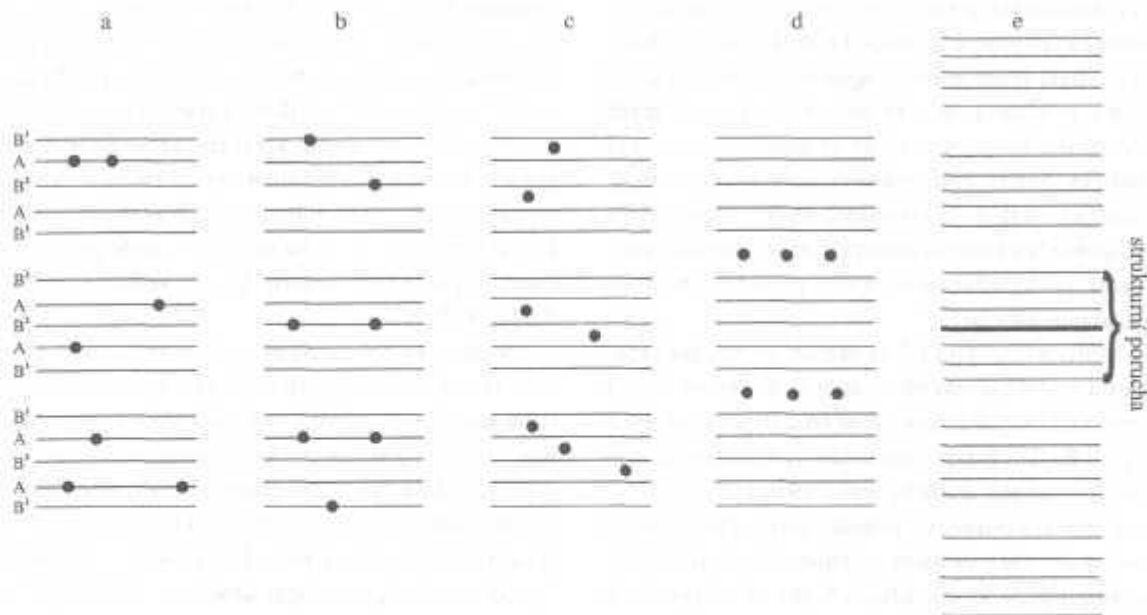
ad a) Vznik substitučních poruch v kationtové podmřížce

Tvorbu substitučních poruch v kationtové podmřížce krystalů tetradymitového typu dokumentujeme na příkladě vzniku směsných krystalů $Sb_{2-x}In_xTe_3$. Jak vyplývá z charakterizace těchto krystalů měřením transportních koeficientů²⁶ a optických vlastností v infračervené oblasti²⁷ vstup atomů india do krystalové struktury Sb_2Te_3 má za následek potlačení koncentrace děr. Tato skutečnost je v uvedených pracích kvalitativně vysvětlena následujícím modelem bodových poruch v krystalové struktuře.

Východiskem úvah je nestechiometrie krystalu Sb_2Te_3 , připraveného z taveniny stechiometrického složení, který vykazuje nadstechiometrický antimon (viz odstavec 4). V důsledku slabě polarizovaných vazeb mezi atomy Sb a Te vznikají uložení nadstechiometrických atomů Sb do tellurové podmřížky záporně nabitě antistrukturální poruchy (dále AS poruchy) Sb_{Te}^- , jejichž náboj je kompenzován děrami (tak je vysvětlen p-typ elektrické vodivosti). Rovnovážný stav mezi plynnou fází a krystalem, popisující vznik AS poruch, lze vyjádřit následující rovnicí



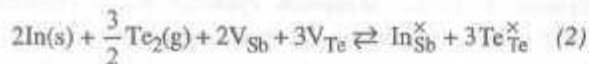
ATOMY PŘÍMĚSÍ V KRYSTALECH TETRADYMITOVÉHO TYPU



Obr. 3. Způsoby zabudování atomů příměsí do krystalů tetradymitového typu (• představuje atom příměsi): a) substituce atomů kationtové podmřížky, b) substituce atomů aniontové podmřížky, c) vznik intersticiálních poruch ve vrstvě, d) vstup atomů (iontů) do van der Waalsových mezer, e) tvorba složitějších poruch (dokumentováno vznikem strukturální poruchy tzv. seven-layer lamellae)

Posunutí této rovnováhy ve prospěch tvorby AS poruch, nebo naopak potlačení jejich koncentrace, může být vyvoláno zvýšením nebo snížením polarizace vazeb.

Atomy In, zavedené do krystalu Sb_2Te_3 , tvoří nenabitě substituční poruchy v antimonové podmřížce $\text{In}_{\text{Sb}}^\times$, jejichž vznik je možno formulovat takto:



Symbole V_{Sb} a V_{Te} představují vakance v antimonové, resp. tellurové podmřížce. Změnu v elektronové konfiguraci atomu In, který vytváří bodovou poruchu $\text{In}_{\text{Sb}}^\times$, lze symbolicky vyjádřit popisem $\text{In}/5s^25p^1/ \rightarrow \text{In}_{\text{Sb}}^\times/5s^05p^3/$.

Zabudováním atomů In do Sb-podmřížky vznikají tedy formálně nenabitě substituční poruchy $\text{In}_{\text{Sb}}^\times$. Vzhledem k nižší hodnotě elektronegativity atomu In oproti Sb lze však na této poruše očekávat částečný kladný náboj, $\text{In}_{\text{Sb}}^{\times(+\delta)}$. Ve vazbách $\text{In}_{\text{Sb}}^{\times(+\delta)}-\text{Te}^1$ dochází pak k posunu elektronové hustoty směrem k atomu Te^1 . Lze očekávat také posun elektronové hustoty směrem k atomu Te^2 . Tyto změny vazebných poměrů vedou ke zvýšení ionicity krystalu, větší podíl ionicity zmenšuje pravděpodobnost přechodu částice kladně polarizované do podmřížky negativně polarizovaných částic - způsobuje tedy pokles koncentrace AS poruch. To má za následek posun rovnováhy, vyjádřené rovnicí (7) doleva a tedy potlačení koncentrace děr.

Výše uvedený model je v práci²⁸ doplněn představou, že v krystalové struktuře výchozího Sb_2Te_3 jsou kromě převažujících AS poruch přítomny ještě vakance v tellurové podmřížce.

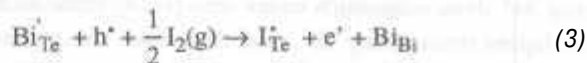
Stejným modelem bodových poruch je v práci²⁸ vysvětlen pokles koncentrace děr s rostoucím obsahem india v krystalech $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$. V tomto případě vstup atomů In do krystalu Bi_2Te_3 také snižuje koncentraci děr a při hodnotě $x = 0,1$ má za následek změnu typu elektrické vodivosti z p- na n-typ.

ad b) Vznik substitučních poruch v aniontové podmřížce

Jako příklad krystalů, vznikajících náhradou atomů aniontové podmřížky tetradymitové struktury, uvádíme krystaly $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Je známo, že vstup atomů selenu do krystalové struktury Sb_2Te_3 způsobuje potlačení koncentrace děr²⁹⁻³¹. Vzhledem k tomu, že při náhradě atomů Te atomy Se vznikají nenabitě poruchy $\text{Se}_{\text{Te}}^\times$, nelze uvedený efekt vysvětlit pouze touto náhradou. V práci³¹ je pozorované snížení koncentrace děr vysvětleno na základě

představy o interakci vznikajících poruch s přirozenými poruchami struktury Sb_2Te_3 . Je přitom akceptován obdobný názor jako v předcházejícím odstavci *ad a)*, že vestavění elektronegativnějšího prvku než je Te do tetradymitové struktury, v tomto případě za vzniku poruch $\text{Se}_{\text{Te}}^\times$, způsobuje zvýšení polarizace vazeb. Tento efekt má za následek zvýšení energie tvorby jak AS poruch tak vakancí v aniontové podmřížce, pravděpodobnost vzniku těchto přirozených poruch proto klesá. Výsledkem potlačení koncentrace přirozených poruch je pak snížení koncentrace děr. Podrobný popis tohoto modelu nalezne zájemce ve zmíněné práci³¹.

Jako další příklad substituční poruchy v aniontové podmřížce, na rozdíl od předcházejícího příkladu však poruchy nabitě, může být uvedeno vestavění atomů jodu do krystalové struktury Bi_2Te_3 . Příměs atomů jodu se běžně používá při přípravě krystalů Bi_2Te_3 n-typu elektrické vodivosti³². Potlačení koncentrace děr krystalu Bi_2Te_3 a změnu vodivosti na vodivost elektronovou lze podle³³ schematicky znázornit následující rovnicí



ve které symbol $\text{I}_{\text{Te}}^\cdot$ představuje kladně nabitou substituční poruchu atomu jodu v poloze atomu telluru. Uvažovaný model je podpořen v práci³⁴ měřením specifické hmotnosti krystalů Bi_2Te_3 s příměsí jodu. Vstup atomů jodu do struktury Bi_2Te_3 má totiž za následek měřitelné snížení specifické hmotnosti.

ad c) Vstup atomů příměsí do intersticiálních poloh ve vrstvách

Charakterizace krystalů Bi_2Se_3 s příměsí atomů gallia měřením odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu, Hallovy konstanty a elektrické vodivosti³⁵ ukázala, že vstup atomů Ga do krystalové struktury Bi_2Se_3 má za následek zvýšení koncentrace volných elektronů. Porovnání změny koncentrace elektronů a obsahu atomů Ga, zabudovaných v krystalu vedlo k závěru, že vestavění jednoho atomu gallia odpovídá zvýšení koncentrace přibližně o jeden elektron. Tento efekt autoři vysvětlují vstupem atomů gallia do intersticiálních poloh vrtev krystalové struktury, kde jsou ionizovány do prvního stupně



Autoři vyloučili vstup iontů Ga^+ do van der Waalso-

vých mezer z toho důvodu, že příměsové atomy gallia nevyvolaly změnu štěpitelnosti krystalů, že změny koncentrace obsahu gallia způsobily změny transportních vlastností, které odpovídaly změnám rezonanční frekvence plazmatu. Nebylo ani pozorováno výrazné snížení pohyblivosti volných nositelů proudu, které je očekáváno při obsazení poloh ve van der Waalsových mezerách krystalové struktury.

ad d) Vstup atomů příměsí do van der Waalsových mezer

Jednou z nových metod, kterou lze výrazně ovlivnit hodnoty transportních koeficientů a termoelektrických parametrů tetradymitových krystalů, je interkalace příměsí ve formě iontů do van der Waalsovy mezery chemickou nebo elektrochemickou cestou.

Ve van der Waalově mezeře krystalu tetradymitové struktury existují dva druhy poloh, vhodné pro uložení cizího iontu. Jsou to polohy oktaedricky obklopené třemi atomy chalkogenu, nacházejících se v atomové rovině Te^{I} , resp. Se^{I} , dvou sousedních vrstev nebo polohy tetraedricky obklopené třemi atomy Te^{I} , resp. Se^{I} , jedné vrstvy a jedním atomem Te^{I} , resp. Se^{I} , sousední vrstvy. Na základě strukturálních úvah³⁶ se zdá být obsazení oktaedrických poloh pravděpodobnější.

Jako příklad lze uvést interkalaci iontů Li^+ do krystalu Bi_2Te_3 . V práci³⁷ byly připravené vzorky $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ charakterizovány měřením odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu, Hallovy konstanty a elektrické vodivosti. Bylo zjištěno, že interkalace má za následek zvýšení koncentrace volných elektronů a pokles jejich pohyblivosti.

ad e) Vytvoření složitějších poruch

Na základě vyšetření krystalů $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ tetradymitové struktury s příměsemi prvků IV B skupiny (Ge, Sn, Pb) elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením byl v pracích²³⁻²⁴ předložen model, popisující zabudování uvedených prvků do krystalových struktur $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$. Podle tohoto modelu jsou v krystalové struktuře tetradymitového typu kromě střídajících se pětiroviných vrstev $\dots\text{B}^{\text{I}}\text{AB}^2\text{AB}^{\text{I}}\dots$, z nichž je struktura vytvořena, v důsledku vstupu atomů IV B skupiny vytvářeny sedmirovinné vrstvy složené $\dots\text{B}^{\text{I}}\text{AB}^2\text{MB}^2\text{AB}^{\text{I}}\dots$, kde M = Ge, Sn a Pb; vrstvy tohoto typu formálně odpovídají ternárním sloučeninám GeSb_2Te_4 , SnSb_2Te_4 a PbSb_2Te_4 .

Představa tvorby, výše uvedených sedmirovinných vrstev v tetradymitových strukturách, je podpořena výsledky práce³⁸, ve které byly měřením elektrické vodivosti, odrazi-

vosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu a stanovením obsahu germania charakterizovány vzorky krystalů Bi_2Te_3 s různým obsahem germania. Změny vyšetřovaných veličin ukázaly, že příměs atomů Ge vyvolává v krystalové struktuře Bi_2Te_3 zvýšení koncentrace děr. Z porovnání změny koncentrace děr s množstvím zabudovaného germania vyplynulo, že funkci akceptorů vykazuje pouze přibližně 1/100 vestavěných atomů Ge. Podle autorů této práce uvedený efekt souvisí s největší pravděpodobností s dvojnásobným způsobem zabudování atomů Ge. Přibližně 1/100 vytváří záporně nabitě substituční poruchy atomů germania na místech atomů bismutu, tj. Ge_{Bi} , jejichž náboj je kompenzován děrami. Převážná část zabudovaného germania tvoří sedmirovinné vrstvy typu $\text{Te}^{\text{I}}\text{BiTe}^2\text{GeTe}^2\text{BiTe}^{\text{I}}$.

Jako další příklad příměsí, vytvářející v tetradymitové struktuře složitější poruchy, lze uvést příměs thalia v krystalech Bi_2Te_3 . V práci³⁹ je zjištěn pokles koncentrace děr, vyvolaný vstupem Tl-atomů do krystalu Bi_2Te_3 , vysvětlen tvorbou fragmentů $[\text{TeBiTeTlVTe}]^{\bullet\bullet}$ s vakancemi $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$, které nahrazují pětirovinné vrstvy $\dots\text{B}^{\text{I}}\text{AB}^2\text{AB}^{\text{I}}\dots$. Náboj této strukturní poruchy je kompenzován volnými elektrony, jejichž rekombinace s děrami vyvolávají snížení koncentrace volných nositelů - děr.

Z výše uvedených příkladů je zřejmé, že volba vhodných příměsí při přípravě monokrystalů tetradymitového typu umožňuje žadáním způsobem ovlivnit, resp. nastavit, koncentraci volných nositelů proudu a tím i všech fyzikálních veličin, které jsou koncentrací volných nositelů určeny. Proto je vypracování technologických postupů kontrolovaného dopování monokrystalů významnou operací v technologii materiálů pro termoelektrické aplikace.

6. Závěr

Přestože jsou v současnosti z krystalů tetradymitového typu již vyráběny chladicí elementy, resp. termogenerátory nacházející uplatnění jak v oblasti speciálních aplikací, tak ve spotřebním sektoru, je výzkum uvedených materiálů stále aktuální a to z následujících důvodů:

1. Zlepšit hodnotu koeficientu termoelektrické účinnosti na základě nových teoretických poznatků o fyzikálních vlastnostech supermřížek a nízko-dimenzionálních struktur termoelektrických materiálů⁴⁰.

2. Získat další poznatky o elektronové a krystalové struktuře, o vztazích mezi strukturou, poruchovými stavy a vlastnostech ternárních a vícesložkových chalkogenidů a ostatních krystalů tetradymitového typu.

LITERATURA

1. Birkholz U., v knize: *Thermoelektrische Bauelemente, in: Amorphe und polykristalline Halbleiter* (Heywang W., ed.), str. 77. Springer-Verlag, Berlin 1984.
2. Harker D.: Z. Kristallogr. 89, 115 (1934).
3. Lange P. W.: Naturwissenschaften 27, 113 (1939).
4. Mooser E., Pearson W. B.: Canad. J. Phys. 34, 1369 (1956).
5. Lagrenaudie J.: J. Phys. Rad. 18, 39A (1957).
6. Drabble J. R., Goodman C. H. L.: J. Phys. Chem. Solids 5, 142 (1958).
7. Krebs H., v knize: *Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*, str. 239. F. Enke Verlag, Stuttgart 1968.
8. Erofeev R. S.: Izd. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 14, 1365 (1978).
9. P. Peucher, G. Toussaint: J. Phys. Chem. Solids 55, 327 (1994).
10. Miller G. R., Che-Yu Li: J. Phys. Chem. Solids 26, 173 (1956).
11. Brebrick R. F.: J. Phys. Chem. Solids 30, 719 (1969).
12. Offergeld G., van Cakenberghe J.: J. Phys. Chem. Solids 11, 310 (1959).
13. Satterthwaite C. B., Ure R. W.: Phys. Rev. 108, 1164 (1957).
14. Poretzkaja L. V., Abrikosov N. K., Glazov V. M.: Zh. Neorg. Khim. 8, 1196 (1963).
15. Jäschke R.: Ann. Physik 75, 106 (1965).
16. Kröger F. A.: J. Phys. Chem. Solids 7, 276 (1958).
17. Kolomiets B. T., Nazarova T. F.: Fiz. Tverd. Tela 2, 22 (1959).
18. Gobrecht H., Boerets K. F., Pantzer G.: Z. Phys. 177, 68 (1964).
19. Bogatyrev I. F., Vaško A., Tichý L., Horák J.: Phys. Stat. Sol. (a) 22, K63 (1973).
20. Horák J., Starý Z., Lošťák P., Pancfř J.: J. Phys. Chem. Solids 51, 1353 (1990).
21. Drašar Č., Klichová L., Koudelka L., Lošťák P.: Cryst. Res. Technol. 37, 805 (1996).
22. Horák J., Drašar Č., Novotný R., Karamazov S., Lošťák P.: Phys. Stat. Sol. (a) 149, 549 (1995).
23. Frangis N., Kuypers S., Manolikas C., van Landuyt J., Amelinckx S.: Solid State Commun. 69, 817 (1989).
24. Frangis N., Kuypers S., Manolikas C., van Tendeloo G., van Landuyt J., Amelinckx S.: J. Solid State Chem. 84, 314 (1990).
25. Horák J., Starý Z., Votinský J.: Phil. Mag. B69, 31 (1994).
26. Lošťák P., Horák J.: Phys. Scr. 37, 812 (1988).
27. Lošťák P., Novotný R., Kroutil J., Starý Z.: Phys. Stat. Sol. (a) 704, 841 (1987).
28. Horák J., Karamazov S., Lošťák P.: Phil. Mag. B 72, 627 (1995).
29. Procarione W., Wood C.: Phys. Stat. Sol. 42, 871 (1970).
30. Lošťák P., Novotný R., Beneš L., Civiš S.: J. Cryst. Growth 94, 656 (1989).
31. Horák J., Karamazov S., Nesládek P., Lošťák P.: J. Solid State Chem. 729, 92 (1997).
32. Goltsman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A., v knize: *Poluprovodnikovye termoelektričeskíe materialy na osnove Bi₂Te₃*, str. 56. Nauka, Moskva 1972.
33. Horák J., Tichý L., Lošťák P., Vaško A.: Crystal Lattice Defects 6, 233 (1976).
34. Goldsmid H.: Proc. Inter. Conf. Phys. Semicond., Praha 1960, str. 1015.
35. Horák J., Lošťák P., Montaner A.: Phys. Stat. Sol. (b) 779, K17 (1983).
36. Bludská J., Jakubec I., Lošťák P., J. Horák J.: Phil. Mag. B 74, 867 (1997).
37. Paraskevopoulos K., Hatzikraniotis E., Chrisafis K., Zamani M., Stoemenos J., Economou N. A., Alexiadis K., Balkanski M.: Mater. Sci. Eng. B1, 147 (1988).
38. Lošťák P., Novotný R., Navrátil J., Horák J.: Cryst. Res. Technol. 28, 1093 (1993).
39. Lošťák P., Bezdička P., Horák J., Šrámková J.: Radiat. Eff. Defects Solids 138, 251 (1996).
40. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X., Cronin S., Zhang Z., Ying J. Y., Harman T. C., Koga T., Wang K. L., Chen G., ve sborníku: *Abstracts XVI International Conference on Thermoelectrics*, str. 5. Dresden, August 1997.

J. Horák^a and P. Lošťák^b (^a*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^b*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Crystals of Tetradymite Type with Pronounced Thermoelectric Properties**

Basic properties of $A_2^V B_3^{VI}$ (where A = Bi, Sb; B = Se, Te) with the structure of tetradymite type are reviewed. Attention is paid to the properties important for the application of these materials in thermoelectric devices, i.e. electric conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity. Point defects caused by the incorporation of doping atoms into the crystals of tetradymite type are also discussed.