

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

Rád bych poděkoval vedoucímu své práce Prof. RNDr. Vladimír Sechovskému, DrSc. za neskutečnou trpělivost, kterou se mnou měl a za možnost studia, kterou mi poskytnul.

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

Za neocenitelnou pomoc při experimentální části mé práce bych rád poděkoval také RNDr. Evě Šantavé a Ing. Josefu Šebkovi, bez kterých bych tuto práci dokončil jen velmi těžko.

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

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

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

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Pardubicích dne 11.12.2007

Petr Janíček

## Obsah

Seznam použitých symbolů .....	4
1. Motivace .....	8
2. Úvod .....	10
2.1. Vlastnosti selenidu bismutitého .....	10
2.2. Struktura krystalů $A_2^V B_3^{VI}$ .....	10
2.3. Nestechiometrie a bodové poruchy v krystalech $Bi_2Se_3$ .....	12
2.4. Elektronová struktura krystalů $Bi_2Se_3$ .....	12
2.5. Mechanické vlastnosti krystalů $Bi_2Se_3$ .....	16
2.6. Vlastnosti krystalů $A_2^V B_3^{VI}$ s příměsí Mn .....	16
3. Teorie k použitým experimentálním metodám .....	18
3.1. Rentgenová difrakce .....	18
3.2. Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu .....	18
3.3. Transportní vlastnosti .....	20
3.4. Elektrická vodivost .....	20
3.5. Hallův jev .....	22
3.6. Magnetovodivostní jev .....	24
3.7. Magnetické vlastnosti .....	24
3.8. Specifické teplo .....	37
3.9. ICP AES .....	40
4. Použité metody .....	43
4.1. Příprava monokrystalů .....	43
4.2. Rentgenostrukturní analýza .....	44
4.3. ICP AES .....	45
4.4. Měření reflektivity v oblasti rezonanční frekvence plazmatu .....	45
4.5. Měření termodynamických a transportních vlastností .....	46
4.6. Měření magnetických vlastností .....	48
5. Experimentální výsledky .....	52
5.1. Příprava monokrystalů .....	52
5.2. Rentgenostrukturní analýza .....	52
5.3. ICP AES .....	55
5.4. Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu .....	55
5.5. Měrný odpor .....	57
5.6. Hallova konstanta .....	61
5.7. Pohyblivost volných elektronů .....	64
5.8. Magnetické vlastnosti .....	67
5.9. Specifické teplo .....	81
6. Shrnutí a diskuze .....	86
7. Závěry .....	89
8. Literatura .....	92
9. Přílohy .....	95

Abstrakt:

Název práce: **Termodynamické a transportní vlastnosti materiálů na bázi Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Autor: Petr Janíček

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných soustav

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Vladimír Sechovský, DrSc.

e-mail vedoucího: sech@mag.mff.cuni.cz

Abstrakt:

Modifikovanou Bridgmanovou metodou byly připraveny monokrystaly Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> s příměsí atomů manganu (obsah manganu  $c_{Mn} = 0-3,0 \cdot 10^{19}$  atomů/cm<sup>3</sup>). Vzorokly těchto krystalů byly charakterizovány rentgenodifrakční analýzou (XRD), měřením reflektivity v oblasti rezonanční frekvence plazmatu, stanovením teplotních a polních závislostí Hallovy konstanty a elektrické vodivosti, měřením teplotní a polní závislosti magnetického momentu a měřením teplotních závislostí měrných tepel.

Změny studovaných veličin ukázaly, že příměs atomů manganu v krystalové struktuře vyvolává zvýšení koncentrace volných elektronů a také dochází ke zvýšení pohyblivosti volných elektronů. Z magnetických měření vyplývá valence manganu Mn<sup>2+</sup>. Tyto efekty jsou vysvětleny představami o bodových poruchách v krystalové struktuře studovaných krystalů. Je předpokládáno, že příměs Mn vytváří substituční poruchy typu Mn<sub>Bi</sub> a zároveň snižuje koncentraci antistrukturálních defektů Bi<sub>Se</sub>.

Klíčová slova: Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>3</sub>, monokrystaly, transportní vlastnosti, magnetické vlastnosti, bodové poruchy

Abstract:

Title: **Thermodynamic and transport properties materials based on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Author: Petr Janicek

Department: The Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: Prof. RNDr. Vladimír Sechovský, DrSc.

Supervisor's e-mail address: sech@mag.mff.cuni.cz

Abstract:

Single crystals of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> doped with Mn ( $c_{Mn} = 0 - 3,0 \cdot 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>) atoms were grown using a modified Bridgman method. Prepared samples were characterized by X-ray diffraction analysis, reflectivity measurement in the plasma resonance frequency region, temperature and magnetic field dependences of the transport coefficients (electrical conductivity, Hall constant), by magnetization measurements (measurement of magnetization curves and temperature dependence of molar magnetic susceptibility) and by measurements of specific heat.

The measurements of above mentioned quantities revealed that the incorporation of Mn atoms to crystal structure leads to increase the free electrons concentration as well as mobility of free electrons. Valence of manganese atoms is according to the magnetic measurements Mn<sup>2+</sup>. These effects are explained on the point defect model, which is based on idea that the Mn impurity creates substitutional defects Mn<sub>Bi</sub> and decreases concentration of antistructure defects Bi<sub>Se</sub> at the same time.

Keywords: Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>3</sub>, monocrystals, transport properties, magnetic properties, point defects

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ:

Symbol	Význam	Jednotka
a	délka hrany hexagonální buňky	Å, nm
AC	alternative current (střídavý)	--
AES	atomová emisní spektroskopie	--
$\alpha$	Seebeckův koeficient	$\mu\text{V/K}$
$\alpha_E, \alpha_D$	koeficienty anharmonicity fononových módů	--
b	šířka vzorku	m
B	amplituda výchylky elektronu	m
$B, \vec{B}$	indukce magnetického pole	T
$B_J(y)$	Brillouinova funkce	--
$\beta$	nestandardnost zóny	--
c	délka hrany hexagonální buňky koncentrace	Å, nm $\text{m}^{-3}$
C	Curieova konstanta specifické teplo	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_e$	elektronový příspěvek ke specifickému teplu	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{ph}$	fononový příspěvek ke specifickému teplu	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{sh}$	Schottkyho příspěvek ke specifickému teplu	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{mag}$	magnetický příspěvek ke specifickému teplu	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_n$	jaderný příspěvek ke specifickému teplu	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\gamma$	koeficient použitý u fitu elektronového příspěvku ke specifickému teplu	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$
d	tloušťka vzorku mezirovinná vzdálenost	mm Å
DC	district current (stejnoseměrný)	--
DFT	density functional theory	--
DMS	diluted magnetic semiconductors	--
DOS	hustota jednoelektronových stavů	počet stavů/ (Ry.(f.u.))
$D(\omega)$	hustota fononových stavů	počet stavů/ (Hz.(f.u.))
$\Delta$	dráhový rozdíl štěpení elektronových hladin díky krystalovému poli	m J, eV, Ry
e	náboj elektronu	C
$e_g$	elektronové orbitaly	--
$E, E_m, E_n$ $\vec{E}, E_0$	energie intenzita elektrického pole	J, eV, Ry $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
$\Delta E, \Delta E_n$	změna energie	J, eV, Ry
$E_g$	šířka zakázaného pásu	J, eV, Ry
$E_F$	Fermiho energie	J, eV, Ry
$E_D$	energie donorové hladiny	J, eV, Ry
emu	electromagnetic unit	jednotka magnetismu v cgs
$\epsilon, \epsilon_x, \epsilon_y$	intenzita elektrického pole	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$

Symbol	Význam	Jednotka
$\epsilon_0$	permitivita vakua	F.m <sup>-1</sup>
$\epsilon_\infty$	vysokofrekvenční permitivita	--
$\epsilon^*$	komplexní permitivita	F.m <sup>-1</sup>
$F_n(\eta)$	Fermiho integrál	--
$f_0$	Fermiho – Diracova rozdělovací funkce	--
f.u.	formula unit (jednotka dané sloučeniny)	--
FC	field cooling	--
$\vec{F}$	síla	N
F	Volná energie	J
g	konstanta úměrnosti pro brzdou sílu Landeův faktor	s <sup>-1</sup> --
$\gamma$	koeficient popisující elektronový příspěvek k měrnému teplu	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup>
$\Delta G_{298}^0$	standartní Gibbsova energie	kJ/mol
h	Planckova konstanta	J.s
$\hbar$	redukováná Planckova konstanta	J.s
$h_1, h_2, h_3$	vzdálenosti vrstev atomů	Å, nm
$\Delta H_{298}^0$	standartní slučovací entalpie	kJ/mol
h, k, l	Millerovy indexy	--
H	hamiltonián	J
H, $\vec{H}$	intenzita magnetického pole	A.m <sup>-1</sup>
$\xi$	koeficient magnetovodivosti	--
$\chi$	magnetická susceptibilita molární magnetická susceptibilita	-- m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$\chi_g$	hmotnostní magnetická susceptibilita	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>
$\chi_m$	molární magnetická susceptibilita	m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$\chi^2$	chyba odhadu parametrů	--
i	imaginární konstanta	--
I	elektrický proud	A
ICP	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	--
J	celkový moment proudová hustota	-- A.m <sup>-2</sup>
$J_{ij}$	výměnný integrál	K
k	index absorpce vlnový vektor směrnice	-- m <sup>-1</sup> různá
$k_F$	Fermiho vlnový vektor	m <sup>-1</sup>
k, $k_B$	Boltzmannova konstanta	J/K
$\kappa$	tepelná vodivost	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
L	celkový orbitální moment	--
l	délka vzorku orbitální kvantové číslo orbitální moment jedné částice	m -- --

Symbol	Význam	Jednotka
$\lambda$	vlnová délka Weissův koeficient molekulárního pole	m --
$m^*$	efektivní hmotnost elektronu	kg
$m$	hmotnost magnetický moment molární magnetický moment	kg J/T $A \cdot m^2/mol$
$m_0$	klidová hmotnost elektronu	kg
$m_{\perp}$	efektivní hmotnost elektronu ve směru kolmém k dopadajícímu elektromagnetickému záření	kg
$M$	magnetizace	$A \cdot m^{-1}$
$M, M_m$	molární hmotnost	$kg \cdot mol^{-1}$
$M_S$	nasyčená magnetizace	$A \cdot m^{-1}$
$N$	počet atomů / elektronů / částic	--
$N_A$	Avogadrova konstanta	$mol^{-1}$
$N_C$	efektivní hustota stavů	$m^{-3}$
$n$	index lomu koncentrace	-- $m^{-3}$
$ n\rangle, \langle n' $	kvantové stavy	--
$n^*$	komplexní index lomu	--
$\eta$	redukovaná Fermiho mez	--
$\mu$	magnetický moment pohyblivost	J/T $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
$\mu_B$	Bohrův magneton	J/T
$\mu_H$	Hallova pohyblivost	$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
$\mu_0$	permeabilita vakua	$H \cdot m^{-1}$
$\mu_{eff}$	efektivní magnetický moment	J/T
$\nu$	frekvence vlnočet	Hz $cm^{-1}$
$P$	polarizovatelnost	$C \cdot m^{-2}$
$r$	rozptylový faktor vzdálenost	-- m
$\langle r^2 \rangle$	střední kvadratická vzdálenost elektronu od jádra	m
$R$	reflektivita univerzální plynová konstanta	--, % J/(mol.K)
$R_H$	Hallova konstanta	$cm^{-3} \cdot C^{-1}$
RTG	rentgenová difrakce	--
$\rho$	hustota specifický elektrický odpor	$kg \cdot m^{-3}$ $\Omega \cdot cm$
$\rho_i$	intrinsický elektrický odpor	$\Omega \cdot cm$
$S$	celkový spinový magnetický moment plocha	-- $m^2$
$s$	koeficient u teplotní závislosti pohyblivosti spinový magnetický moment jedné částice spinové kvantové číslo	-- -- --
s, p, d, f	elektronové orbitaly	--

Symbol	Význam	Jednotka
$\hat{S}, \hat{S}_i, \hat{S}_j$	operátor spinového momentu	--
$S_{298}^0$	standartní entropie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$S_{\text{mag}}$	magnetická entropie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
SQUID	Super-conducting Quantum Interference Device	--
t	čas	s
$t_{2g}$	elektronové orbitaly	--
T	teplota	K, °C
$T_C$	Curieova teplota	K, °C
$T_N$	Neélova teplota	K, °C
$T_{\text{tání}}$	teplota tání	K, °C
$\tau$	relaxační doba optický relaxační čas	s s
$\langle \tau \rangle$	střední hodnota relaxační doby	s
$\Theta_D$	Debyeova charakteristická teplota	K
$\Theta_E$	Einsteinova charakteristická teplota	K
$\Theta_P$	paramagnetická Curieova teplota	K
u	magnetický moment	$\mu_B / \text{f.u.}$
U	elektrické napětí	V
U <sub>e</sub>	elektromotorické napětí	V
U <sub>H</sub>	Hallovo napětí	V
v	rychlost	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V	objem elementární buňky objem	$\text{Å}^3$ $\text{m}^3$
$V_m$	molární objem	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
v.n.p.	volné nositele proudu (elektrony)	--
$\vartheta$	úhel	rad, °
w	hmotnostní procento obsahu manganu	%
$\omega$	kruhová frekvence	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
$\omega_P$	plasmová frekvence	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
$\sigma$	(specifická, měrná) elektrická vodivost	$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
x, y, z	souřadnice	m
x	obsah manganu	--
Z	atomové číslo koeficient termoelektrické účinnosti	-- $\text{K}^{-1}$
ZFC	zero field cooling	--

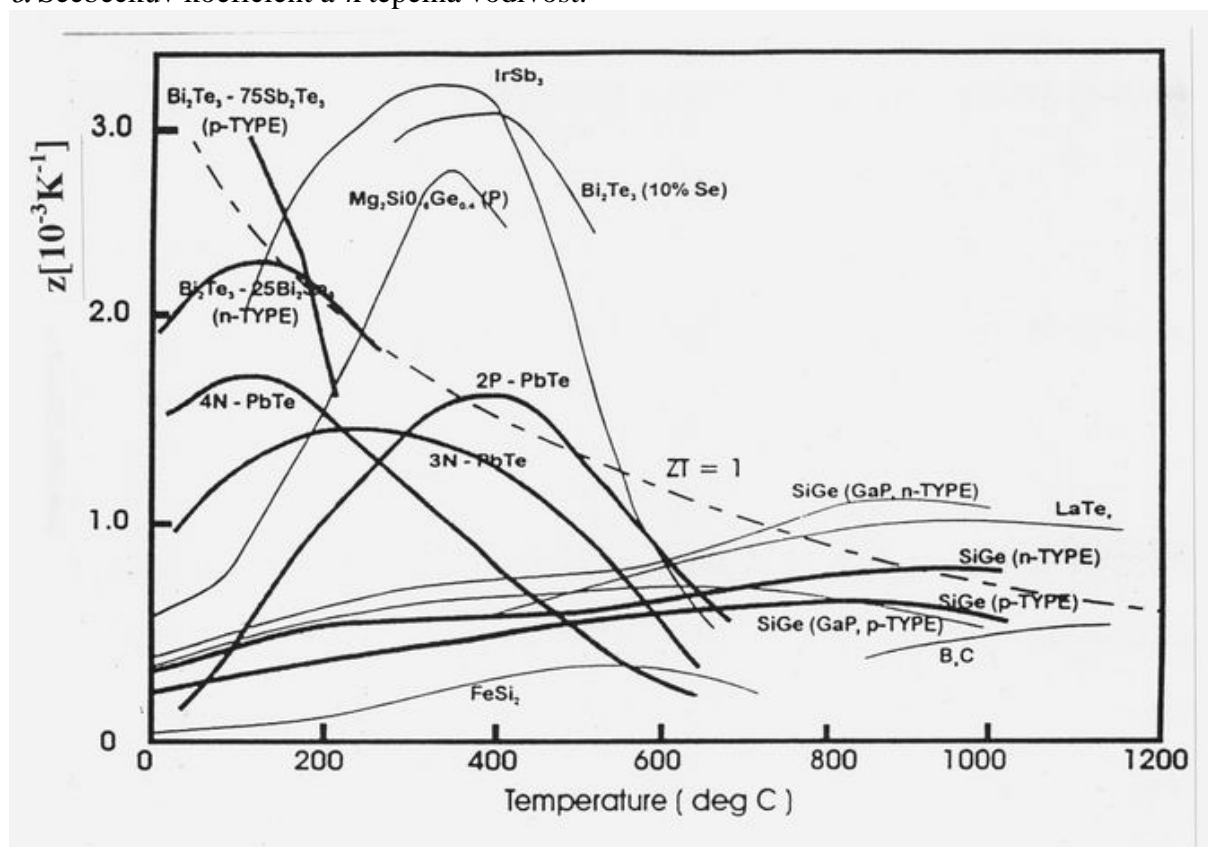
## 1. Motivace

V této kapitole bych rád objasnil čím jsou materiály na bázi  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zajímavé, proč je zkoumáme a jaké jsou cíle diplomové práce.

Pozornost výzkumu v oblastech chemie a fyziky pevných látek se již řadu let upírá na skupinu polovodičů s malou šířkou zakázaného pásu. Tato pozornost je vyvolána řadou zajímavých vlastností a možných aplikací těchto látek.

Významnou skupinu úzkopásových polovodičů, nacházejících uplatnění v oblasti termoelektrických aplikací, tvoří vrstevnaté krystaly  $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  (kde  $\text{A} = \text{Bi}, \text{Sb}$  a  $\text{B} = \text{Se}, \text{Te}$ ) se strukturou tetradymitu. Vzhledem k výraznému Peltierovu efektu a vysoké hodnotě Seebeckova koeficientu jsou tyto sloučeniny, resp. jejich tuhé roztoky, v současné době používány ke konstrukci chladících elementů a termogenerátorů [1].

Kritérium, které je používáno pro posouzení vhodnosti materiálu k výše uvedeným aplikacím je tzv. koeficient termoelektrické účinnosti  $z = \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa}$ , kde  $\sigma$  je elektrická vodivost,  $\alpha$  Seebeckův koeficient a  $\kappa$  tepelná vodivost.



Obr.1.1. Teplotní závislost koeficientu termoelektrické účinnosti  $Z$  prakticky užívaných materiálů [1]

Je zřejmé, že materiály na bázi krystalů tetradymitového typu (v oblasti teplot 150-400 K) jsou dodnes těžko nahraditelné. Zejména se používají k výrobě chladících Peltierových článků.

Je dobře známo, že veličiny  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ , kterými je definován koeficient termoelektrické účinnosti, jsou závislé na koncentraci volných nositelů proudu. 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. Abychom mohli exaktně řešit takový problém, je třeba znát vztahy mezi povahou bodových poruch, které vznikají zavedením cizích atomů do krystalové struktury a mezi základními fyzikálními vlastnostmi.

Na Katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice je výše uvedené problematice věnována pozornost již řadu let. Byl studován vliv celé řady příměsí na vlastnosti tetradymitových krystalů a postupem času byla pozornost soustředěna na studium vlivu příměsí přechodných kovů.

V roce 1995 vyšetřením optických vlastností krystalů  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  s příměsí titanu [2] bylo započato systematické studium vlivu přechodných kovů na vlastnosti tetradymitových krystalů.

Tento směr výzkumu vedl k přípravě nového typu materiálů, v literatuře označovaných jako „zředěné magnetické polovodiče“ (diluted magnetic semiconductors – DMS); bylo zjištěno, že monokrystal  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  [3],  $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  [4] a  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  [5] jsou v oblasti nízkých teplot feromagnetické. Poznamenáváme, že studiu DMS je ve fyzice pevných látek věnována mimořádná pozornost s cílem připravit materiály vhodné pro konstrukci elektronických prvků nové generace, v nichž hraje důležitou roli nejen náboj, ale i spin volných nositelů proudu. Tento obor, jež dovolí nový rozměr integrace, je nazýván spintronicou („spintronics“). Pro účely, výše naznačených praktických aplikací, je však nezbytné, aby hodnota  $T_C$  (teplota přechodu do feromagnetického stavu – tzv. Curieova teplota) dosahovala pokojové teploty, případně teploty poněkud vyšší. Z teoretického rozboru feromagnetické interakce v „diluted magnetic semiconductors“ [6] vyplývá, že jednou z možností zvýšení hodnoty  $T_C$  je zvýšení koncentrace volných nositelů proudu.

Vliv příměsí manganu byl sledován například v práci [6], kde hraje důležitou roli při vzniku feromagnetismu v polovodičích  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ . Mangan hraje též důležitou roli při vzniku feromagnetismu v III – V sloučeninách. Příměsí manganu do krystalů  $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$  byly sledovány v pracích [7] a [8]. Zde byl zkoumán vliv manganu na magnetické a transportní vlastnosti  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Při zadávání tématu diplomové práce jsme vycházeli z prací [9] a [10] zkoumajících vliv příměsí manganu na fyzikální vlastnosti  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

*Cílem předkládané práce* bylo připravit ternární krystaly typu  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  a ověřit jejich transportní, magnetické a termodynamické vlastnosti. V souladu s prací [11] byla připravena řada krystalů s maximální nominální hodnotou  $x = 0,02$ . S cílem vyšetřit zmíněné vlastnosti, byly vzorky připravených krystalů studovány měřením vybraných transportních koeficientů, magnetických vlastností a termodynamických koeficientů. Konkrétním cílem této práce je získat více experimentálních dat o vlivu Mn na vlastnosti  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a porovnat měření na krystalech připravených Bridgmannovou metodou s autory [10].

*Struktura této práce:* Tato práce obsahuje kapitoly Úvod s rozбором struktury, pásové struktury, nestechiometrie a vlastností materiálu na bázi  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ; kapitolu Teorie k použitým experimentálním metodám se základním teoretickým popisem studovaných fyzikálních veličin; kapitolu Použité metody, která popisuje experimentální uspořádání při měření studovaných fyzikálních veličin; kapitolu Experimentální výsledky s popisem a vyhodnocením provedených měření; kapitolu Shrnutí a diskuse se shrnutím experimentálních výsledků a jejich diskusí; kapitolu Závěry s popisem dosažených výsledků; kapitolu Literatura s použitou literaturou a kapitolu Přílohy s několika grafickými přílohami.

## 2. Úvod

### 2.1. Vlastnosti selenidu bismutitého

Selenid bismutitý patří do skupiny úzkopásových vrstevnatých polovodičů se strukturou tetradymitu. V následující tabulce jsou uvedeny některé vlastnosti  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Z hodnot uvedených veličin vyplývá, že při ochlazování taveniny vzniklé při teplotách vyšších než je relativně nízká teplota tání bude docházet ke vzniku termodynamicky stabilní sloučeniny.

Tab. 2.1.1 - Vlastnosti  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

$T_{\text{tání}} [^{\circ}\text{C}]$	706	[12]
$\rho [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	7398	[13]
$\Delta G_{298}^0 [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	- 218	[14]
$\Delta H_{298}^0 [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	-(138 - 155)	[14]
$S_{298}^0 [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	234 - 243	[14]
$E_g [\text{eV}]$	0,23	[15]
	0,23	[16]
	0,35	[17]

### 2.2...: Struktura krystalů $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$

Sloučeniny látek  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  patří do skupiny látek s romboedrickou krystalovou mřížkou typu tetradymitu (prostorová grupa  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ ). [1]

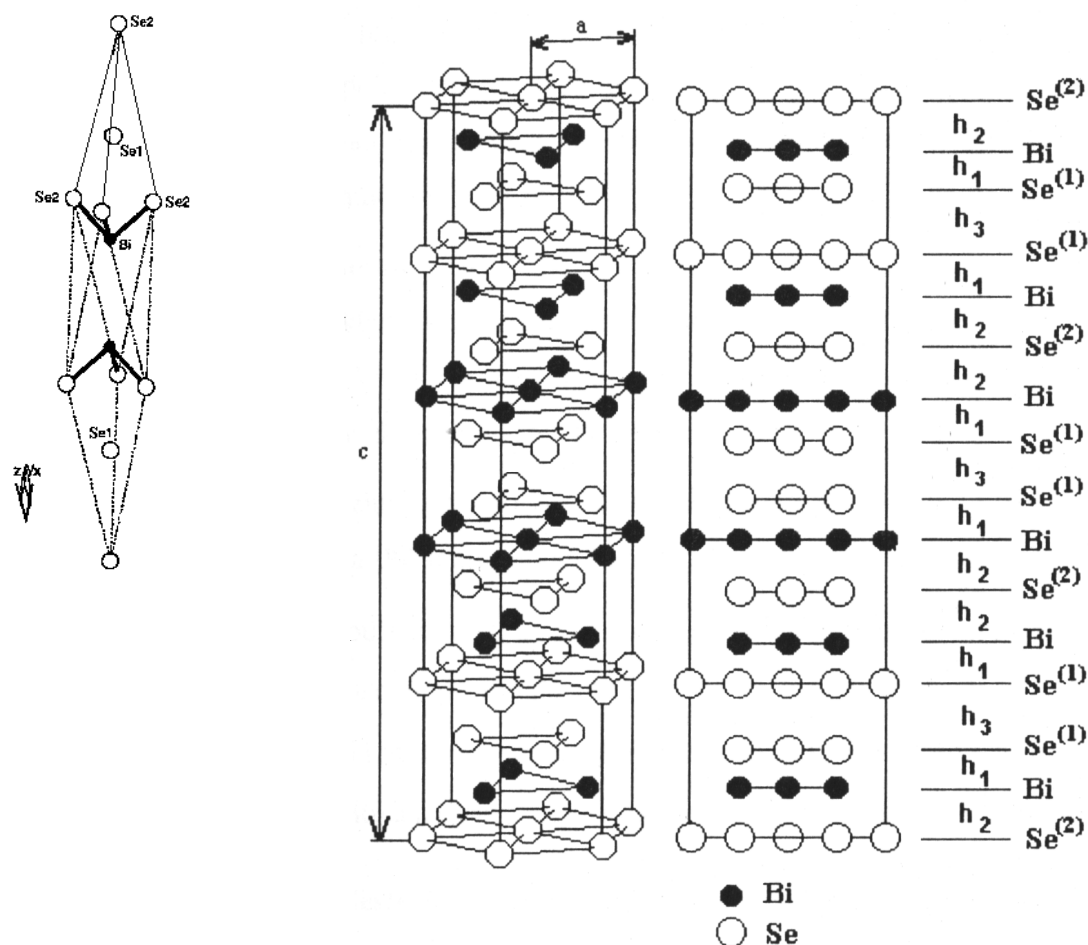
Romboedrickou mřížku tetradymitu lze popsat jako hexagonální strukturu, jejíž vrstvy, orientované kolmo k trigonální krystalografické ose, jsou tvořeny pěti vrstvami (lamelami) obsazenými střídavě atomy A = atom Bi nebo Sb a B = atom Se nebo Te podle následujícího schématu  $\dots\text{B}^1\text{A}\text{B}^2\text{A}\text{B}^1\dots\text{B}^1\text{A}\text{B}^2\text{A}\text{B}^1\dots\text{B}^1\text{A}\text{B}^2\text{A}\text{B}^1\dots$ . Každý atom  $\text{B}^2$  je oktaedricky obklopen šesti atomy A. Každý atom A je také obklopen šesti atomy a to třemi  $\text{B}^1$  na jedné straně a třemi  $\text{B}^2$  na druhé straně. Atomy  $\text{B}^1$  jsou taktéž v oktaedrické koordinaci a to třemi atomy A a třemi atomy  $\text{B}^1$ . Výstavbu krystalové struktury ilustruje příklad  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  na obrázku 2.2.1.

Parametry krystalových mřížek sloučenin  $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  se strukturou tetradymitu jsou uvedeny v tabulce 2.2.1.

Tab. 2.2.1.: Parametry krystalových mřížek sloučenin tetradymitového typu

Sloučenina	Molekul v buňce	Vrstev v buňce	Parametry		Meziatomové vzdálenosti [nm]		
			a [nm]	c [nm]	A - $\text{B}^1$	A - $\text{B}^2$	$\text{B}^1 - \text{B}^1$
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	9	15	0,4134	2,8546	0,299	0,305	0,331
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	9	15	0,4275	3,0490	0,306	0,316	0,364
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	9	15	0,4383	3,0487	0,304	0,324	0,372

Na obrázku 2.2.1. je znázorněna krystalová mřížka  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a to jak romboedrická (vlevo), tak překreslená hexagonální společně s nárysem, ze kterého je patrné uložení atomových rovin (vpravo). Strukturu je možné popsat pomocí 5 různých vrstev (lamel), které se nacházejí podél osy c.



Obr. 2.2.1 - Krystalová mřížka  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Parametry krystalové mřížky a vzdálenosti atomových rovin jsou uvedeny v tabulce 2.2.2.

Tab. 2.2.2 - Parametry krystalové mřížky  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Mřížkové parametry $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [18]	
$a$ [nm]	0,413
$c$ [nm]	2,870
Vzdálenosti atomových rovin [18]	
$h_1$ [nm]	0,177
$h_2$ [nm]	0,198
$h_3$ [nm]	0,224

Z uvedené tabulky vyplývá, že můžeme očekávat odlišný charakter vazeb mezi jednotlivými rovinami ve vrstvě ( $\text{Se}^1 - \text{Bi}$ ,  $\text{Se}^2 - \text{Bi}$ ,  $\text{Se}^1 - \text{Se}^2$ ).

V práci [19] je podán výklad struktury v krystalech  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Drabble a Goodmann zde předpokládají, že vazba mezi vrstvami (t.j. vzdálenost rovin  $\text{Te}^1 - \text{Te}^1$ ) je zprostředkována van der Waalsovými silami. To vysvětluje snadnou štěpnost krystalů v rovině vrstev a prakticky nulovou elektronovou hustotu v těchto vazbách.

Atomy  $\text{Te}^2$  a  $\text{Bi}$  mají téměř oktaedrickou koordinaci, což se shoduje s předpokladem hybridizace  $sp^3d^2$  valenčních orbitalů těchto atomů, zatímco atomy  $\text{Te}^1$  používají k vazbě

pouze elektrony v 5p-orbitalech a 5s elektrony tvoří volný pár. Rozdílný charakter vazeb mezi Bi – Te<sup>1</sup> a Te<sup>1</sup> – Te<sup>1</sup> způsobuje zkrácení vazby Te<sup>1</sup> - Bi.

Vzhledem k tomu, že selenid bismutitý je izostrukturální s Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, lze podle mínění Gobrechta [20] tento model beze zbytku aplikovat i na Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

### 2.3 Nestechiometrie a bodové poruchy v krystalech Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Při přípravě monokrystalů Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> z taveniny stechiometrického složení vznikají vždy krystaly s nadstechiometrií bismutu.

Podle Offersgelda [21] obsahují krystaly pěstované ze stechiometrické taveniny 40,02 at.% bismutu a 59,98 at.% selenu. Z nadstechiometrie bismutu vychází ta skutečnost, že krystaly Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> vykazují elektrickou vodivost typu n.

V práci [22] autoři předpokládají, že nadstechiometrický bismut zaujímá intersticiální polohy, ve kterých je ionizován za uvolnění tří elektronů. Existence intersticiálních poloh je však v rozporu s výsledky měření měrné hmotnosti v pracích [23] a [24]. Z nich totiž vyplývá, že experimentálně změřená měrná hmotnost Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> je nižší než vypočtená na základě strukturálních údajů. Tato skutečnost ukazuje na možnost existence vakancí v selenové podmřížce. Bogatyrev a spolupracovníci předpokládají možnost vzniku kladně nabitých vakancí po selenu [25].

Podle názorů prezentovaných v práci [26] jsou v krystalové mřížce „stechiometrického“ Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> v důsledku nestechiometrie Bi přítomny jak vakance v podmřížce selenu, tak i antistrukturální defekty. Koncentrace volných nositelů proudu je dána podle autorů rozdílem koncentrací obou typů poruch:

$$[e^-] = 2[V_{Se}^{\cdot\cdot}] - [Bi_{Se}^{\cdot}], \quad (\mathbf{R\ 2.3.1})$$

kde  $[V_{Se}^{\cdot\cdot}]$  představuje koncentraci vakancí v selenové podmřížce a  $[Bi_{Se}^{\cdot}]$  koncentraci antistrukturálních poruch. Vzhledem k tomu, že koncentrace vakancí je dominantní, vykazují krystaly Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> elektronovou vodivost.

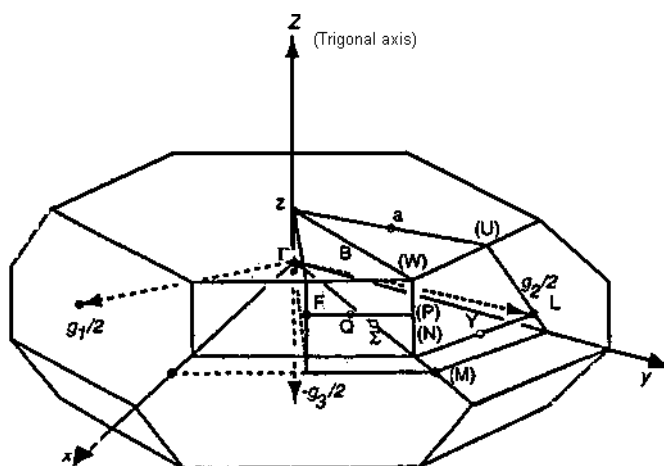
Z výše uvedených skutečností vyplývá, že názory na poruchy v krystalové mřížce selenidu bismutitého se stále vyvíjejí a výzkum této problematiky není zcela uzavřen.

### 2.4. Elektronová struktura krystalů Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

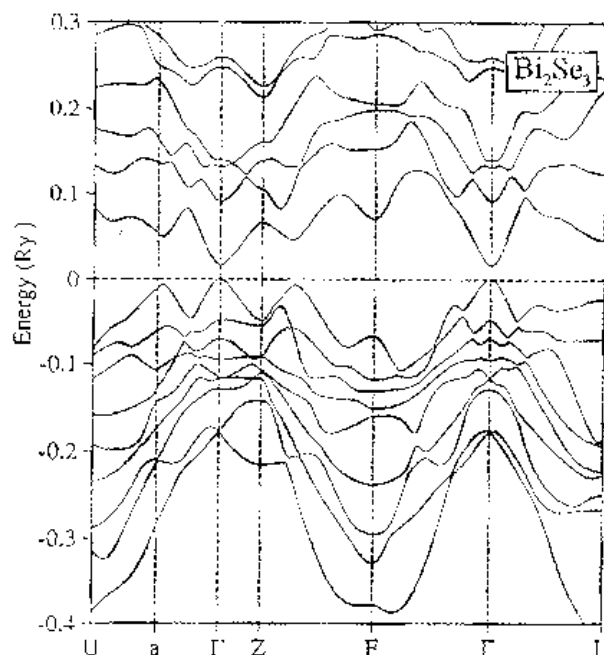
V minulosti také probíhali pokusy o výpočet pásové struktury krystalů Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Zde předkládáme některé výsledky [27], [28].

Autoři práce [27] použili metodu DFT se započtením spin – orbitální interakce pro výpočet pásové struktury Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Chemickou vazbu a elektronové stavy v gapu polovodiče popsali pomocí  $\sigma$  interakce mezi p orbitály v rámci pětinasobného opakování vrstev (lamel) (viz. obr. 2.2.1). Pro Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> výpočtem vychází 1 maximum valenčního pásu stejně jako minimum vodivostního pásu v centru Brillouinovy zóny. Jak maximum valenčního, tak minimum vodivostního pásu vykazují téměř izotropní efektivní hmotnost. Výpočtem získaná šířka zakázaného pásu Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> je 0,24 eV, což je v dobré shodě s experimentálními výsledky (ty dávají  $E_g = (0,2 - 0,3)$  eV).

Na obr. 2.4.1 je zobrazena Brillouinova zóna krystalu Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Obrázek 2.4.2. je potom výpočtem získané pásové schéma Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> pro různé směry v reciprokém prostoru.

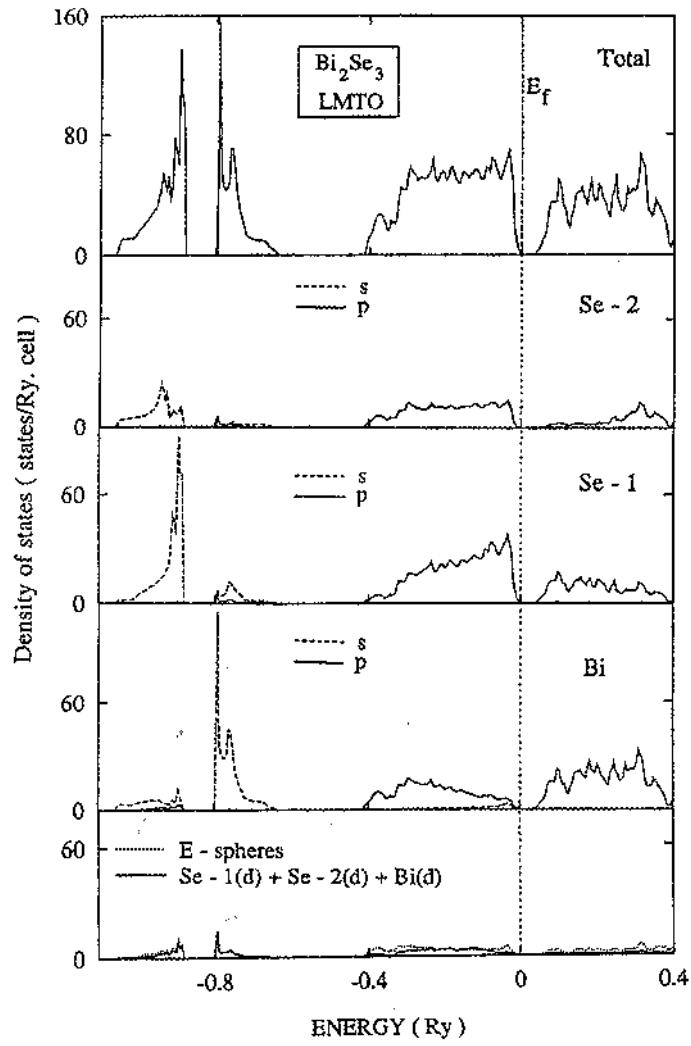


Obr. 2.4.1 Brillouinova zóna krystalu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

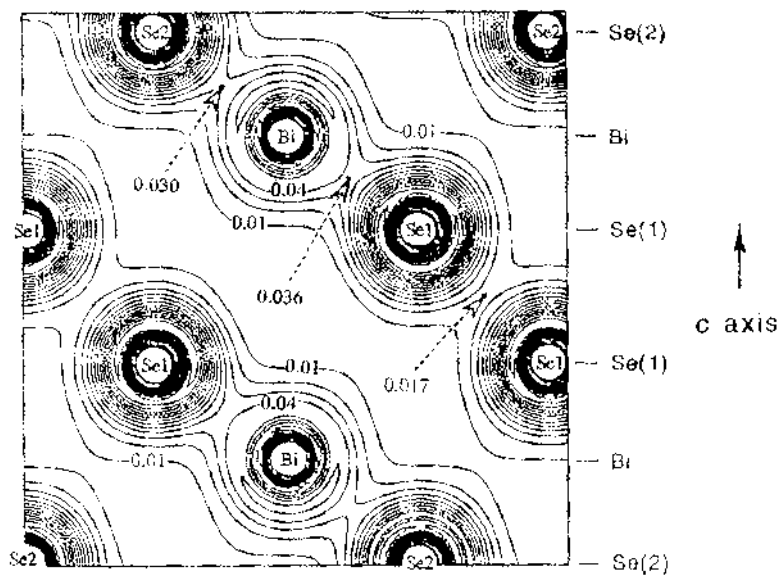


Obr. 2.4.2 Pásové schéma  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  v recipročném prostoru [27]

Autoři [27] také provedli výpočet hustoty stavů a projektované hustoty stavů, jehož výsledek je na obrázku 2.4.3. Z tohoto srovnání můžeme říci, že vodivostní a valenční pás je tvořen p orbitaly kovu a chalcogenidu, které jsou vázány vazbou  $\sigma$ , zatímco pásy vznikající díky s orbitalům ve valenčním pásu jsou okolo 0,8 Ry pod maximem valenčního pásu. Každý z p orbitalů na atomu směřuje podle autorů k nejbližšímu sousedovi, kde se váže pomocí  $\sigma$  vazby. Na obrázku 2.4.4. je potom výpočtem získaná mapa elektronové hustoty  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  v rovině xz. Řazení různých vrstev podél roviny c je naznačeno na obrázku 2.4.4. vpravo. Z této mapy elektronové hustoty je zřejmé, že kovový atom (Bi) je nabit kladně a chalcogenidový atom záporně. To znamená, že vazba mezi atomy v kovu a atomy chalcogenidu (rámci jedné vrstvy) je kovalentně – iontová, zatímco interakce mezi dvěma odlišnými  $\text{Se}^{(1)}$  vrstvami je Van der Waalsova. Toto vysvětluje snadné štípání krystalů v rovinách kolmých k c ose.

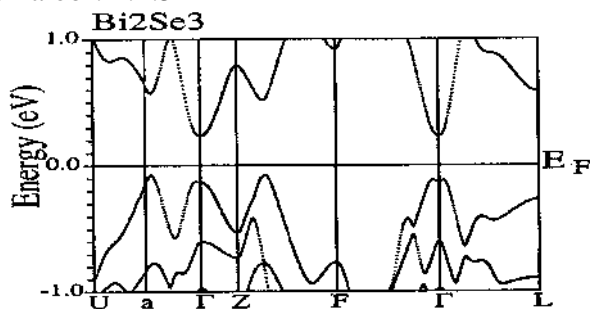


Obr. 2.4.3. Vypočtená hustota stavů  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [27]



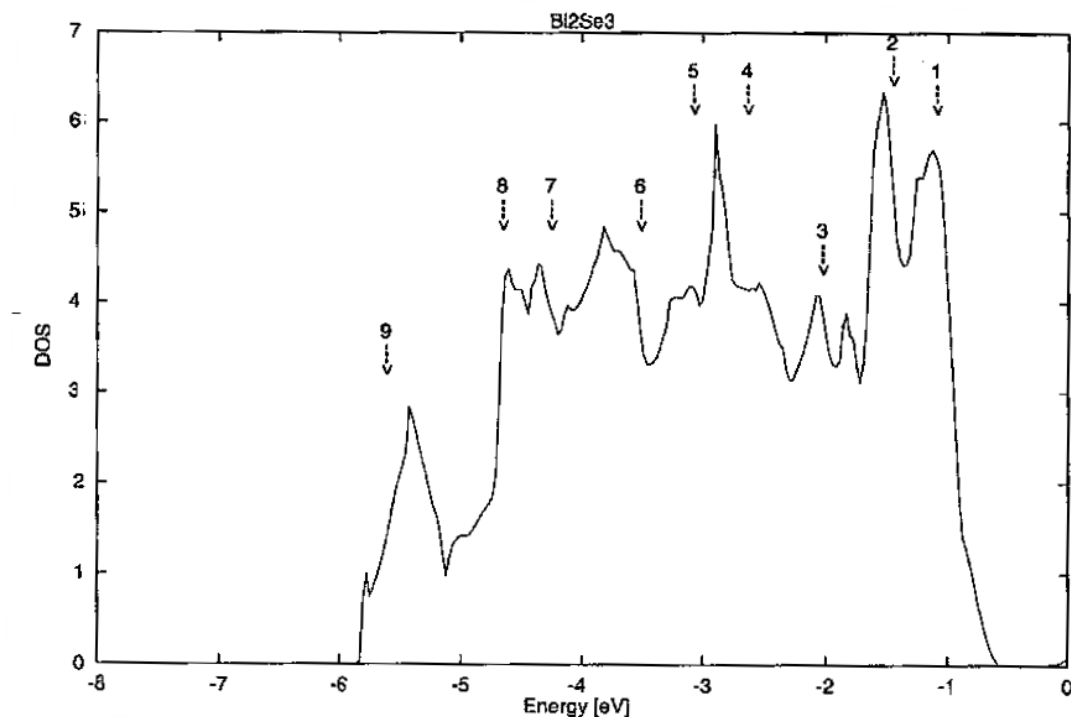
Obr. 2.4.4.: Vypočtem získaná mapa elektronové hustoty v krystalu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [27]

Autoři práce [28] porovnávají výpočtem získané modely pásové struktury  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  s fotoemisními experimenty. Autoři potvrzují charakter vazby mezi vrstvami: silná iontová a kovalentní vazba v rámci jedné vrstvy (mezi atomy Bi a  $\text{Se}^{(1)}$ , Bi a  $\text{Se}^{(2)}$ ), slabá Van der Waalsova mezi vrstvami (mezi atomy  $\text{Se}^{(1)}$  a  $\text{Se}^{(1)}$ ). Výpočtem získané pásové schéma v recipročním prostoru je na obr. 2.4.5



Obr. 2.4.5 Pásové schéma  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [28].

Minimum vodivostního pásu je opět v centru Brillouinovy zóny. Autoři [28] ovšem našli maximum valenčního pásu ve směru ZF a  $\text{U}\Gamma$  s téměř ekvivalentním píkem ve středu Brillouinovy zóny. Proto je jejich závěr opět ten, že  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  je úzkopásmový polovodič s přímým gapem. Šířka zakázaného pásu vychází asi 0,32 eV. Na rozdíl od [27] autoři získali výpočtem menší energii píku v  $\Gamma$  bodě a dvě šestinásobně degenerované děrové kapsy a jeden sedlový bod. Tomuto popisu spíše odpovídá obvykle užívaný six-walley model. Autoři dále uvádějí vypočítanou hustotu stavů a porovnávají ji s fotoemisními experimenty. Podle [28] jsou experimentální výsledky v dobré shodě s výpočtem. Výpočtem získanou hustotu stavů společně s pozicemi fotoemisních píků uvádím na obr. 2.4.6.



Obr. 2.4.6. Vypočtená hustota stavů  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [28]

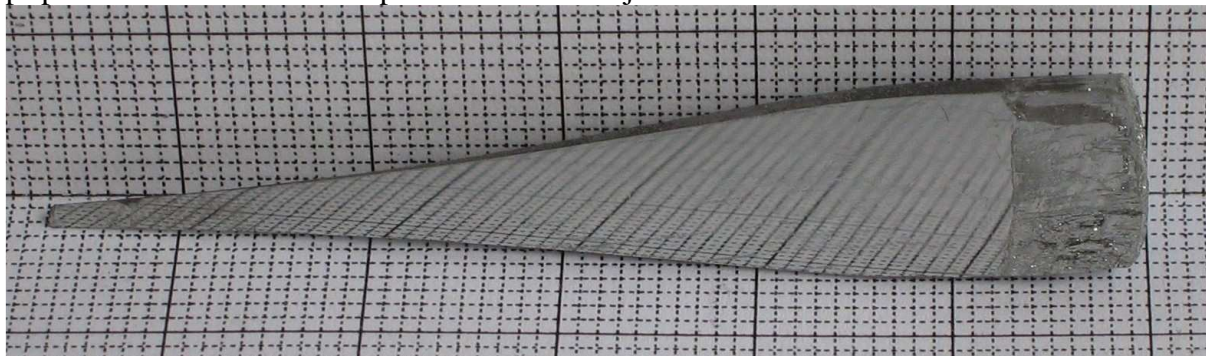
Obě práce potvrzují  $\sigma$  vazbu pomocí p orbitalů kovu a chalcogenidu poblíž Fermiho meze a silný vliv spin-orbitální interakce na pásovou strukturu.

*Pozn.:* Elektronovou strukturu atomu manganu můžeme napsat jako  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ .

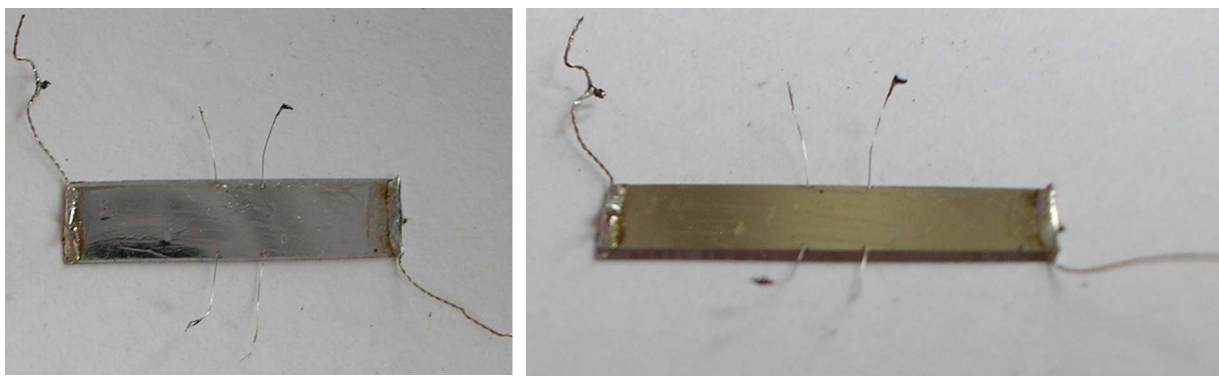
## 2.5. Mechanické vlastnosti krystalů $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Krystaly vzniklé Bridgmanovou metodou mají přirozenou štěpnou plochu kolmou na krystalografickou osu  $c$ . Proto se dají snadno štípat v tomto směru – viz. obr. 2.5.1. Tato vlastnost je zřejmá z rozboru elektronové struktury v kapitole 2.4.

Krystaly jsou jinak značně tvrdé a proto pro přípravu vzorků na měření používáme metodu elektro – erozivního řezání: vzorky řezeme tenkým měděným drátkem, kterým prochází elektrický proud. Tato metoda je nejšetrnější k daným materiálům. Příklad vzorku připraveného na měření transportních vlastností je na obr. 2.5.2.



Obr. 2.5.1. Monokrystal s přirozenou štěpnou plochou [37]



Obr. 2.5.2. Vzorek, vyříznutý z monokrystalu, připravený na měření transportních vlastností

## 2.6. Vlastnosti krystalů $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ s příměsí Mn

Vliv příměsí manganu na vlastnosti  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  byl studován v [7] – [10]. Autoři [7] tvrdí, že každý atom Mn přispívá přibližně jednou děrou do valenčního pásu. Manganem dopovaný  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  však zůstává paramagnetický až do 2 K. Analýza měření ukazuje, že mangan substituuje Sb a zůstává v  $\text{Mn}^{2+}$  stavu s  $S = 5/2$ . Ke stejnému tématu se potom vrací autoři v [8], kteří předpokládají interakci manganu zabudovaného do mřížky  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  s přirozenými antistrukturálními defekty v tomto materiálu. Tím se snižuje efektivita dopování děrami (vlivem příměsí manganu) v dobré shodě s experimentálními výsledky. Krystaly, jejichž vlastnosti zkoumali práce [7] a [8] byly připraveny Bridgmannovou metodou. Naproti tomu autoři [9] a [10] tvrdí o krystalech  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  s příměsí manganu, že jsou feromagnetické s Curieovou teplotou  $T_C = 17$  K, resp.  $T_C = 10$  K. Krystaly zkoumané autory [9] a [10] byly připravovány vertical gradient solidification metodou z práškových materiálů. Výchozí práškové materiály byly podle [10] naváženy do křemenné ampule, která byla posléze evakuována a zatavena. Poté byla vložena do vertikální pece, pomalu zahřívána, aby se vytvořila jedna fáze. Po homogenizaci byla teplota pomalu snižována, čímž došlo k vytvoření monokrystalu přibližně 8 mm velkého.

V práci [10] je zmíněn také vliv Mn na  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Autoři tvrdí, že pozorovali spin glass chování. Opět u krystalů připravených vertical gradient solidification metodou.



Cílem této práce je získat více experimentálních dat o vlivu Mn na vlastnosti  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a porovnat měření na krystalech připravených Bridgmannovou metodou s autory [10].

### 3. Teorie k použitým experimentálním metodám

#### 3.1. Rentgenová difrakce

Ke stanovení mřížkových parametrů a k identifikaci strukturní analýzy se používá **prášková metoda** v **Bragg-Brentanově** autofokusačním uspořádání, využívající difrakce rentgenova záření na mřížce krystalických látek. Popis uspořádání Bragg – Brentanovy metody je v kapitole 4.2.

Difrakci rentgenova záření lze prezentovat jako odraz na soustavě rovnoběžných atomových rovin v krystalu. Dva rovnoběžné paprsky dopadající na soubor krystalových rovin pod úhlem  $\vartheta$  a odražené pod stejným úhlem budou spolu interferovat a k zesílení intenzity dojde v tom případě, když dráhový rozdíl obou paprsků  $\Delta$  bude roven celistvému násobku vlnové délky  $\lambda$  použitého rentgenova záření.

Pro podmínku zesílení intenzity difraktovaného paprsku musí být splněna tzv. **Braggova podmínka**, vyjádřená rovnicí R 3.1.1.

$$\Delta = n\lambda = 2d\sin\vartheta, \quad (\text{R 3.1.1})$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka použitého záření a  $d$  je mezirovinná vzdálenost (nejkratší vzdálenost dvou sousedních rovin). Hodnoty  $d$  souvisí s parametry elementární buňky prostřednictvím vztahů, které lze odvodit na základě geometrických úvah.

Pro hexagonální mřížku platí

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}}, \quad (\text{R 3.1.2})$$

kde  $a, c$  jsou mřížkové parametry,  $(h, k, l)$  Millerovy indexy, což jsou převrácené hodnoty relativních úseků na osách, které vytíná daná rovina. Za použití vhodného programu lze z naměřeného difraktogramu, tj. závislosti intenzity záření dopadajícího na detektor na úhlu  $\vartheta$ , za použití vztahů (R 3.1.1) a (R 3.1.2) stanovit hodnoty  $a, c$ .

#### 3.2. Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu

Při studiu interakce pevné látky s elektromagnetickým zářením můžeme podle Lorenzových představ vycházet z předpokladu, že se pevná látka chová jako soubor nuceně kmitajících oscilátorů. Působením elektromagnetického pole intenzity  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$  o vysoké frekvenci se z rovnovážných poloh vychylují také volné elektrony. Na tyto působí brzdná síla, o které se předpokládá, že je úměrná rychlosti vychylování. Jednorozměrná pohybová rovnice vodivostního elektronu v poli dopadajícího záření je

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} - m^* g \frac{dx}{dt} = eE_0 e^{-i\omega t}. \quad (\text{R 3.2.1})$$

Kde druhý člen je brzdňící člen (reprezentuje brzdění elektronu) a na pravé straně rovnice je síla ( $\vec{F} = e\vec{E}$ ). Konstanta úměrnosti pro brzdňící sílu  $g$  má rozměr  $[g] = \text{s}^{-1}$ . Význam použitých symbolů:  $e$  – náboj elektronu,  $m^*$  – efektivní hmotnost elektronu,  $\omega$  – kruhová frekvence dopadajícího záření.

Předpokládáme řešení rovnice (R 3.2.1) ve tvaru  $x = B \cdot e^{-i\omega t}$ . Po dosazení tohoto řešení zpět do rovnice (R 3.2.1) dostáváme

$$m^* (-\omega^2 B e^{-i\omega t}) + i\omega m^* g B e^{-i\omega t} = eE_0 e^{-i\omega t}. \quad (\text{R 3.2.2})$$

Tj. pro amplitudu výchylky elektronu  $B$  dostáváme

$$B = \frac{eE_0}{m^* \omega(-\omega + ig)}. \quad (\text{R 3.2.3})$$

Jestliže budeme předpokládat, že v jednotkovém objemu materiálu se nachází  $N$  volných elektronů je jeho polarizovatelnost  $P = \frac{eN}{E_0} B$  a komplexní permitivita  $\varepsilon^* = \varepsilon_0 + P$ .

Dosažením (s přihlédnutím k tomu, že v reálném materiálu se na permitivitě podílí i krystalová struktura) získáme pro komplexní permitivitu výraz

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty + \frac{e^2 N}{m^* \omega(-\omega + ig)}. \quad (\text{R 3.2.4})$$

Kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $\varepsilon_\infty$  se nazývá vysokofrekvenční permitivita a vyjadřuje příspěvek mřížky bez volných nositelů.

V optice dále zavádíme komplexní index lomu

$$n^* = n - ik = \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0}}, \quad (\text{R 3.2.5})$$

kde  $n$  je index lomu a  $k$  index absorpce materiálu.

Z rovnic (R 3.2.5) a (R 3.2.4) dostaneme úpravou:

$$(n^*)^2 = (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2ink = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \varepsilon_\infty + \frac{e^2 N}{m^* \omega \varepsilon_0 (-\omega + ig)}. \quad (\text{R 3.2.6})$$

Oddělením reálné a imaginární složky v rovnici (R 3.2.6) získáváme

$$\frac{e^2 N}{m^* \omega \varepsilon_0 (-\omega + ig)} \cdot \frac{\omega + ig}{\omega + ig} = -\frac{e^2 N \omega}{m^* \omega \varepsilon_0 (g^2 + \omega^2)} - i \frac{e^2 N g}{m^* \omega \varepsilon_0 (g^2 + \omega^2)}. \quad (\text{R 3.2.7})$$

Tedy

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty - \frac{e^2 N}{m^* \varepsilon_0} \frac{1}{\left(1 + \frac{\omega^2}{g^2}\right)} = \varepsilon_\infty - \frac{e^2 N}{m^* \varepsilon_0} \frac{\tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (\text{R 3.2.8a})$$

$$2nk = -\frac{e^2 N}{m^* \varepsilon_0 \omega} \frac{g}{\left(1 + \frac{\omega^2}{g^2}\right)} = -\frac{e^2 N}{m^* \varepsilon_0 \omega} \frac{\tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (\text{R 3.2.8b})$$

Kde  $\tau$  je optický relaxační čas, který je dán vztahem  $\tau = \frac{1}{g}$ .

Zavádíme tzv. **plazmovou frekvenci**

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}, \quad (\text{R 3.2.9})$$

pak pro reálnou a imaginární část komplexní permitivity dostáváme

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty \left(1 - \omega_p^2 \frac{1}{\omega^2 + 1/\tau^2}\right), \quad (\text{R 3.2.10a})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = -\varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega \tau} \frac{1}{(\omega^2 + 1/\tau^2)}. \quad (\text{R 3.2.10b})$$

Změřenou závislost reflektivity

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{R 3.2.11})$$

v oblasti vlnových délek poblíž tzv. plazmové hrany (tj.  $\omega = \omega_p$ ) lze porovnat s modelovou funkcí  $R = R(\lambda)$  získanou pomocí výše uvedených vztahů a z jejich srovnání lze získat parametry  $\epsilon_\infty$ ,  $\tau$  a  $\omega_p$ . Z tohoto lze stanovit poměr  $N/m^*$  (viz. rovnice (R 3.2.9)), díky kterému můžeme odhadnout koncentraci volných nositelů ve vzorku.

*Závěr ke kapitole 3.2.:* Výše zmíněné představy lze použít pro odvození koncentrace volných nositelů proudu, jejich optického relaxačního času nebo efektivní hmotnosti ze znalosti odezvy materiálu na dopadající záření, tj. reflektivity a propustnosti, pro různé vlnové délky dopadajícího záření.

### 3.3. Transportní vlastnosti

Ve výpočtech transportních vlastností u polovodiče s komplikovanější pásovou strukturou (nelze použít standardní model parabolických pásů) se vyskytují tzv. Fermiho integrály. **Jednparametrický Fermiho integrál** definujeme jako

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{\exp(x - \eta) + 1}. \quad (\text{R 3.3.1})$$

Závisí na redukované Fermiho mezi  $\eta = \frac{E_F}{kT}$ . Fermiho integrál nelze vyjádřit analytickou funkcí. Často však používáme jeho rozvoj

$$F_n(\eta) = \frac{\eta^{n+1}}{n+1} + \frac{n\pi^2}{6} \eta^{n-1} + \dots \quad (\text{R 3.3.2})$$

**Dvoupametrický Fermiho integrál**

$$I_n(\eta, \beta) = \int_0^\infty \frac{x^n \exp(x - \eta) dx}{(x^2 + \beta^2) [\exp(x - \eta) + 1]^2}, \quad (\text{R 3.3.3})$$

který závisí kromě redukované Fermiho meze ještě na parametru  $\beta$  charakterizujícím nestandardnost zóny – odchylky od parabolické závislosti energie na vlnovém vektoru  $k$ .

### 3.4. Elektrická vodivost

Z řešení Boltzmanovy kinetické rovnice pro nedegenerovaný polovodič s kulově symetrickými energetickými plochami vyplývá, že vztah mezi hustotou proudu a působícím el. polem, jehož intenzita  $\epsilon_x$  ve směru osy  $x$  není příliš velká je

$$J_x = \sigma \cdot \epsilon_x = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{m^*} \epsilon_x, \quad (\text{R 3.4.1})$$

kde  $n$  je koncentrace volných nositelů a

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty \tau E^{3/2} f_0 dE}{\int_0^\infty E^{3/2} f_0 dE} \quad (\text{R 3.4.2})$$

je střední hodnota relaxačního času. Veličinu  $\sigma$ , která je obecně tenzor nazýváme elektrická vodivost. Elektrickou vodivost můžeme také vyjádřit pomocí pohyblivosti  $\mu$ :

$$\sigma = en\mu, \quad (\text{R 3.4.3})$$

kde  $n$  je koncentrace volných nositelů proudu. Z rovnic (R 3.4.3) a (R 3.4.1) vyplývá, že

$$\mu = \frac{e}{m^*} \langle \tau \rangle. \quad (\text{R 3.4.4})$$

Měřením obvykle získáme teplotní závislost elektrické vodivosti, resp. elektrického odporu, která je ovlivněna dvěma faktory: teplotní závislostí  $\langle \tau \rangle$  a teplotní závislostí  $n$ :

Pro  $\langle \tau \rangle$  platí, že

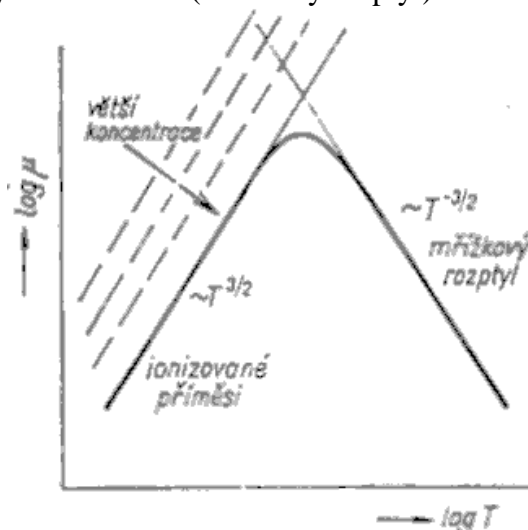
při rozptylu elektronů na fononech (termickém rozptylu) závisí na teplotě jako  $\langle \tau \rangle \approx T^{-3/2}$ , tj. pohyblivost  $\mu \approx T^{-3/2}$ ,

při rozptylu elektronů na ionizovaných příměsích  $\langle \tau \rangle \approx T^{3/2}$ , tj. pohyblivost  $\mu \approx T^{3/2}$ ,

při kombinaci několika rozptylových mechanismů lze výslednou pohyblivost vypočítat jako  $\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i}$ , kde  $\mu_i$  jsou pohyblivosti jednotlivých rozptylových mechanismů,

pro degenerovaný polovodič je  $\langle \tau \rangle \approx T^{-1}$ , tj. pohyblivost  $\mu \approx T^{-1}$ .

Teplotní závislost pohyblivosti u nedegenerovaného polovodiče ilustruje obr. 3.4.1. Při nízkých teplotách převládá rozptyl volných nositelů náboje na ionizovaných příměsích, při vyšších teplotách pak rozptyl na fononech (mřížkový rozptyl).



Obr. 3.4.1 Průběh teplotní závislosti pohyblivosti volných nositelů u nedegenerovaného polovodiče

Teplotní závislost elektrické vodivosti je kromě teplotní závislosti pohyblivosti určena také teplotní závislostí koncentrace volných nositelů náboje.

Tu můžeme vyjádřit pro nedegenerované polovodiče následujícím způsobem:

$$\text{pro vlastní polovodič } n = N_C \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right). \text{ Většinou stačí}$$

uvažovat  $N_C \approx T^{3/2}$  (teplotní závislost  $N_C$ ), případně  $\ln n \approx -\frac{E_g}{2k} \frac{1}{T}$  (teplotní závislost

Fermiho meze), kde  $N_C$  je tzv. efektivní hustota stavů;  $E_F$  je Fermiho energie;  $E_g$  šířka zakázaného pásu polovodiče;  $h$  Planckova konstanta a  $k$  Boltzmanova konstanta.

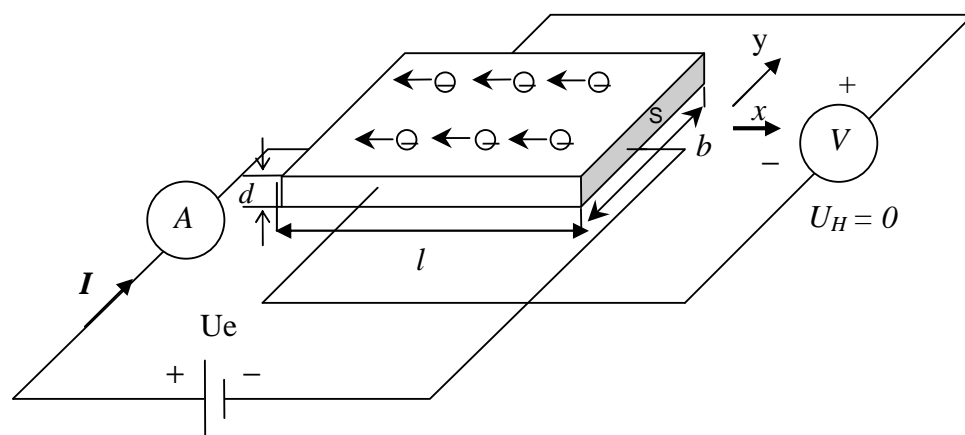
U polovodiče s donory, tj. polovodiče typu n je opět  $n = N_C \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right)$ . Zde je stejná teplotní závislost  $N_C$ , tj.  $N_C \approx T^{3/2}$  ale poloha Fermiho meze závisí na teplotě. V rozsahu nízkých teplot je  $\ln n \approx -\frac{E_D}{2k} \frac{1}{T}$ , při vyšších teplotách dochází k úplné ionizaci donorů, tj.  $n = N_D$  je koncentrace donorů a při vysokých teplotách k vlastním přeskokům, tj. opět  $\ln n \approx -\frac{E_g}{2k} \frac{1}{T}$ .

U degenerovaného polovodiče  $n \approx N_C \left(\frac{E_F}{kT}\right)^{3/2}$ . Na rozdíl od vlastního polovodiče se zde poloha Fermiho meze ani koncentrace volných nositelů proudu s teplotou příliš nemění.

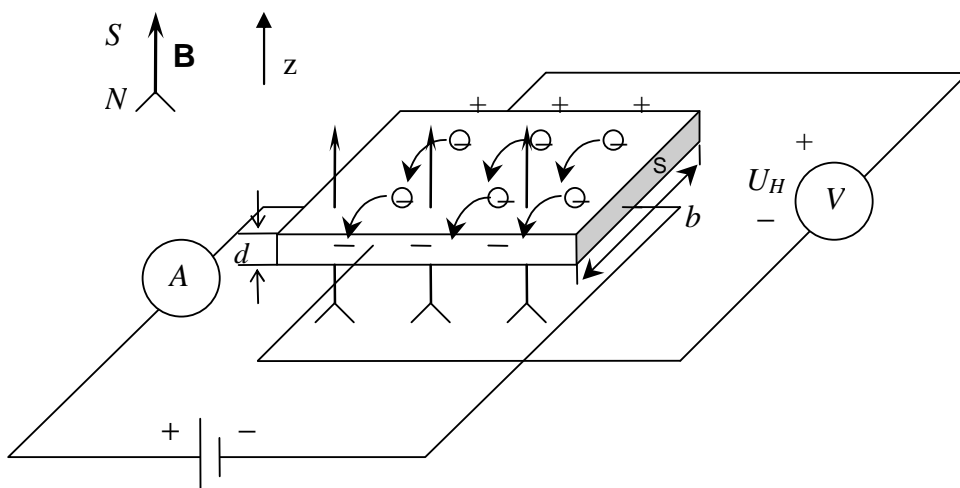
Pro degenerované polovodiče dále z řešení Boltzmanovy kinetické rovnice vyplývá, že  $\rho = \rho_i + \rho(T)$ , kde  $\rho_i$  obvykle připisujeme nečistotám v materiálu a  $\rho(T) \approx T$  pro oblast pokojových teplot. Z teplotní závislosti elektrické vodivosti nebo měrného odporu  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  by nejspíše bylo možné zjistit i mechanismus rozptylu volných nositelů náboje. Ten se však obvykle určuje jinak (viz. Hallův jev – kapitola 3.5.). Větší elektrický odpor při dané teplotě obvykle znamená silnější mechanismus rozptylu nebo větší množství nečistot (defektů) ve vzorku. Lze z něj usuzovat i množství volných nositelů náboje.

### 3.5. Hallův jev

Na obr 3.5.1 je schéma experimentu pro měření transportních vlastností se zvolenou vztahnou soustavou. V označení podle obr. 3.5.1 vzorkem prochází el. proud ve směru osy x. Rozměry vzorku jsou  $l$  ve směru osy x,  $b$  ve směru osy y a  $d$  ve směru osy z.



Obr. 3.5.1 Pohyb elektronů bez vlivu magnetického pole



Obr. 3.5.2 Pohyb elektronů zlomek sekundy po vložení magnetického pole

Vložíme-li na vzorek magnetické pole ve směru osy  $z$ :  $\vec{B} = (0,0,B)$  začne na volné nosiče náboje působit navíc Lorenzova síla. Pohybové rovnice elektronu pro tento případ jsou

$$m^* \dot{v}_x = -e\mathcal{E}_x - ev_y B, \quad (\text{R 3.5.1a})$$

$$m^* \dot{v}_y = -e\mathcal{E}_y + ev_x B. \quad (\text{R 3.5.1b})$$

Řešením těchto pohybových rovnic dostaneme výsledky pro hustoty proudů tekoucí vzorkem:

$$J_x = \frac{ne^2}{m^*} \left\{ \frac{\tau \mathcal{E}_x}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \mathcal{E}_y \right\}, \quad (\text{R 3.5.2a})$$

$$J_y = \frac{ne^2}{m^*} \left\{ \frac{\tau \mathcal{E}_y}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \mathcal{E}_x \right\}. \quad (\text{R 3.5.2b})$$

Kde  $\omega = \frac{eB}{m^*}$ . Uvážíme-li pouze slabé magnetické pole  $\omega^2 \tau^2 \ll 1$  a nutnost středovat  $\tau$ , pak dostáváme konečné výsledky:

pro směr osy  $x$  je  $J_x = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{m^*} \mathcal{E}_x$ . Tj. elektrická vodivost vzorku ve směru osy  $x$  se

nezměnila (zůstala stejná jako bez vlivu magnetického pole), viz. kapitola 3.4. To je dáno tím, že jsme uvažovali pouze slabé magnetické pole. Díky vlivu magnetického pole vzniká elektrické pole ve směru osy  $y$ , které měříme jako Hallovo napětí).

Po ustavení rovnováhy sil (magnetické a síly vzniklé díky nahromadění náboje na hranách

vzorku) dostáváme pro směr osy  $y$ :  $\mathcal{E}_y = -\frac{\omega \langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} \mathcal{E}_x$  ( $\Leftarrow J_y = 0$ ), tj.

$$\mathcal{E}_y = \mathcal{E}_H = -\frac{eB}{m^*} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} \mathcal{E}_x = R_H B \sigma \mathcal{E}_x = R_H B J_x. \quad (\text{R 3.5.3})$$

Na vzorku tedy měříme **Hallovo napětí**:

$$U_H = \mathcal{E}_H b = R_H B \frac{I_x}{bd} b = \frac{R_H B}{d} I_x, \quad (\text{R 3.5.4})$$

kteří závisí na tloušťce vzorku, velikosti magnetické indukce, proudu tekoucím vzorkem a na tzv. **Hallově konstantě**  $R_H$ .

Z rovnice (3.5.3) dostáváme, že

$$R_H = -\frac{1}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \equiv -\frac{r}{ne}. \quad (\text{R 3.5.5})$$

Z Hallovy konstanty můžeme tedy zjistit koncentraci volných nositelů náboje  $n$ . Poslední důležitý výsledek dostáváme z rovnic (R 3.4.1) a (R 3.5.5), tj.

$$R_H \sigma = r \mu_H. \quad (\text{R 3.5.6})$$

Měřením elektrické vodivosti vzorku ve směru osy  $x$  ( $\sigma$ ) a Hallovy konstanty ( $R_H$ ) pro různé teploty můžeme zjistit mechanismus rozptylu volných nositelů náboje.

Uvažme například, že  $\langle \tau \rangle \approx T^{-s}$ , pak  $\mu \approx T^{-s}$ , tj.  $\ln \mu \approx -s \ln T$ . Protože  $r$  (rozptylový faktor) je konstanta, lze určením směrnice závislosti  $\ln(R_H \sigma)$  na  $\ln T$  určit  $s$ . Z kapitoly 3.4 víme jaká je teplotní závislost pohyblivosti u různých mechanismů rozptylu volných nositelů náboje.

*Pozn.:*  $r = \frac{\mu_H}{\mu}$  je tzv. rozptylový faktor, jehož hodnota závisí na rozptylovém mechanismu nositelů náboje. Pro nedegenerované polovodiče je  $r = 1,18$  pro rozptyl nositelů náboje na akustických fononech,  $r = 1,93$  pro rozptyl nositelů na ionizovaných příměsích. Pro degenerované polovodiče je  $r = 1$ .

*Pozn.:* Pro silná magnetická pole a smíšenou vodivost (volnými nositeli náboje jsou jak elektrony tak díry) se výše uvedené vztahy komplikují hlavně závislostí  $R_H$  na indukci magnetického pole  $B$ . V našem případě však můžeme uvedené jednoduché výsledky použít pro vyhodnocení uskutečněných měření.

### 3.6. Magnetovodivostní jev

Řešíme-li pohybové rovnice v případě Hallova jevu (tj. rovnice (R 3.5.1a) a (R 3.5.1b)) dostáváme řešení (tj. rovnice (R 3.5.2a) a (R 3.5.2b)). Výrazná změna oproti jejich řešení v případě Hallova jevu nastane uvažíme-li silnější magnetické pole ( $\omega^2 \tau^2 < 1$ ). Potom jejich řešením dostáváme (vše pro směr osy  $x$ )

$$J_x = \frac{ne^2}{m^*} \left\{ \langle \tau \rangle - \omega^2 \langle \tau^3 \rangle + \frac{\omega^2 \langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle} \right\} \epsilon_x. \quad (\text{R 3.6.1})$$

Označíme-li  $\sigma_0 = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{m^*}$  elektrickou vodivost vzorku bez vlivu magnetického pole, pak dochází ke změně elektrické vodivosti  $\Delta \sigma$  s magnetickým polem. Tuto změnu můžeme vyjádřit jako

$$-\frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} = \sigma_0^2 R_H^2 B^2 \xi. \quad (\text{R 3.6.2})$$

Kde  $\xi = \frac{\langle \tau^3 \rangle \langle \tau \rangle}{\langle \tau^2 \rangle^2} - 1$  je koeficient magnetovodivosti.

Pro termální rozptyl (tj. rozptyl volných nositelů proudu na fononech) je  $\xi = 0,275$ , tj. dochází k poklesu vodivosti s magnetickým polem.

### 3.7. Magnetické vlastnosti



Měřením magnetických vlastností zjišťujeme odezvu látek na magnetické pole. Měříme obvykle závislost magnetizace  $M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H}$ , kde  $F$  je volná energie,  $H$  intenzita magnetického pole a  $V$  objem dané látky, na teplotě při konstantní hodnotě vnějšího magnetického pole a závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli při konstantní teplotě. Magnetizace jako vlastnost látky lze přisoudit sumě magnetických momentů v jednotce objemu. Další důležitou veličinou, kterou měříme, je magnetická *susceptibilita*  $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ , v jednoduchém případě lze susceptibilitu určit na základě přibližného vztahu:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B}, \quad (\text{R 3.7.1})$$

kde  $B$  je magnetická indukce,  $\mu_0$  permeabilita vakua, a její závislost na teplotě. Pro interpretaci dat získaných z měření je vhodnější hmotnostní susceptibilita  $\chi_g = \frac{\chi}{\rho}$  v jednotkách  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  nebo molární susceptibilita  $\chi_m = \chi V_m$  v jednotkách  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ .  $\rho$  je hustota dané látky a  $V_m$  je objem 1 molu ( $6,022 \cdot 10^{23}$  vzorcových jednotek (anglicky formula units) dané látky).

Z hlediska chování látky ve vnějším magnetickém poli můžeme látky rozdělit na: Látky magneticky neuspořádané, tj. diamagnetické ( $\chi < 0$ ) a paramagnetické ( $\chi > 0$ ) a látky magneticky uspořádané (feromagnetické, antiferomagnetické, ...)

*Diamagnetismus* je vyvolán snahou elektrických nábojů odstínit vnitřek tělesa od přiloženého magnetického pole. Diamagnetické látky vykazují zápornou susceptibilitu, která by měla zůstat prakticky konstantní při změně teploty. Tyto látky mírně zeslabují vliv vnějšího magnetického pole a toto chování je typické pro atomy či ionty s plně zaplněnými slupkami. **Langevinův vztah pro diamagnetickou susceptibilitu** je

$$\chi_{dia}^{mol} = -\frac{\mu_0 N_A \mu}{B} = -\frac{\mu_0 N_A Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle, \quad (\text{R 3.7.2})$$

kde  $\langle r^2 \rangle$  je střední hodnota kvadratické vzdálenosti elektronu od jádra,  $e$  elementární náboj,  $Z$  atomové číslo,  $N_A$  Avogadrova konstanta a  $m$  hmotnost. Diamagnetické jsou např. vzácné plyny, kationy alkalických kovů nebo měď, zlato a stříbro. Typické hodnoty diamagnetické susceptibilitu:  $\chi_{dia} = (10^{-11} - 10^{-13}) \text{m}^3/\text{mol}$ .

*Paramagnetismus* je vázán na atomy či ionty s neúplně obsazenou valenční slupkou (s nepárovými elektrony). Paramagnetické látky vykazují kladnou susceptibilitu. Základem pro teorii výpočtu magnetické susceptibilitu volných iontů je výpočet energetických změn vyvolaných magnetickým polem přes poruchový počet druhého řádu.

$$\Delta E_n = \mu_B \hat{H} \langle n | \hat{L} + 2\hat{S} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{\left| \langle n | \mu_B \hat{H} (\hat{L} + 2\hat{S}) | n' \rangle \right|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8m} H^2 \left\langle n \left| \sum_i x_i^2 + y_i^2 \right| n \right\rangle \quad (\text{R 3.7.3})$$

První dva členy v R 3.7.3 jsou paramagnetické a třetí diamagnetický. První člen se nazývá **Zeemanův**, druhý **van Vleckův** a třetí vyjadřuje diamagnetický příspěvek, neboli Larmorovu diamagnetickou susceptibilitu. Jak je známo z kvantové mechaniky, jednoelektronové hladiny jsou popisovány pomocí kvantových čísel  $l$  a  $s$ , kdy kvantové číslo  $l$  určuje orbitální moment hybnosti a  $s$  spin. Kvantové číslo  $l$  může mít hodnoty od  $(+l)$  do  $(-l)$  tedy  $2l + 1$  a jsou možné dvě hodnoty pro spin  $+1/2$  a  $-1/2$ . Z toho plyne že máme  $2(2l+1)$  elektronových hladin pro  $n$

elektronů ve slupce. V případě absence coulombovských interakcí mezi elektrony by byl základní stav  $2(2l+1)$  krát degenerovaný.

Coulombovská interakce tuto degeneraci významně snižuje. Zaplňování slupek elektrony proto probíhá podle tzv. **Hundových pravidel**.

Pokud nyní budeme řešit (R 3.7.3) dosazováním příslušných kvantových čísel popisujících jednotlivé elektronové stavy atomů či iontů, získáme několik řešení možných elektronových uspořádání a příslušnou magnetickou susceptibilitu určíme jako druhou derivaci energetické změny základního stavu podle magnetického pole (R 3.7.4)

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2}. \quad (\text{R 3.7.4})$$

Prvním z těchto řešení je elektronový stav iontu pro  $L > 0$ ;  $S > 0$  a  $J = 0$ . Tato elektronová konfigurace přísluší uspořádání  $d^4$  a  $f^6$ . Dosazením zjistíme, že první člen R 3.7.3 je nulový a výsledkem je

$$\Delta E_0 = \sum_n \frac{\left| \langle 0 | \mu_B \hat{H} (\hat{L} + 2\hat{S}) | n \rangle \right|^2}{E_n - E_0} + \frac{e^2}{8m} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i x_i^2 + y_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (\text{R 3.7.5})$$

Po úpravě se dostaneme k výsledku

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = \frac{2N\mu_B^2}{V} \sum_n \frac{\left| \langle 0 | \hat{H} (\hat{L} + 2\hat{S}) | n \rangle \right|^2}{E_n - E_0} + \chi_{dia}. \quad (\text{R 3.7.6})$$

V tomto případě hovoříme o tzv. **van Vleckově paramagnetismu**. Z výrazu je patrné, že magnetická susceptibilita je teplotně nezávislá.

Druhým možným řešením je elektronový stav iontu pro  $L > 0$ ;  $S > 0$  a  $J > 0$ . Dosazením příslušných hodnot do (R 3.7.3) zjistíme, že ani jeden z členů není nulový, nicméně platí, že první člen je výrazně větší než člen druhý a třetí. Tudíž tyto členy můžeme zanedbat. V tomto případě je základní stav  $(2J + 1)$  krát degenerovaný a výpočet směřuje na diagonalizaci  $(2J + 1)$  dimensionální matice.

Výsledkem je

$$\hat{L}_z + 2\hat{S}_z = g(LSJ)\hat{J}, \quad (\text{R 3.7.7})$$

kde  $g$  je **Landeův faktor**

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (\text{R 3.7.8})$$

*Pozn.:* Pro volný elektron  $S = 1/2$ ,  $L = 0 \Rightarrow J = L + S = 1/2$  je  $g = 2$ .

*Pozn.:* Pro  $L = 0 \Rightarrow J = S$  je  $g = 1 + \frac{S(S+1) + S(S+1)}{2S(S+1)} = 2$ .

Tento výsledek však platí pouze pro  $(2J + 1)$  rozměrnou množinu stavů, která tvoří degenerovaný základní stav v nulovém magnetickém poli. V magnetickém poli je však degenerace sejmuta a základní stav je rozštěpen na  $(2J + 1)$  ekvidistantních hladin. Protože rovnovážné obsazení těchto hladin je dáno Boltzmannovými faktory a magnetický moment iontu s celkovým kvantovým číslem  $J$  je  $\mu = -g\mu_B J$  dostáváme pro závislost magnetizace na indukci magnetického pole v paramagnetickém stavu, tzv. Magnetizační křivku, popsanou tzv. Brillouinovu funkcí:

$$M = M_S B_J(y), \quad (\text{R 3.7.9})$$

kde  $M_S$  je tzv. nasycená magnetizace (magnetizace, kterou by vzorek vykazoval po vložení do velkého vnějšího magnetického pole). *Nasycenou magnetizaci* můžeme vyjádřit jako

$$M_S = ng\mu_B J, \quad (\text{R 3.7.10})$$

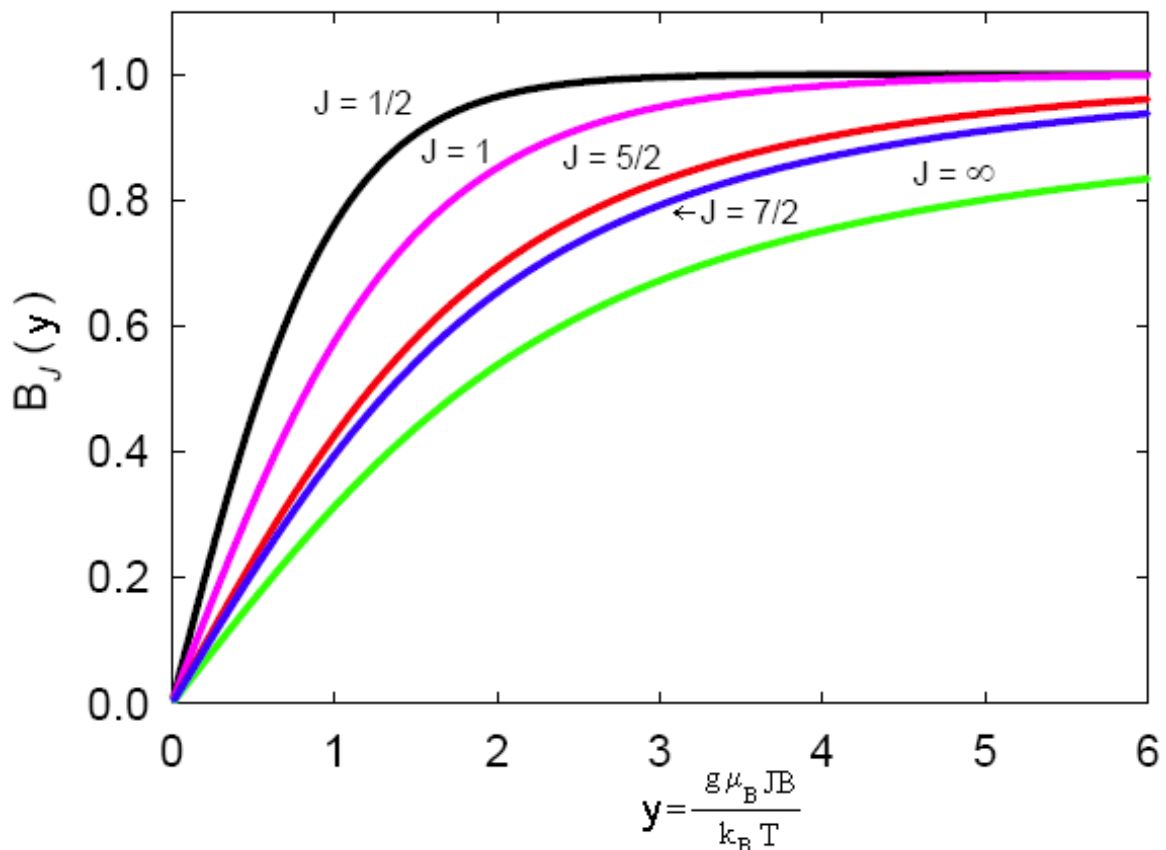
kde  $n$  je koncentrace magnetických iontů.

Vlastní *Brillouinova funkce*  $B_J(y)$  má potom tvar

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} y\right), \text{ kde } y = \frac{g\mu_B JB}{k_B T}. \quad (\text{R 3.7.11})$$

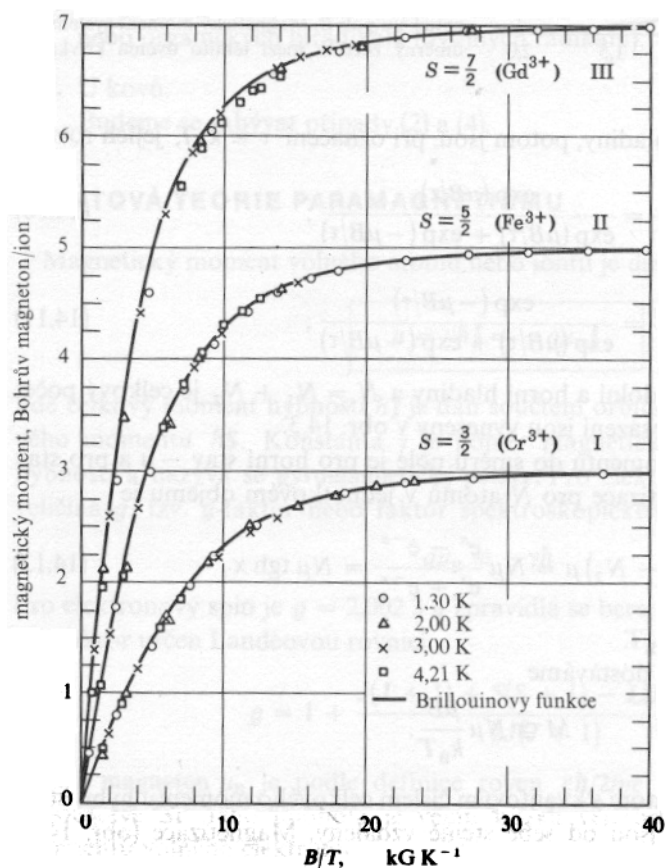
U přechodových kovů lze předpokládat zamrznání orbitálního momentu, tj.  $J=S$ .

Průběh Brillouinovy funkce je naznačen na obr. 3.7.1



Obr. 3.7.1: Průběh Brillouinovy funkce pro různé hodnoty  $J$

Důležitou vlastností Brillouinovy funkce je, že v závislosti  $M/M_S$  na  $B/T$ , kde  $M$  je magnetizace,  $M_S$  nasycená magnetizace,  $B$  indukce magnetického pole a  $T$  teplota (tzv. Langevinovo generalizované škálování) leží všechny experimentálně naměřené křivky (pro všechny teploty) na sobě. Zatímco v závislosti magnetického momentu pouze na indukci magnetického pole se liší křivky pro jednotlivé teploty. Ukázka typických průběhů magnetizačních křivek v tzv. Langevinově generalizovaném škálování je na obrázku 3.7.2. V limitě  $J \rightarrow \infty$  přechází Brillouinova funkce na Langevinovu funkci známou z klasického přístupu.



Obr. 3.7.2: Brillouinova funkce v tzv. Langevinově generalizovaném škálování [39]

Ze vztahu (R 3.7.9) a definice magnetické susceptibility (R 3.7.1) lze nyní snadno vyjádřit susceptibilitu paramagnetické látky. Pro limit vysokých teplot nebo malých magnetických polí dostáváme

$$\chi^{mol} = \frac{\mu_0 M}{B} \cong \frac{C}{T} = \frac{N_A \mu_0}{3k_B} \frac{\mu_{eff}^2}{T}. \quad (\text{R 3.7.12})$$

Vztah ve tvaru R 3.7.12 pro paramagnetickou susceptibilitu je znám pod označením **Curieův zákon**. Konstantu  $C$  nazýváme **Curieovou konstantou** a skrývá v sobě informaci o efektivním magnetickém momentu, který můžeme vypočítat jako

$$\mu_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (\text{R 3.7.13})$$

pro izolovaný atom ( $J = L+S$  je celkový magnetický moment iontu,  $g$  je Landeův  $g$ -faktor a  $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$  je Bohrův magneton). V pevné látce buď zůstává tento magnetický moment nezměněn (většina lanthanoidů) nebo dochází k tzv. zamrznání orbitálního momentu (přechodové kovy). U přechodových kovů je velmi často  $J = S$ . Tj.  $\mu_{eff} = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B$ . Počítáme s hodnotou  $g = 2$  odpovídající případu, kdy  $J = S$ .

Z fitování teplotní závislosti magnetizace (resp. susceptibility) Curieovým zákonem lze určit efektivní magnetický moment  $\mu_{eff}$ , resp. magnetický moment odpovídající celkovému  $J$  (nebo  $S$ ). Obdobně z fitování magnetizační křivky Brillouinovou funkcí. Z tohoto jsem určoval oxidační stav (valenci) magneticky aktivního iontu.

Paramagnetická susceptibilita vodivostních elektronů je jev, který není dostatečně vysvětlen pomocí klasické teorie volných elektronů. Příspěvek vodivostních elektronů k magnetizaci je obvykle paramagnetický teplotně nezávislý.

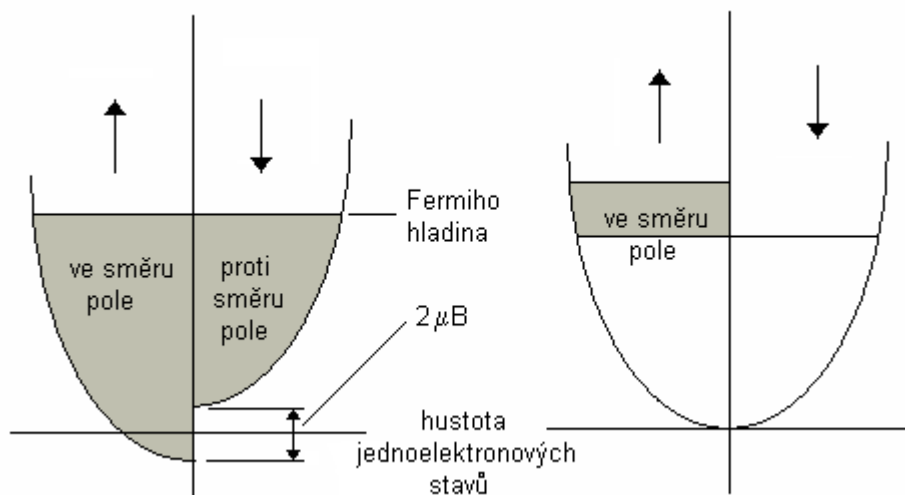
Tento jev osvětlil Pauli za použití Fermiho-Diracovy rozdělovací funkce (**Pauliův paramagnetismus vodivostních elektronů**). Předpokládejme chvíli pro jednoduchost, že systém má pouze 2 hladiny („spin up“ a „spin down“). Rovnovážná obsazení těchto hladin jsou stejná bez působení magnetického pole (2 krát degenerovaná hladina), avšak liší se při zapnutí magnetického pole. Pravděpodobnost rovnoběžné orientace atomového momentu se směrem pole  $B$  je  $\exp(\mu \cdot B/k_B T)$ , zatímco pravděpodobnost orientace v opačném směru je  $\exp(-\mu \cdot B/k_B T)$ . Proto nám klasický výsledek pro magnetizaci dává hodnotu

$$M = N\mu \frac{\mu B}{k_B T}. \quad (\text{R 3.7.14})$$

Většina vodivostních elektronů však nemůže obrátit orientaci svého momentu vzhledem k magnetickému poli, protože většina elektronových stavů se spiny, které jsou rovnoběžné s polem, je již obsazena. Proto z celého množství elektronů může převrátit orientaci svého momentu jenom malá část elektronů nacházejících se v okolí Fermiho meze, tedy  $T/T_F$ , kde  $T$  je teplota a  $T_F$  teplota odpovídající energii na Fermiho hladině. Vztahem pro magnetizaci  $M$  potom je

$$M = N\mu \frac{\mu B}{k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} = N\mu \frac{\mu B}{k_B T_F}. \quad (\text{R 3.7.15})$$

Z výrazu je tedy patrné, že magnetizace je nezávislá na teplotě, což souhlasí s experimentálními daty. Situace je vysvětlena na obr. 3.7.3, kde tmavě jsou vyznačeny obsazené stavy. Počet elektronů v pásech souhlasných s polem a nesusouhlasných s polem se vyrovná tak, aby souhlasily jejich energie na Fermiho hladině. Právý obrázek naznačuje přebytek elektronů se spiny orientovanými s polem. Právě tento přebytek jednoelektronových stavů je příčinou paramagnetismu.



Obr. 3.7.3: Popis Pauliho paramagnetismu. V levé části obrázku je zobrazeno štěpení hustoty jednoelektronových stavů díky magnetickému poli. V pravé části je zobrazen přebytek nespárovaných elektronů zodpovědný za paramagnetické chování.

Soubor iontů v pevné látce se tedy může chovat buď diamagneticky (záporná magnetická susceptibilita nezávislá na teplotě) nebo paramagneticky (kladná magnetická susceptibilita, která se s teplotou buď nemění (van Vleckův paramagnetismus, Pauliův paramagnetismus vodivostních elektronů) nebo jejich susceptibilita sleduje tzv. Curieův

zákon  $\chi = \frac{C}{T}$ ). Pak hovoříme o tom, že se magnetické ionty v pevné látce chovají jako soubor nezávislých iontů.

Magnetické vlastnosti mnohých látek ukazují při určitých teplotách na vznik interakcí mezi magnetickými momenty a důsledkem je tzv. magnetické uspořádání materiálu. V případě, že by mezi jednotlivými momenty příslušných atomů neexistovala žádná interakce, magnetická susceptibilita by při nízkých teplotách dosahovala značných hodnot, ale nedošlo by k žádnému magnetickému uspořádání struktury ani při nejnižších teplotách. Mezi jednotlivými momenty sice působí dipól-dipólová interakce, ale je velmi slabá a vyvolala by magnetické uspořádání při teplotách nižších než 1 K. Ze zkušenosti však víme, že existuje řada materiálů, které mají teplotu magnetického uspořádání (tzv. Curieovu teplotu) výrazně vyšší, řádově až ve stovkách kelvin. Z toho je nutné usoudit na existenci dalších druhů interakcí, které jsou schopny magnetické uspořádání vyvolat [34].

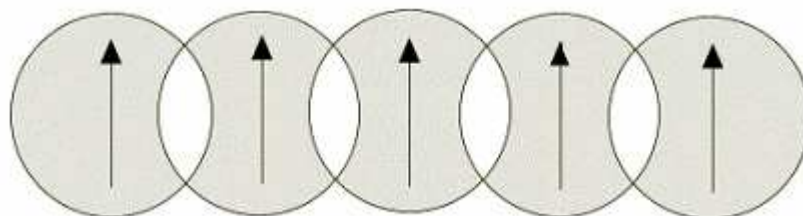
Párové korelace spinů jsou popsány vztahem

$$H_{ex}^{ij} = -2J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (\mathbf{R} \ 3.7.16)$$

kde  $J_{ij}$  je tzv. výměnný integrál, který popisuje elektromagnetickou interakci v rámci kvantové mechaniky.

Rozlišujeme dva základní druhy interakcí, které vyvolávají magnetické uspořádání. Hlavními parametry, podle kterých interakce rozlišujeme, je jejich energie a vzdálenost, na kterou efektivně působí.

*Přímá výměnná interakce* je typická pro kovy s hraničními  $d$  orbitaly, zejména  $3d$  ( $4d$ ,  $5d$ ) a u některých lehkých  $f$ -prvků. Dále je typická pro intermetalické sloučeniny s výraznými překryvy vlnových funkcí stejného typu atomů stejného druhu. Interakce je velmi silná, protože hodnota výměnného integrálu dosahuje  $J_{ij} \approx 10^2 - 10^3$  K. Jedná se o přímou interakci mezi nejbližšími sousedy, kdy dochází k přímému překryvu vlnových funkcí, a tato interakce je definována jako krátkodosahová. Schematicky ji můžeme znázornit obr. 3.7.4.

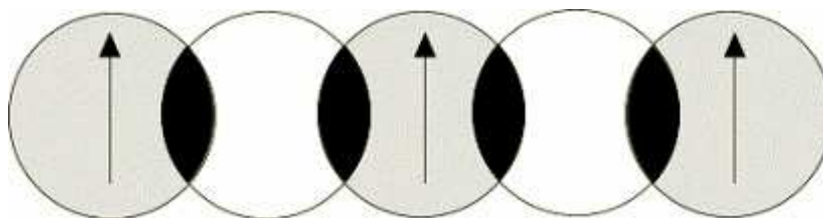


Obr. 3.7.4. Přímá výměnná interakce

Tato interakce se vyskytuje typicky u kovů jako je Fe, Co a Ni.

*Nepřímé výměnné interakce:*

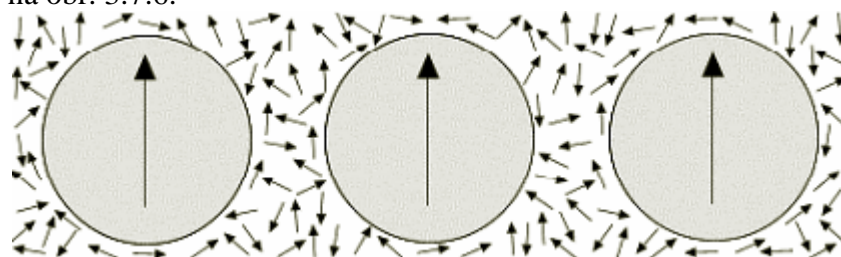
1) *Superexchange*: někdy nazývaná též jako supervýměna, je charakteristická interakcí elektronových stavů s valenčními stavy ligandů ležících mezi magnetickými ionty. Tato interakce je typická pro velkou řadu nekovových sloučenin hlavně  $3d$ , ale i  $4d$ ,  $5d$  a lehkých  $5f$  kovů s ligandy s neuzavřenou  $p$  slupkou ligandů. Vyskytuje se často v iontových sloučeninách oxidů a sulfidů. Častá je též v intermetalických sloučeninách  $4f$  a  $5f$  kovů s kovy  $p$  a  $d$ , kde se vyskytuje kovalentní či kovová vazba. Hodnota výměnného integrálu je  $J_{ij} \approx 10^0 - 10^2$  K. Tuto interakci můžeme graficky znázornit obr. 3.7.5.



Obr. 3.7.5: Superexchange (supervýměna)

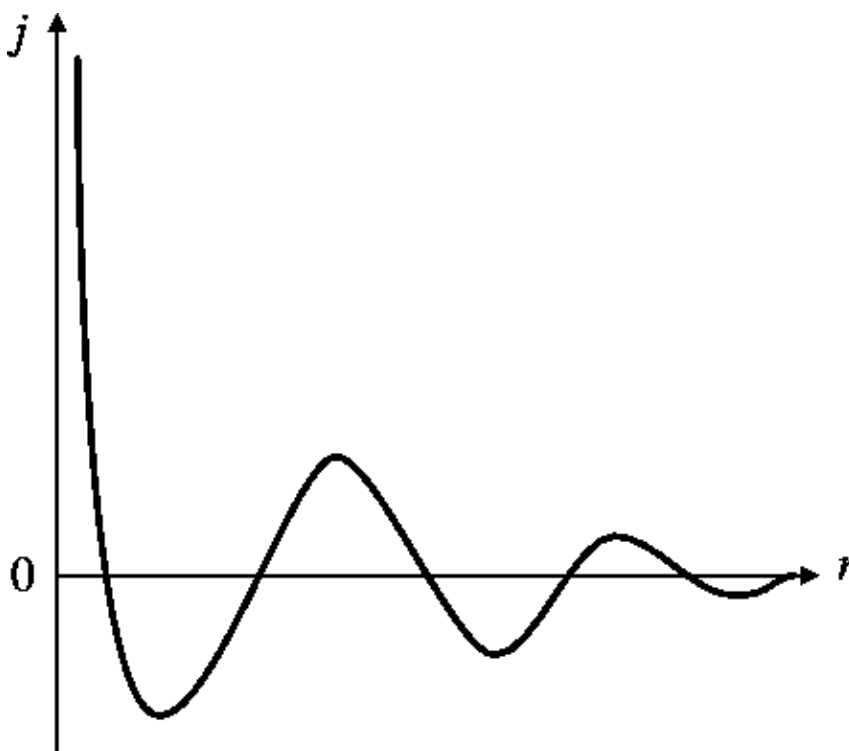
Tato interakce se vyskytuje např. u MnO a MnF<sub>2</sub>.

2) *Interakce RKKY* také patří do skupiny nepřímých interakcí. Její název je odvozen od počátečních písmen jmen čtyř vědců (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida*) [35], kteří ji společně vytvořili. Interakce RKKY je zprostředkována vodivostními elektrony nebo valenčními děrami. Vodivostní elektrony ve sloučenině v sobě přenášejí též informaci o magnetickém prostředí, ze kterého vyšly. Přestože se jedná o interakci výrazně slabší než je např. přímá výměnná interakce, důležité je, že tato interakce je dalekodosahová. S touto interakcí se setkáváme typicky v 3d a 4f intermetalických sloučeninách. Graficky vyjádřena je tato interakce na obr. 3.7.6.



Obr. 3.7.6 Interakce RKKY

Tato interakce má již modulovaný charakter. Její intenzita klesá s třetí mocninou vzdálenosti a má tvar uvedený na obr. 3.7.7 [36].



Obr. 3.7.7 Charakter oscilačního členu interakce RKKY

Výraz výměnného integrálu je úměrný výrazu

$$J_{i,j} = -\frac{2m^* k_f^4}{\pi \hbar^2} J_{pd}^2 F(2k_f r_{ij}) \exp\left(-\frac{r_{ij}}{l_h}\right) \quad [\text{R 3.7.17}]$$

kde  $m^*$  je efektivní hmotnost volných nositelů proudu,  $k_f$  Fermiho vlnový vektor,  $\hbar$  Planckova konstanta,  $J_{pd}$  výměnný integrál mezi lokalizovanými spiny a volnými nositeli náboje  $r_{ij}$  vzdálenost mezi lokalizovanými spiny na místech  $i$  a  $j$ ,  $F(2k_f r_{ij})$  je oscilační člen interakce RKKY a  $l_h$  je střední volná dráha děr. Oscilační člen interakce RKKY je úměrný výrazu

$$F(2k_f r_{ij}) \approx \frac{\cos(2k_f r_{ij})}{r_{ij}^3}. \quad (\text{R 3.7.18})$$

Jedním ze základních typů magnetického uspořádání je feromagnetismus. Důsledkem výše uvedených výměnných interakcí je pravidelné uspořádání momentů atomů či iontů ve struktuře. Dochází ke vzniku periodické magnetické elementární buňky, která má obvykle nižší symetrii než krystalografická elementární buňka.

Výměnná interakce, která je příčinou magnetického uspořádání se nazývá, tzv. výměnným polem. Toto výměnné pole je analogické magnetickému poli  $B_E$  a jeho velikost může dosahovat až  $10^3$  T. Předpokládáme, že každý magnetický atom je vystaven magnetickému poli ostatních spinů. Těmto spinům odpovídá celková magnetizace  $M$  a platí vztah

$$B_E = \lambda M, \quad (\text{R 3.7.19})$$

kde  $\lambda$  je konstanta nezávislá na teplotě a nazývá se **Weissův koeficient molekulárního pole**. Proti tomuto poli působí tepelný pohyb a při dostatečně vysoké teplotě, která je charakteristická pro daný materiál, dojde k rozrušení magnetického uspořádání. **Curieova teplota** –  $T_C$ , je teplota nad níž je spontánní magnetizace nulová a odděluje neuspořádanou paramagnetickou fázi od feromagnetické.  $T_C$  lze vyjádřit pomocí  $\lambda$ . Pokud máme paramagnetickou fázi v magnetickém poli  $B_A$ , dojde ke vzniku spontánní magnetizace a ta způsobí vznik nenulového magnetického výměnného pole  $B_E$ . Je-li  $\chi_p$  paramagnetická susceptibilita materiálu, potom platí

$$\mu_0 M = \chi_p (B_A + B_E). \quad (\text{R 3.7.20})$$

Paramagnetická susceptibilita se řídí Curieovým zákonem (R 3.7.12). Dosazením (R 3.7.19) a (R 3.7.20) do (R 3.7.12) dostaneme vztah

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_A} = \frac{C}{T - C\lambda}, \quad (\text{R 3.7.21})$$

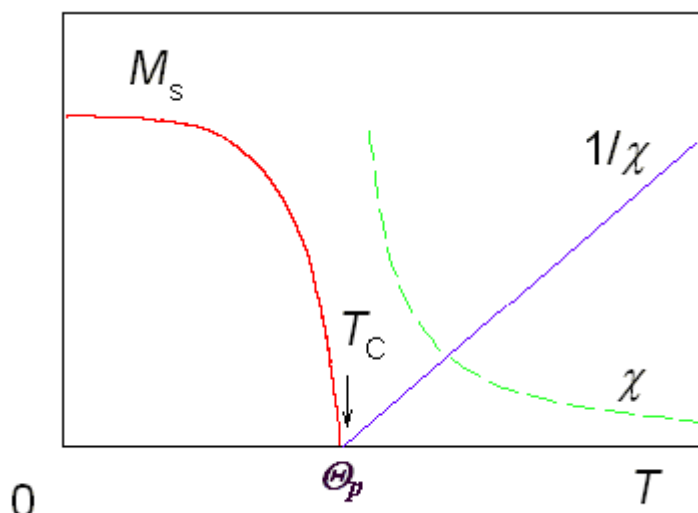
který nazýváme **Curieův** – **Weissův** **zákon**

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}, \text{ kde } \Theta_p = C\lambda. \quad (\text{R 3.7.22})$$

Zde dochází k posunu Curieova zákona o  $\Theta_p$  (obvykle  $> 0$ ), tzv. paramagnetická Curieova teplota.

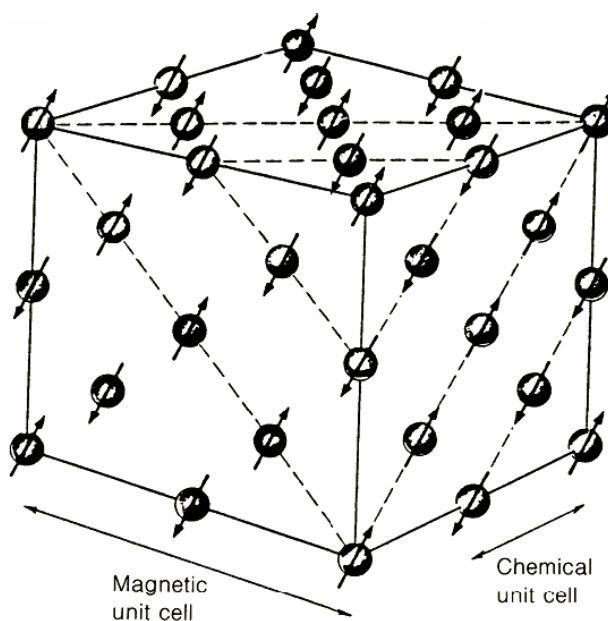
Obr. 3.7.8 zobrazuje typický průběh magnetické susceptibility (čárkovaně) a magnetizace (na obr. 3.7.8. vlevo) feromagnetické sloučeniny. Hodnota  $\Theta_p$  ( $C$ ) se získá vynesáním závislosti reciproké susceptibility na teplotě nebo přímo pomocí fitu. V případě feromagnetického chování je Weissův koeficient molekulárního pole větší než 0.





Obr. 3.7.8 Průběh nasycené magnetizace (plná čára), mag. susceptibilitu (čárkovaná čára) a převrácené hodnoty mag. susceptibilitu (vpravo) ve feromagnetiku

Dalším příkladem magnetického uspořádání je antiferomagnetismus. Antiferomagnetismus je zvláštní způsob uspořádání, kdy jsou spiny vůči sobě uspořádány antiparalelně a dávají výsledný nulový moment pod teplotou uspořádání, která se nazývá *Néelova teplota* –  $T_N$ . Antiferomagnetikum je vlastně typ feromagnetika, kdy jsou dvě magnetické podmřížky vůči sobě antiparalelní, ale mají stejnou hodnotu nasycené magnetizace.



Obr. 3.7.9 Příklad magnetického uspořádání antiferomagnetika

Obr. 3.7.9 zobrazuje typické antiferomagnetické upořádání MnO, kde nositelem magnetického momentu je Mn podmřížka. Kyslíkové atomy nejsou do obrázku zahrnuty. Je také zajímavé si povšimnout dvojnásobného mřížového parametru magnetické základní buňky oproti krystalografické základní buňce. Nemusí být striktně dodrženo přesné antiparalelní uspořádání spinů o  $180^\circ$ , jak je zobrazeno na obr. 3.7.9. Je známo mnoho antiferomagnetických sloučenin, které mají magnetické podmřížky vzájemně pod různými

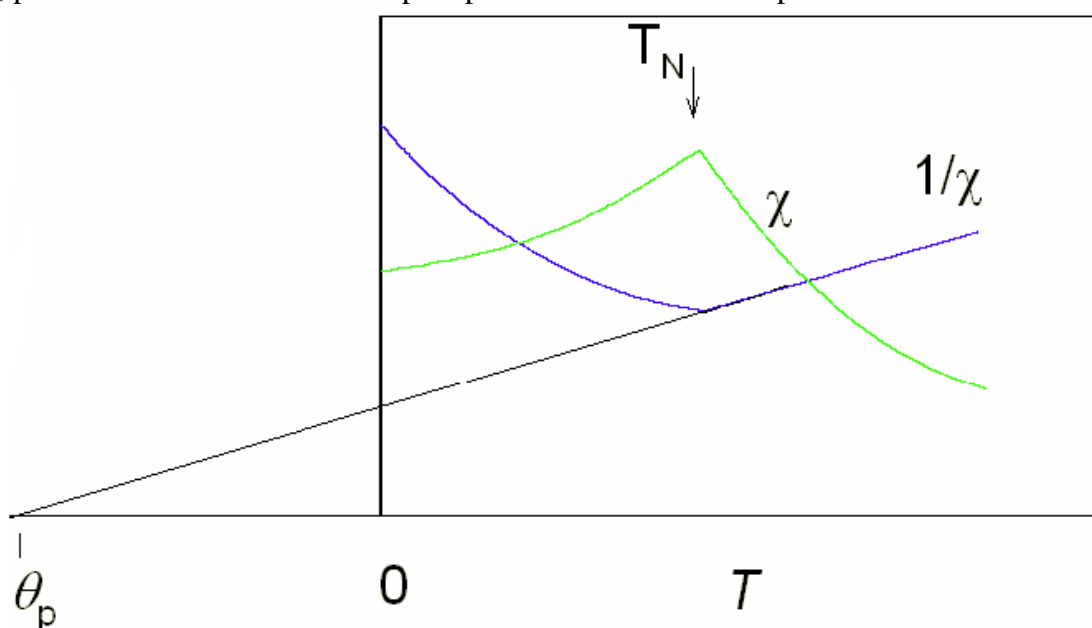
úhly, nicméně musí platit, že se spiny navzájem kompenzují a mají stejnou hodnotu nasycené magnetizace.

Nechť  $M_A$  a  $M_B$  jsou magnetizace antiparalelních magnetických podmřížek. Magnetizace celého systému je dána součtem magnetizací těchto magnetických podmříží  $M_A + M_B$ . Protože pro antiferomagnet musí platit, že  $M_A = M_B$ , aby se oba příspěvky vzájemně vrušily, získáme součtem vztahů pro magnetizace obou podmříží snadno vztah pro **Curieův-Weissův zákon pro antiferomagnetikum** (R 3.7.23). Chování magnetické susceptibility antiferomagnetika je graficky zobrazeno na obr. 3.7.10.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}, \quad (\text{R 3.7.23})$$

kde je ovšem zpravidla  $\Theta_p < 0$ .

*Pozn.:* Podobně jako v případě feromagnetismu lze i v případě antiferomagnetismu vyjádřit  $C$  a  $\Theta_p$  pomocí koeficientů Weissova pole působícího mezi oběma podmřížkami.



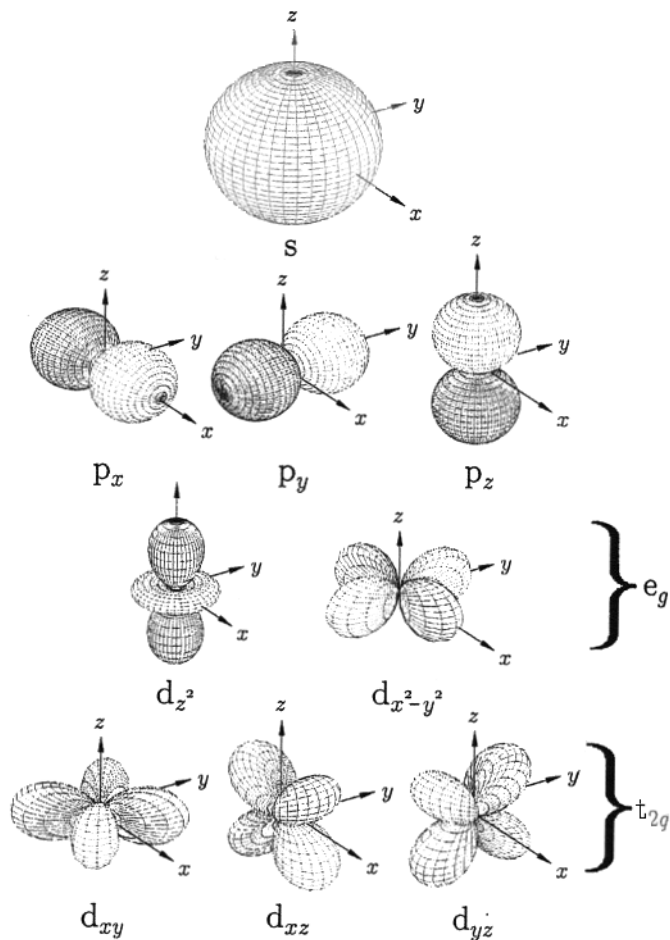
Obr. 3.7.10. Průběh mag. susceptibility a převrácené hodnoty mag. susceptibility v antiferomagnetiku

Magneticky uspořádané látky jsou tedy látky, v nichž jsou magnetické momenty uspořádány i bez vlivu vnějšího magnetického pole. Závislost magnetizace na poli pod tzv. Curieovou teplotou  $T_C$ , kterou ztotožňujeme s teplotou magnetického uspořádání, u feromagnetických látek nazýváme hysterezní smyčka, ta je charakteristická nenulovou hodnotou magnetizace pro nulové vnější magnetické pole.

*Pozn.:* Magnetická susceptibilita je obecně tenzor, tj. můžeme měřit odezvu materiálu na vnější magnetické pole v různých směrech různou. U anizotropních materiálů označujeme jako easy axis tu osu, ve které je odezva materiálu na vnější magnetické pole (obojí ve stejném směru) největší. Materiál se v této ose snadno zmagnetuje. Opakem je hard axis – vyvolání magnetického momentu ve směru hard axis je obtížnější.

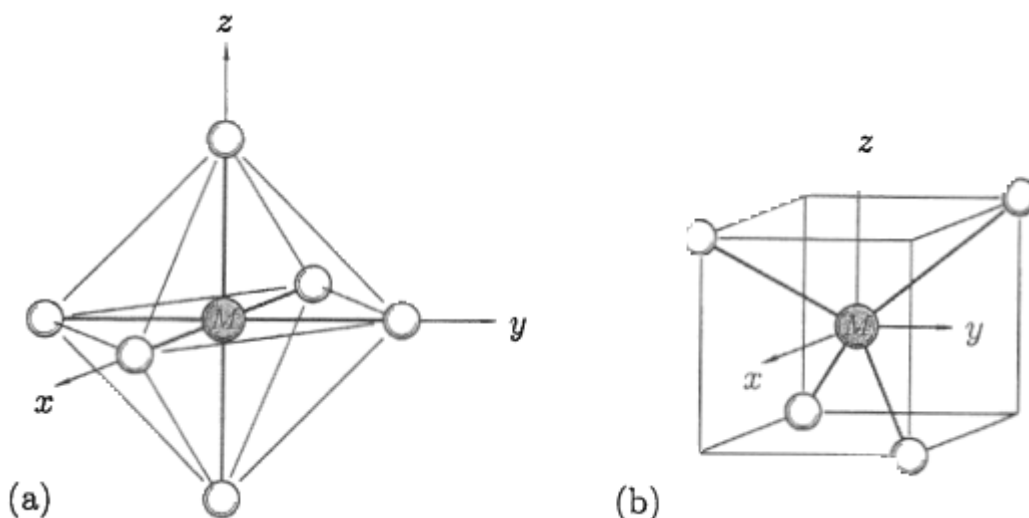
*Pozn.:* Měření magnetizace může být realizováno například indukční metodou (viz. kapitola 4.5), ve které využíváme Faradayovy elektromagnetické indukce, tj. toho, že existuje-li v materiálu spontánní magnetizace a tento vytáhneme z cívky, pak se v cívkce indukuje napětí. Původní magnetizace je  $M \approx \int U dt$ .

*Štěpení hladin d – elektronů díky krystalovému poli:* Závislosti elektronové hustoty na úhlu u s,p a d orbitalů volných iontů jsou zobrazeny na obr. 3.7.11. Pouze s orbital vykazuje sférickou symetrii, ostatní orbitály nikoli. d orbitály se v předpokládaném oktaedrickém typu koordinace rozštěpí na 3 krát degenerovaný  $t_{2g}$  orbital a 2 krát degenerovaný  $e_g$  orbital (viz. obr. 3.7.11).



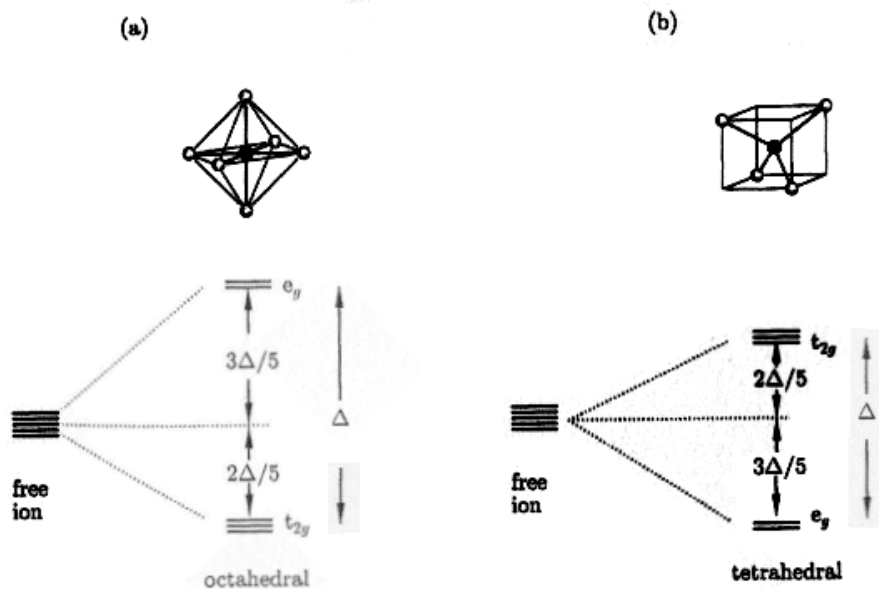
Obr. 3.7.11: Závislost elektronové hustoty s,p a d orbitalů na úhlu

Teorie krystalového pole popisuje vliv orbitalů okolních iontů na orbitály daného iontu. Typ a velikost projevu krystalového pole na daný iont závisí na symetrii, ve které je daný iont umístěn v krystalu. Nejčastější typ symetrie, ve které jsou ionty umístěny je oktaedrické uspořádání okolních iontů (viz. obr. 3.7.12.(a)) nebo tetraedrické uspořádání okolních iontů (viz. obr. 3.7.12.(b)). V materiálech na bázi  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  předpokládáme (díky typu vazby), tzv. středně silné krystalové pole. To znamená, že energie o kterou štěpí elektronové hladiny krystalové pole je větší než energie štěpení těchto hladin díky spin – orbitální interakci. Díky tomu můžeme pro základní stav předpokládat tzv. zamrzání orbitálního momentu, tj.  $L = 0$ .



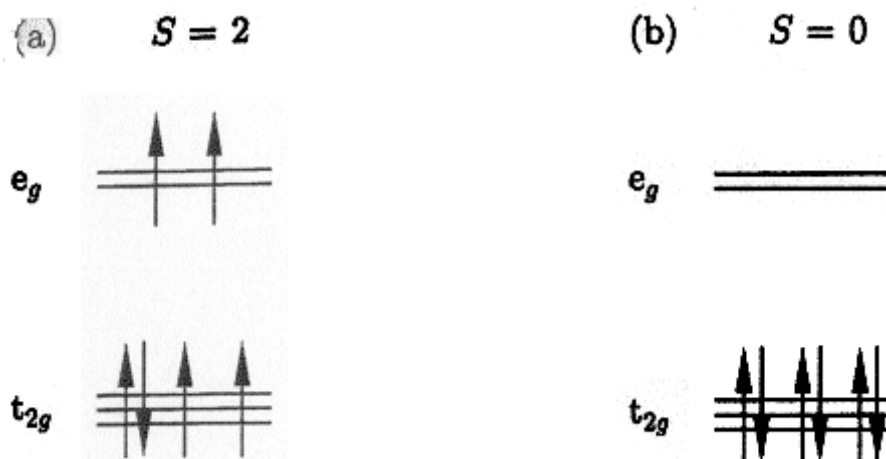
Obr. 3.7.12.: Oktaedrické (a) a tetraedrické (b) uspořádání okolních iontů

V oktaedrickém uspořádání dojde k tomu, že elektrony v trojnásobně degenerovaném  $t_{2g}$  orbitalu mají nižší energii než elektrony v dvojnásobně degenerovaném  $e_g$  orbitalu. Toto je dáno menším překryvem  $t_{2g}$  orbitalu s orbitaly okolních iontů (nejčastěji p orbitaly). Pořadí energií elektronových hladin, které vznikají díky štěpení pětinasobně degenerovaných d orbitalů na trojnásobně degenerovaný  $t_{2g}$  a dvojnásobně degenerovaný  $e_g$  v oktaedrickém a tetraedrickém uspořádání okolních iontů, je zobrazeno na obr. 3.7.13.



Obr. 3.7.13: Rozštěpení elektronových hladin díky krystalovému poli v oktaedrickém (a) a tetraedrickém (b) uspořádání okolních iontů

Dochází tedy ke štěpení elektronových hladin pro d elektrony. Podle poměru velikostí energie krystalového pole ( $\Delta$ ) a párové energie (tj. Coulombické energie, kterou je zapotřebí k umístění dvou elektronů do téhož orbitalu) mohou nastat dva důležité případy, tzv. vysokospinová konfigurace a nízko-spinová konfigurace.



Obr. 3.7.14: Rozdíl mezi vysokospinovou (a) a nízko-spinovou (b) konfigurací u  $\text{Fe}^{2+}$

Pro příklad vezměme  $\text{Fe}^{2+}$  s  $3d^6$  nezaplňným orbitalem. V případě menšího sejmutí degenerace krystalovým polem bude (podle Hundových pravidel) mít iont snahu o maximalizaci  $S$ . Pro každý elektron je energeticky výhodnější obsadit prázdný orbital a teprve „šestý“ elektron je umístěn antiparalelně k ostatním (do jednoho z  $t_{2g}$  orbitalů). Nastává tzv. vysokospinová konfigurace s  $S = 2$ .

Pro stejný iont  $\text{Fe}^{2+}$  v případě většího sejmutí degenerace krystalovým polem je pro elektrony energeticky nevýhodné obsazovat  $e_g$  orbitály a proto se budou umísťovat antiparalelně do  $t_{2g}$  orbitalů. Vzniká tzv. nízko-spinová konfigurace s  $S = 0$ .

### 3.8. Specifické teplo

Specifické (resp. měrné) teplo je důležitou veličinou popisující vlastnosti každého materiálu. Celkové specifické teplo kovů (resp. degenerovaných polovodičů) má několik složek. První složkou je specifické teplo volných elektronů  $C_e$ , dalšími příspěvky jsou specifické teplo vibrací mříže – fononová část  $C_{ph}$ , magnetický příspěvek  $C_{mag}$  a nakonec jaderný příspěvek  $C_n$  ke specifickému teplu. Celkové specifické teplo můžeme definovat jako součet těchto tepel

$$C = C_e + C_{ph} + C_{mag} + C_n. \quad (\text{R 3.8.1})$$

Příspěvek volných (vodivostních) elektronů ke specifickému teplu je typický pro kovové materiály. Tento příspěvek pocházející od vodivostních elektronů je nepatrný i v případě čistě kovových materiálů. Důvodem je, že zahříváním materiálu do vyšších energetických stavů excitujeme pouze elektrony poblíž Fermiho meze. Uvádí se, že se jedná o elektrony v okolí Fermiho meze z intervalu  $(E_F - k_B T, E_F + k_B T)$ . Elektrony s nižší energií nemohou pohlcovat energii, protože energetické stavy, které jsou v energii vzdálené o  $k_B T$  výše, jsou již zaplněny.

Pro *elektronovou část měrného tepla* dostáváme

$$C_e = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{2E_F} = \gamma T. \quad (\text{R 3.8.2})$$

Kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $n$  je počet volných elektronů v jednotkovém objemu látky a  $E_F$  energie na Fermiho hladině.

Hodnota  $C_e$  k celkovému specifickému teplu je vyhodnocena přes koeficient  $\gamma$ , který je jeden z parametrů při fitování naměřených teplotních závislostí specifických tepel.

Fononová část specifického tepla je jedním z největších příspěvků k celkovému specifickému teplu hlavně při vyšších teplotách, zejména při teplotě pokojové. Vysvětluje se tepelnými kmity krystalové mřížky. Ačkoliv tyto kmity nejsou jednoduchými nezávislými kmity jednotlivých atomů popisujeme kmity mřížky, např. v rámci Einsteinovy teorie, pomocí kmitů souboru nezávislých lineárních harmonických oscilátorů. Energie jejich kmitů je kvantována a částici tepelné vlny nazýváme fonon.

Základním poznatkem o chování specifického tepla látek při pokojové teplotě byl tzv. Dugong – Petitův zákon. Ten hodnotu specifického tepla definuje (experimentálně potvrzeno pro řadu prvků) jako  $c_v \approx 3R$ , kde  $R = 8,31 \text{ J/(mol.K)}$  je univerzální plynová konstanta. Toto pravidlo ovšem neplatí pro nízké teploty. Např. z termodynamiky plyne, že  $\lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0$ .

Chování v nízkých teplotách popisujeme buď pomocí Einsteinovy teorie nebo pomocí Debyeovy teorie.

**Einsteinova teorie** vychází z následujících předpokladů: nezávislost kmitů atomů v mřížce na kmitech sousedních atomů, ekvivalentnost všech vibračních módů, tzn. izotropní kmity atomů a popis vibračních módů atomů na základě modelu harmonického oscilátoru. Výsledný vztah pro specifické teplo podle Einsteinovy teorie je

$$c_{phE} = 3nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\Theta_E}{T}}}{\left( 1 - e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \right)^2}. \quad (\text{R } 3.8.3)$$

Kde  $\Theta_E$  je **Einsteinova charakteristická teplota** definovaná jako

$$\Theta_E = \frac{h\nu}{k_B} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (\text{R } 3.8.4)$$

v sobě nese informaci o energii vibračního módu.

Vysokoteplotní limita specifického tepla získaného pomocí Einsteinovy teorie je  $\lim_{T \rightarrow \infty} c_{phE} = 3nk_B$  ve shodě s Dugong-Petitovým zákonem.

Chování specifického tepla získaného pomocí Einsteinovy teorie za nízkých teplot je

$$\lim_{T \rightarrow 0_+} c_{phE} = 3nk_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}}.$$

Einsteinova teorie se ukázala jako dobrá aproximace naměřených závislostí zvláště pro tzv. optické fonony. Selhává však pro tzv. akustické fonony. Tyto fonony jsou zodpovědné např. za tepelnou vodivost materiálu a existuje mezi nimi určitá vazba (coupling), kterou Einsteinova teorie zanedbává.

Jedním z nedostatků Einsteinovy teorie je existence pouze jediné frekvence  $\nu$  vlastních fononových kmitů, se kterou kmitají všechny atomy. Dále potom Einsteinova teorie selhává např. při popisu tepelné vodivosti materiálu.

**Debeyova teorie** vychází podobně jako Einsteinova z modelu lineárního harmonického oscilátoru. Na rozdíl od Einsteinovy teorie však předpokládá celou řadu vlastních frekvencí  $\nu_i$ , které jsou shora omezeny určitou maximální frekvencí  $\nu_{\max}$  a jí odpovídající **Debyeovou charakteristickou teplotou**  $\Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k_B}$ . Obecně lze počítat i s tzv. hustotou fononových

módů  $D(\omega)$ , což je počet módů v jednotkovém frekvenčním intervalu a odpovídá více představě kontinua než jednotlivému atomu. Debyeova teorie uvažuje také možnost ovlivnění kmitů atomu sousedním atomem.

Výsledný vztah pro specifické teplo podle Debyeovy teorie je

$$c_{phD} = 9nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (\text{R 3.8.4})$$

Vysokoteplotní limita specifického tepla získaného pomocí Debyeovy teorie je opět  $\lim_{T \rightarrow \infty} c_{phD} = 3nk_B$  ve shodě s Dulong-Petitovým zákonem.

Chování specifického tepla získaného pomocí Debyeovy teorie za nízkých teplot je

$$\lim_{T \rightarrow 0_+} c_{phD} = 234nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

Debyeova teorie dává dobrý souhlas s experimentálními výsledky specifického tepla jak při nízkých, tak při vysokých teplotách. Zvláště pak pro tzv. akustické fonony.

Ve skutečném měření ovšem pozorujeme odchylky od chování popsaného Einsteinovou nebo Debyeovou teorií. Obě teorie totiž předpokládají ideální harmonické kmity mříže, které jsou v reálné struktuře vždy narušeny. Odchylky od ideálního chování nastávají vlivem tepelné roztažnosti krystalu a vztahu fononových módů k prostorové grupě krystalu. Proto se zavádí tzv. anharmonická korekce – anharmonicitu.

Degenerace fononových větví je  $3N$  akustických fononových větví (které popisujeme pomocí Debyeova modelu) a  $3N - 3$  optických fononových větví (ty popisujeme pomocí Einsteinova modelu) pro  $N$  atomů v primitivní buňce. Fononové módy jsou popsány charakteristickými teplotami  $\Theta_D$  a  $\Theta_E$ . Ideální harmonické kmity mříže, které jsou předpokladem obou modelů, jsou v reálném krystalu narušeny. Proto se do vztahů pro specifické teplo zavádějí korekční členy a výsledný vztah pro fononovou část specifického tepla má tvar

$$C_{ph} = Nk_B \left( \frac{1}{1 - \alpha_D T} C_D + \sum_{i=1}^{3N-3} \frac{1}{1 - \alpha_E T} C_E \right), \quad (\text{R 3.8.5})$$

kde  $C_D$  a  $C_E$  jsou specifická tepla za ideálních podmínek harmonického kmitání podle Debyeovy teorie (R 3.8.4) a Einsteinovy teorie (R 3.8.3) a  $\alpha_D$  a  $\alpha_E$  jsou korekční členy. Korekční členy se nazývají jako tzv. *anharmonicitu* a jejich hodnoty jsou získány při fitování naměřených dat.

Kromě elektronového a fononového příspěvku k měrnému teplu je v případě dopování manganem očekáván také magnetický příspěvek. Tento příspěvek je spojován s obsazováním excitovaných lokalizovaných stavů. Tyto lokalizované stavy elektronů jsou štěpeny krystalovým polem okolních iontů na  $2J + 1$  hladin ze základního  $(2J + 1) \times$  degenerovaného stavu multipletu.

Je velmi obtížné separovat magnetický příspěvek od ostatních příspěvků. Magnetická část specifického tepla je dána *Schottkyho příspěvkem*

$$C_{sh} = \frac{Nk_B}{T^2} \left( \frac{\sum_{i=0}^n \Delta_i^2 \exp\left[-\frac{\Delta_i}{T}\right]}{\sum_{i=0}^n \exp\left[-\frac{\Delta_i}{T}\right]} - \left( \frac{\sum_{i=0}^n \Delta_i \exp\left[-\frac{\Delta_i}{T}\right]}{\sum_{i=0}^n \exp\left[-\frac{\Delta_i}{T}\right]} \right)^2 \right), \quad (\text{R 3.8.6})$$

kde  $\Delta_i$  označuje energie hladin po krystalopolním štěpení. Fitování Schottkyho příspěvků je předmětem fitování naměřených specifických tepel u dopovaných vzorků.

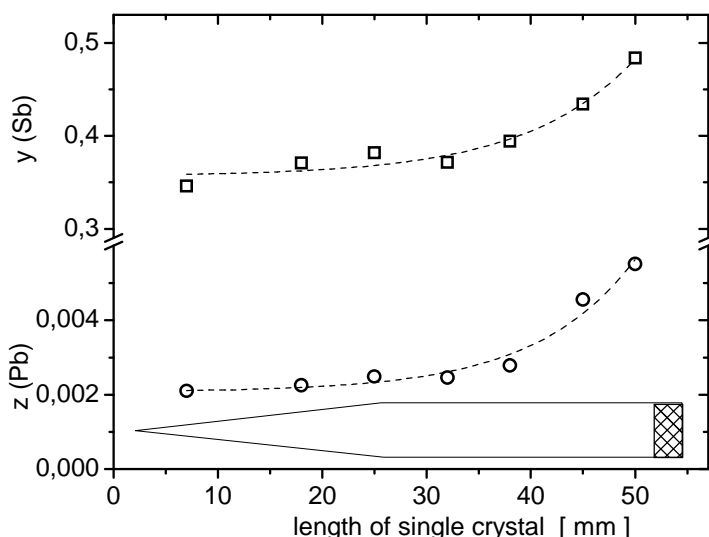
S magnetickou částí specifického tepla úzce souvisí magnetická entropie materiálu podle vztahu

$$\Delta S_{mag} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mag}}{T} dT. \quad (\text{R 3.8.7})$$

Magnetická entropie dosahuje teoretického saturovaného limitu  $S_{mag} = Nk_B \ln(2J + 1)$ . Schottkyho příspěvek k měrnému teplu by se měl projevit i díky polovodivému charakteru připravených materiálů. Elektronky budou „přeskakovat“ z valenčního do vodivostního pásu a překonávat tak jistý gap  $\Delta$ .

### 3.9. ICP AES

Je známo, že monokrystaly dopované příměsí vypěstované Bridgmanovou metodou vykazují ve většině případů koncentrační gradient, tj. ve špičce krystalu je jiná koncentrace příměsí než na jeho čele (viz. např. obr. 3.9.1.). To mimo jiné znamená, že  $x$  uváděné u monokrystalu se mění v objemu monokrystalu. Proto je velmi důležité, aby existovala přesná metoda pro měření koncentrace příměsí (v řádu atomárních procent), kterou lze velmi přesně určit koncentraci příměsí ve vzorku, jehož vlastnosti aktuálně měříme. Touto metodou je metoda ICP AES, kterou využíváme na FCHT Upa.



obr. 3.9.1: Koncentrační závislost olova a antimonu na poloze ve vzorku v systému  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Pb}_z\text{Se}_3$  [40]

Metoda ICP AES neboli optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je jedním z typů optické atomové spektroskopie, které jsou založeny na interakci elektromagnetického záření se vzorkem. Pro analytické účely se využívají následující čtyři děje vedoucí ke změně kvantované energie valenčních elektronů v atomu:

- 1) Samovolné vyzařování – spontánní emise, které se využívá v Atomové emisní spektrální analýze.
- 2) Absorpce dopadajícího elektromagnetického záření vzorkem, které se využívá v Atomové absorpční spektrometrii.
- 3) Sekundární emise – fluorescence, které se využívá v Atomové fluorescenční spektrometrii.
- 4) Vynucená (stimulovaná) emise, které se využívá v laserech, vysoce intenzivních a koherentních zdrojích záření



**Atomová absorpční spektrometrie (AAS)** je nejrozšířenější metodou anorganické prvkové analýzy. Umožňuje stanovení až 68 prvků i ve velmi nízkých koncentracích (desetiny  $\text{g.l}^{-1}$  až po koncentrace nižší než  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Běžný atomový absorpční spektrometr se skládá z následujících částí: čárový zdroj záření, atomizátor (produkuje volné atomy, je absorpčním prostředím), monochromátor, detektor (nejčastěji fotonásobič) a přístroj pro zpracování signálu. Princip metody je, že z absorpčních čar vzniklých po průchodu elmag. záření vzorkem určíme, které prvky absorpci způsobily. Jedním z problémů však může být, že absorpce může být způsobena nejenom prvky, ale i pozadím (rozptyl záření na nevypařených částicích nebo molekulární absorpcí). Tento nedostatek metody lze však řešit softwarovou korekcí pozadí. V dnešní době lze absorpční signál zpracovat elektronicky a s velkou přesností určit nejen o jakou příměs jde, ale i její koncentraci ve vzorku. Vzorek je však třeba atomizovat, což se prakticky provádí tak, že vzorek se nejprve rozpustí ve vhodném rozpouštědle (vliv na pozadí!) a poté se zahřeje (např. plamenem), tj. začne se vypařovat. Elektromagnetické záření prochází parami a zde dochází k absorpci záření. Celý proces samozřejmě není tak jednoduchý, jak jej zde popisují (kromě excitovaných atomů, na kterých pozorujeme žádoucí absorpci, vznikají také ionty, excitované molekuly a ionizované molekuly; část atomů, resp. molekul se nemusí excitovat ani ionizovat a zůstávají v základním stavu – se všemi těmito komponentami poté interaguje procházející elektromagnetické záření), ale pro pochopení základního principu dle mého názoru dostačující. Další podrobnosti metody jsou uvedeny v [41]. Tato metoda je tedy pro vzorky v původně pevném stavu metodou destruktivní. Její výhodou ovšem je, že k vlastní analýze stačí opravdu velmi malé množství vzorku.

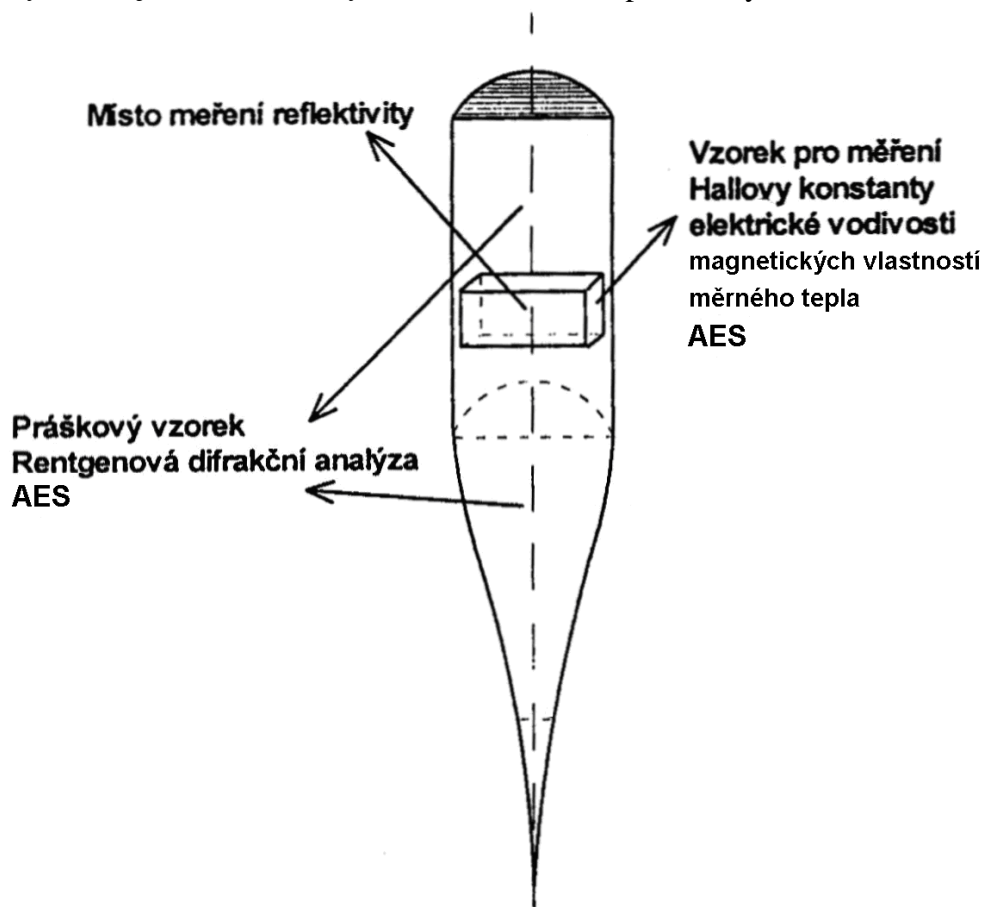
**ICP AES** je analytická metoda založená na emisi elektromagnetického záření vzorkem. K tomu je nutné vzorek nejprve excitovat. U vzorků v kondenzovaném stavu používáme podobný princip jako v předchozím, tj. vzorek se rozpouští ve vhodném rozpouštědle a potom se termicky excituje. Existují i jiné metody – např. elektrotermické odpařování, pomocí nichž lze analyzovat vzorek přímo z pevné fáze (principem elektrotermického odpařování je elektrický ohřev vzorku v elektrotermickém odpařováku a převedení směsi vzniklých par a suchého aerosolu do plazmatu). Na detektoru poté registrujeme fotony vzniklé přechody valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na nižší. Emisní spektrum má čárový charakter a podle vlnové délky a intenzity emitovaných čar můžeme určit složení vzorku. Molekuly emitují emisní pásy. Opět nastává problém s pozadím emitovaným jinými složkami směsi, než chceme zkoumat. Nejintenzivnější čáry ve spektru jsou tzv. rezonanční čáry, které odpovídají přechodům do základního stavu. Poloha čar ve spektru (vlnová délka) charakterizuje prvky přítomné ve vzorku (kvalitativní složení) a intenzita jednotlivých čar charakterizuje koncentraci prvku ve vzorku (kvantitativní složení). Pro určení složení nebo koncentrace příměsi se v dnešní době s výhodou využívá počítačového zpracování spektra. Opět je zde možnost vzorek excitovat plamenem nebo doutnavým či elektrickým výbojem, které ovšem vykazují celou řadu negativních vlastností (nestabilita, značné vlivy matrice, ...). Proto v současné době používáme různé typy plazmových hořáků, které nevykazují negativní vlastnosti předchozích excitačních zdrojů. Plazma se definuje jako ionizovaný plyn obsahující dostatečnou koncentraci elektricky nabitých částic, přičemž počet kladných a záporných iontů je stejný. Celá soustava je pak elektricky vodivá, ale celkově nevykazuje elektrický náboj – je quasi neutrální. Přechod plynu na plazma se uskutečňuje dodáním dostatečného množství energie (tepelná, elektrická, ...), která převažuje ionizační energii přítomných atomů. Teplota plazmatu je vyšší než 1000 K. Teplota plazmatu (lokálně homogenního) je dostatečná pro buzení atomových a iontových čar i pro prvky s velmi vysokými ionizačními potenciály (vzácné zeminy). Pozadí je přítom

nízké. Indukčně vázané plazma vzniká v plazmové hlavici. Plazma vzniká přenosem vysokofrekvenčního proudu do proudu plynu a první ionizační impuls se plynu dodá z Teslova induktoru. Vzniklý ionizovaný plyn dále postupuje plazmovou hlavicí a v prostoru indukční cívky začne vodivý ionizovaný plyn fungovat jako sekundární zkratovaná strana transformátoru. Vzniklý sekundární vysokofrekvenční proud zahřeje proudící plyn na teplotu, kdy přejde na dobře vodivé plazma, které se samo udržuje indukovaným vysokofrekvenčním proudem. Indukční cívka je chlazená vodou! Jako nosný plyn používáme snadno ionizovatelný Ar. Plazma v trubici má ideálně prstencový, tzv. toroidální tvar. V prstenci je nejvyšší teplota (10 000 K) a prostředkem prochází relativně chladnější analytický kanál, kam je možné zavádět aerosol vzorku bez rizika zhoršení stability plazmatu. Vzorek se potom rovnoměrně vypařuje do teplejších oblastí. Příznivou vlastností ICP AES plazmy je relativně vysoký a stabilní tlak elektronů v plazmatu. Ten zajišťuje, že v plazmatu se vyskytují pouze jednou ionizované ionty. Protože podmínky excitace a ionizace se vertikálně v plazmě výrazně liší, je nutné podobně jako u AAS hledat optimální výšku pozorování – axiální rozložení intenzity emise atomových a iontových čar příslušného prvku. Nejmodernější spektrometry jsou pro to vybaveny počítačem řízeným scanem axiálního i radiálního rozložení intenzity. Počítač potom zvolí optimální metodu i místo pozorování pro každé pozorování zvlášť. Tato metoda je tedy opět destruktivní, ale požaduje pouze velmi malé množství vzorku. Chyba metody ICP AES je velmi malá a umožňuje velmi přesné určení koncentrace dopovaného prvku.

Rozdíl mezi ICP AES a AAS je v tom, že AAS je metoda založená na absorpci procházejícího elektromagnetického záření ve vzorku, zatímco ICP AES je metoda založená na emisi elektromagnetického záření vzorkem.

## 4. Použité metody

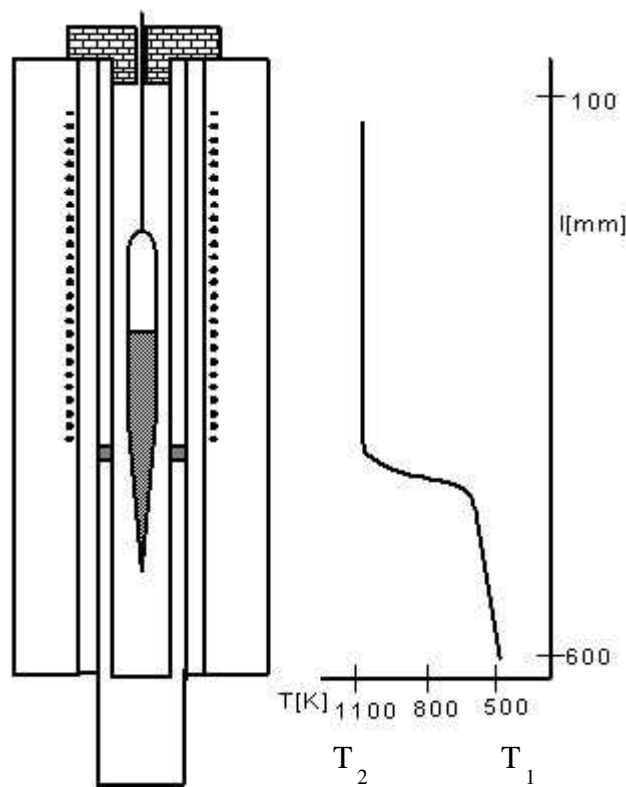
Na obr. 4.1 je zobrazen schématicky monokrystal společně s vyznačením míst, ze kterých vybíráme jednotlivé vzorky a měřeními na nich prováděnými.



obr. 4.1: Schématické znázornění monokrystalu

### 4.1. Příprava monokrystalů

Všechny použité krystaly byly připraveny Bridgmanovou metodou, jejíž schématické znázornění je na obr. 4.1.1. Bridgmanova metoda je jednou z metod pěstování monokrystalů. Tyto metody jsou vesměs založeny na pomalém narůstání jediného monokrystalického zárodku (ten je dodáván do krystalizačního prostoru zvenku nebo se v procesu tažení vytváří). U Bridgmanovy metody se zárodek vytváří během tavení v zašpičaté části evakuované a zatavené ampule (syntéza bez přítomnosti atmosféry). Celá ampule se umístí do tavicí pece nastavené na teplotu  $T_2 > T_{\text{tání}}$  → Uvnitř ampule vznikne tavenina. Ampule je vytahována z pece tak, aby zárodek zůstal ve studené části o teplotě  $T_1 < T_{\text{tání}}$  (směrem dolů na obr. 4.1.1). Proces krystalizace probíhá v silném gradientu teploty a vytahování ampule je pomalé (řádově  $\text{mm.h}^{-1}$ ).

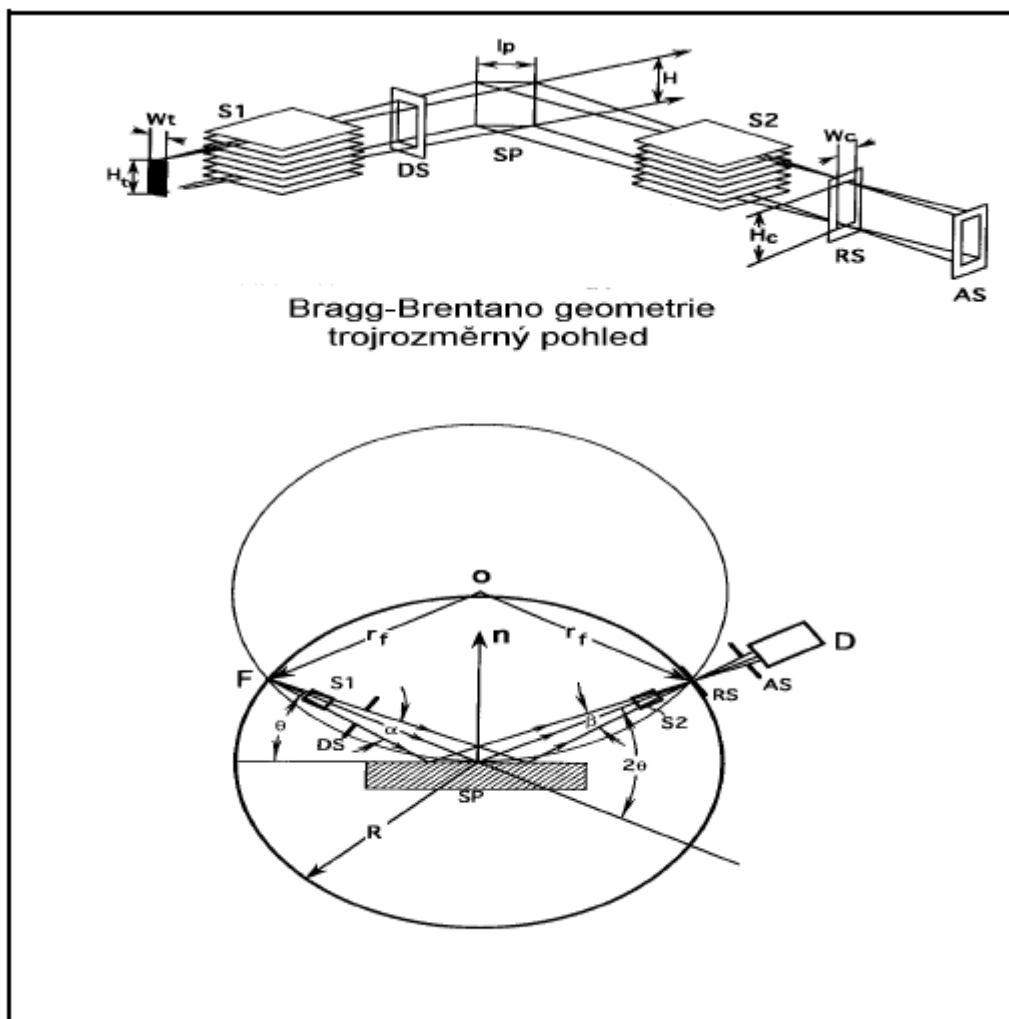


obr. 4.1.1: Schéma Bridgmanovy metody

## 4.2. Rentgenostrukturní analýza

Vzorky pro měření této metody, brané ze střední části krystalu, byly rozetřeny na achátové misce na jemný prášek. Difraktogram byl měřen s krokem  $0,02^\circ$  na difraktometru D8 advanced difraktometr (fy. Bruker AXS). K měření byla použita prášková metoda s měřením v Bragg – Brentanově autofokusačním uspořádání (viz. obr. 4.2.1.) Rozsah měřených difrakčních úhlů se pohyboval v oblasti  $2\vartheta = (7 - 80)^\circ$ , pro vlnovou délku Cu  $K_\alpha$  v oblasti  $(7 - 45)^\circ$  a pro  $K_{\alpha 1}$  ve zbývajícím rozsahu.  $K_\beta$  záření bylo odstraněno Ni - filtrem. Kalibrace difraktometru byla provedena na polykrystalickém křemíku. Získané difrakční linie byly indexovány dle práce [42].

Použitý difraktometr má Bragg-Brentanovu geometrii (viz. obr. 4.2.1.) ve které je divergenční úhel primárního paprsku z ohniska trubice F vymezen divergenční štěrbinou DS ve fokusační rovině a soustavou Sollerových clon S1 v axiální rovině, kolmé k fokusační rovině. K zajištění konvergence difraktovaného paprsku před vymežovací štěrbinou by vzorek SP měl ležet zakřiven do poloměru fokusační kružnice o poloměru  $r_f$ . Plynulé zakřivení vzorku není prakticky proveditelné a proto používáme rovný vzorek. Rovina vzorku je tečnou k fokusační kružnici. Vymežovací štěrbina RS, antirozptylová štěrbina AS a soustava Sollerových clon S2 tvoří kolimátor, který „vidí“ ozářený povrch vzorku. Paprsky, které projdou přes tyto dvě štěrby se dostanou do detektoru D.



Obr. 4.2.1. Bragg – Brentano geometrie difraktometru

### 4.3. ICP AES

Pro určení přesné koncentrace dopantu v měřených vzorcích bylo z těchto po skončení všech měření odebráno několik mg vzorku pro analýzu ICP AES. Dále potom byl analyzován prášek použitý pro měření difraktogramu (viz. kapitola 4.2). Obsah Mn určený u těchto vzorků metodou ICP AES na přístroji ICP OES Integra XL2 (GBC Austrálie) je uveden v tabulce 5.3.1.

### 4.4. Měření reflektivity v oblasti rezonanční frekvence plazmatu

Reflexní spektra byla proměřována při pokojové teplotě na FT-IR spektrofotometru Nicolet NEXUS (FAR - NEAR IR), optický kryostat OptistatCF-V. Měření bylo prováděno na přirozených štěpných plochách krystalů (roviny (0001)) v nepolarizovaném světle při takové orientaci vzorku, aby byl vektor intenzity elektrického pole elektromagnetického záření kolmý k trigonální krystalografické ose krystalu, tedy  $\vec{E} \perp c$ . Toto měření bylo prováděno v místě ze kterého byl posléze metodou elektro – erozivního řezání vyříznut vzorek pro měření transportních, magnetických a termodynamických vlastností.

#### 4.5. Měření termodynamických a transportních vlastností

Z připravených monokrystalů byl pomocí elektro – erozivního řezání vyříznut vzorek ve tvaru, který můžeme vidět na obr. 2.4.2. o rozměrech přibližně 5\*3\*1 mm. Tento vzorek byl pro měření transportních vlastností okontaktován.

Měření transportních, magnetických i termodynamických vlastností bylo realizováno na přístroji PPMS (Physical Property Measurement System) provozovaném ve Společné laboratoři pro magnetická studia (SLMS) pod záštitou Katedry fyziky kondenzovaných látek MFF UK a Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky v Praze.

PPMS je multifunkční systém určený na měření magnetických, transportních a některých termodynamických veličin v závislosti na teplotě a magnetickém poli. V laboratoři SLMS jsou umístěny dvě aparatury PPMS. Technické parametry jednotlivých aparatur jsou uvedeny v tabulkách 4.5.1 a 4.5.2

Tab. 4.5.1: Parametry PPMS 14 T

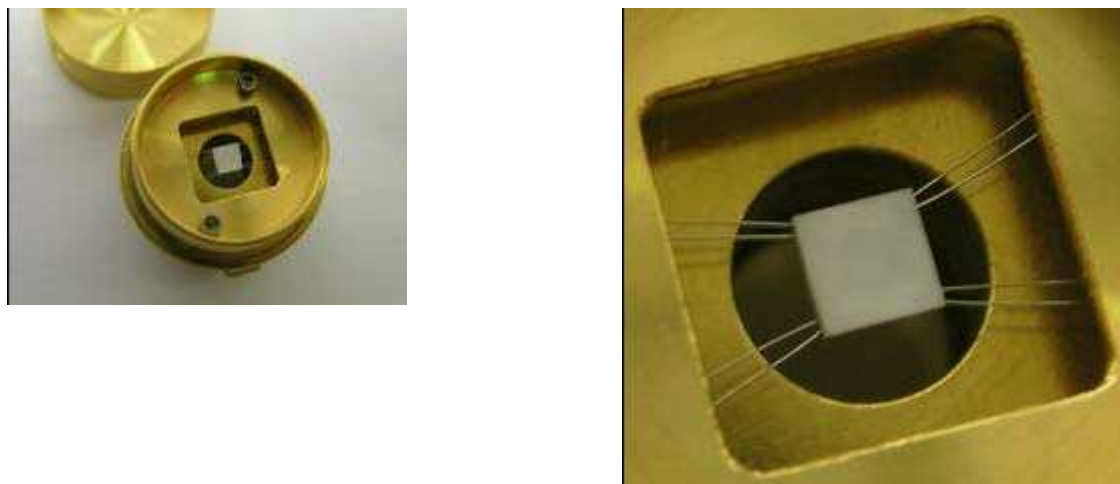
<b>PPMS 14 T od Quantum Design</b>	
PPMS 14 T od Quantum Design, systém na měření fyzikálních vlastností vybavený 14 T supravodivým magnetem	<b>Vlastnosti měřené v mag. polích do 14 T:</b>
	Magnetizace, susceptibilita – AC/DC (2-400 K)
	Měrná tepelná kapacita (0,4 – 400 K)
	Tepelná vodivost (2 – 400 K)
	Termoelektrické napětí (2 – 400 K)
	Měrný elektrický odpor (0,4 – 400 K)
	Hallova konstanta (0,4 – 400 K)
	Dilatometrie (2 – 400 K)

Tab. 4.5.2: Parametry PPMS 9 T

<b>PPMS 9 T od Quantum Design</b>	
PPMS 9 T od Quantum Design, systém na měření fyzikálních vlastností vybavený 9 T supravodivým magnetem	<b>Vlastnosti měřené v mag. polích do 9 T:</b>
	Magnetizace, susceptibilita – AC/DC (2-400 K)
	Měrná tepelná kapacita (0,4 – 400 K)
	Tepelná vodivost (2 – 400 K)
	Termoelektrické napětí (2 – 400 K)
	Měrný elektrický odpor (0,4 – 400 K)
	Hallova konstanta (0,4 – 400 K)
	Dilatometrie (2 – 400 K)

Celá aparatura je ovládána pomocí výpočetní techniky. Veškeré technické detaily jsou uvedeny v [43].

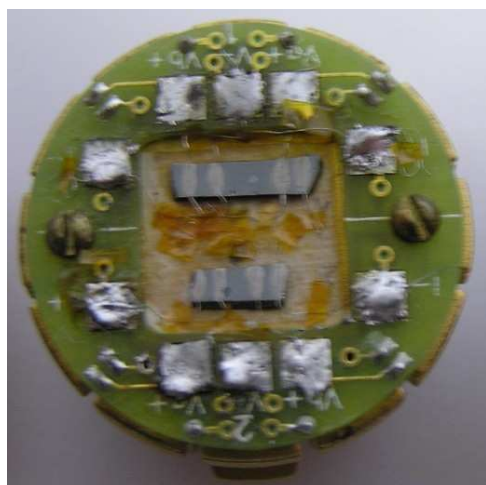
Měření teplotní závislosti specifického tepla materiálu se provádí na speciálním držáku (puck), který je zobrazen na obr. 4.5.1 [43].



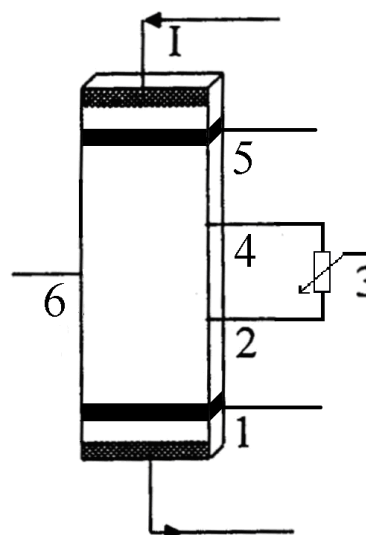
Obr. 4.5.1 Puck pro měření specifických tepel

Měření probíhá tzv. relaxační metodou. Vzorek je přilepen speciálně tepelně vodivou pastou (Apiezon N) na bílou korundovou destičku, která je kontakty spojena s topením a mikrokalorimetrem. Měření probíhá v hlubokém vakuu  $\approx 10^{-3}$  Pa. Na vzorek je topením při stanovené teplotě aplikován tepelný puls – vzorek se mírně zahřeje a studuje se jeho tepelná relaxace, která je softwarově vyhodnocena a dává přímo hodnotu specifického tepla materiálu při dané teplotě. Bližší informace o měření tepelných kapacit jsou uvedeny v [44].

Měření transportních vlastností, tj. teplotní závislosti měrného odporu materiálu a Hallovy konstanty, stejně jako závislosti měrného odporu materiálu a Hallovy konstanty na magnetickém poli se provádí na speciálním držáku (puck), který je zobrazen na obr. 4.5.2 [43].



Obr. 4.5.2 Puck pro měření transportních vlastností



Obr. 4.5.3 Vzorek pro měření transportních vlastností

Měření probíhá na vzorku podle obr. 4.5.3 tzv. čtyřbodovou metodou. Vzorek je přilepen speciálně tepelně vodivou pastou (Apiezon N) na destičku, která je spojena s topením. Měření probíhá v hlubokém vakuu  $\approx 10^{-3}$  Pa. Vzorkem protéká konstantní střídavý

elektrický proud (amplituda 10 mA, frekvence 13 Hz). Mezi body 1 a 5 se měří úbytek napětí, ze kterého se potom softwarově vypočítává odpor a měrný odpor vzorku. Měřili jsme teplotní závislost měrného odporu vzorku bez magnetického pole a za přítomnosti magnetického pole ( $B = 1 \text{ T}$  a  $2 \text{ T}$ ). Vektor magnetické indukce směřuje kolmo k pucku ( $\vec{B} // c$ ). Dále byla měřena závislost měrného odporu vzorku na indukci magnetického pole při konstantní teplotě.

Hallovovo napětí bylo měřeno mezi body 3 a 6. Rezistor v obr. 4.5.3. byl nastaven tak, aby bez přítomnosti magnetického pole bylo napětí mezi 3 a 6 nulové. Při měření Hallova napětí vzorkem opět procházel konstantní střídavý elektrický proud (amplituda 20 mA, frekvence 13 Hz). Na vzorek působilo magnetické pole o indukci  $B = 1 \text{ T}$  a  $B = 2 \text{ T}$ . Byla měřena závislost Hallovy konstanty na teplotě při těchto dvou hodnotách magnetického pole. Dále byla měřena závislost Hallovy konstanty na indukci magnetického pole při konstantní teplotě.

Při našem měření jsme kombinovali obě měření (tj. měření měrného odporu i měření Hallovy konstanty) na jednom vzorku. S ohledem na možné magnetické chování vzorku jsme provedli při každé hodnotě působícího magnetického pole dvě měření: ZFC (zero field cooling – vzorek byl zchlazen na nízkou teplotu bez přítomnosti magnetického pole a měření bylo prováděno při jeho ohřívání) a FC (field cooling – měření bylo prováděno při zchlazování vzorku).

Bližší informace o měření transportních vlastností jsou uvedeny v [45].

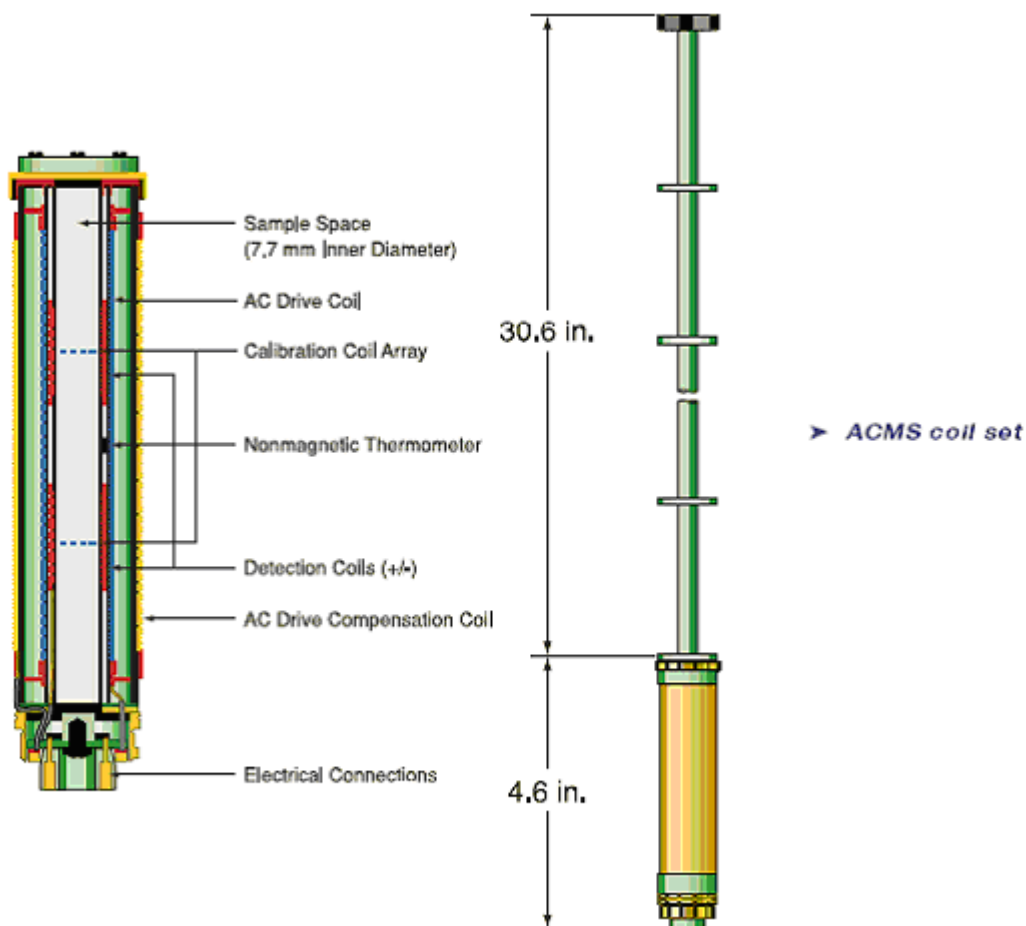
#### 4.6. Měření magnetických vlastností

Měření magnetických vlastností bylo realizováno opět na přístrojích PPMS. Měření bylo prováděno při takové orientaci vzorku, aby byl vektor indukce magnetického pole rovnoběžný s trigonální krystalografickou osou krystalu, tedy  $\vec{B} // c$ . Magnetické momenty lze v těchto aparaturách měřit dvěma základními metodami. První z nich je metoda extrakční a druhá vibrační. Pro úplnost uvádím také princip měření pomocí aparatury SQUID.

Extrakční metoda je založena na pohybu magnetického vzorku v detekční cívce, kde je indukováno napětí. Indukované napětí je úměrné magnetickému momentu vzorku a rychlosti pohybu vzorku v cívce během měření. Toto indukované napětí je zesilováno, softwarově vyhodnoceno a převedeno na magnetický moment. Servomotor vyvolává při extrakci rychlost vzorku až 100 cm/s.

Na obr. 4.6.1 je měřicí systém pro extrakční metodu. Pravý obrázek zachycuje celý set, na levém obrázku je zachycen v detailu – v dolní části elektrický konektor, v plášti detekční cívky a ve středu prostor pro pohybující se vzorek. Měření lze provádět v intervalu teplot od 1,4 K do 350 K a v magnetickém poli indukce od 0 T do 14 T. Detaily o metodě jsou uvedeny v [46].

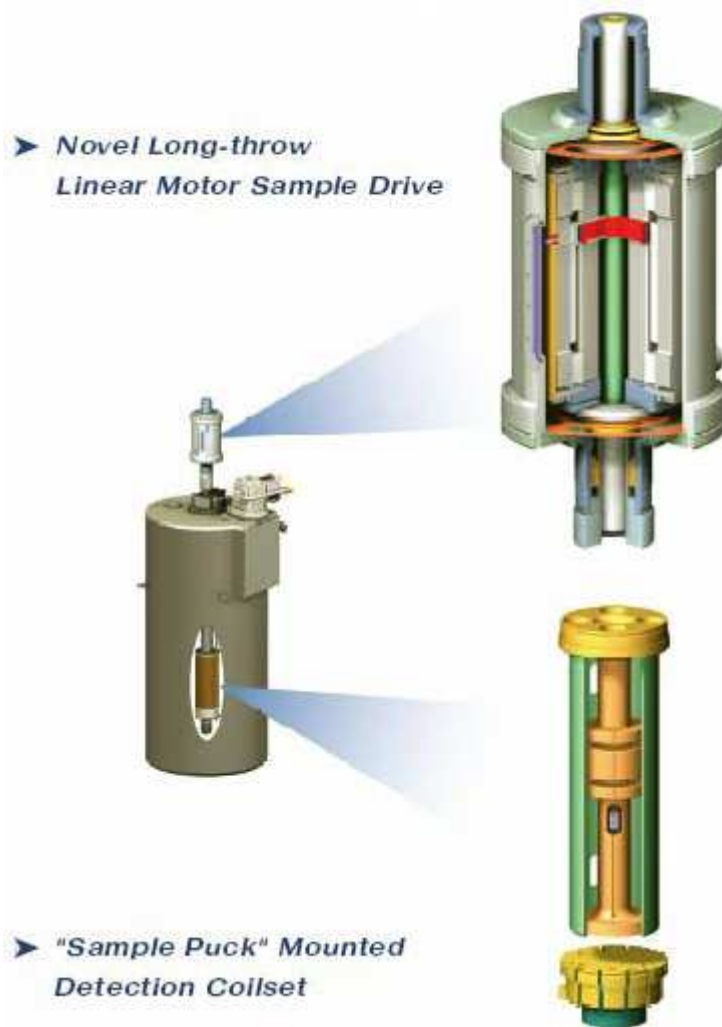




Obr. 4.6.1. Schéma měřicího systému pro měření magnetického momentu extrakční metodou

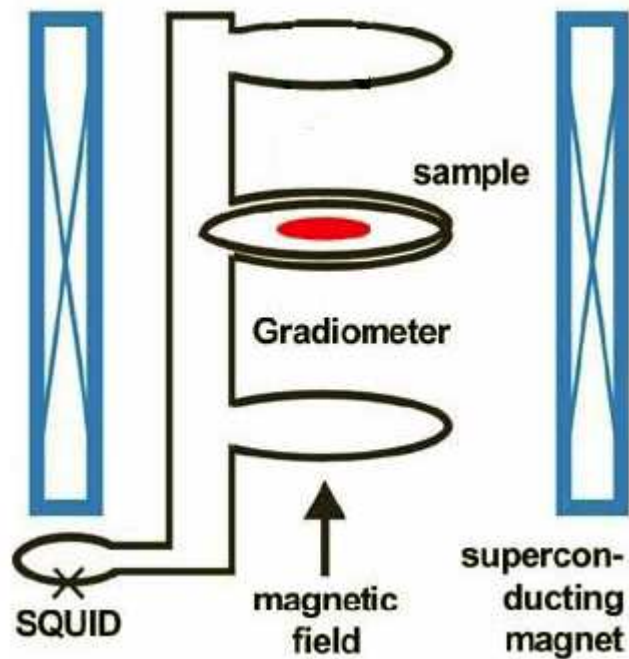
Základem měření magnetického momentu vibrační technikou (VSM) je vibrace vzorku v detekčních cívkách s kontinuální detekcí indukovaného napětí. Amplituda oscilace vzorku je 1-3 mm při frekvenci 40 Hz. Cívkový snímač je velmi citlivý a dovoluje zaznamenat změnu magnetického momentu o  $10^{-6}$  emu při frekvenci 1 Hz. Aparatura PPMS je pro toto měření vybavena speciálním motorkem vytvářejícím vibrace vzorku.

Další předností tohoto měření je možnost měření v režimu VSM – Oven, kdy je prostor vzorku koncipován jako pec s rozsahem teplot 300 – 1000 K. Toto uspořádání nám umožňuje studovat magnetické vlastnosti materiálu v magnetickém poli indukce až 14 T při vysokých teplotách. Na obr. 4.6.2 je zachycena část aparatury PPMS s umístěním vzorku a vibračního motoru s detailními pohledy na motor a detekční aparát cívek. Podrobnosti a technické detaily o aparatuře PPMS v režimu VSM jsou uvedeny v [47].



Obr. 4.6.2. Zařízení pro měření magnetických momentů vibrační technikou

SQUID z anglického Super-conducting Quantum Interference Device je jedna z dalších technik pro měření magnetických vlastností materiálu. Důležitou částí je detekční cívka v uspořádání jak je na obr. 4.6.3, ve které je indukováno elektrické napětí, které je s vysokou citlivostí dále softwarově vyhodnocováno na magnetický moment. Další informace o technice SQUID jsou v [48].



Obr. 4.6.3 Schéma techniky SQUID

Kromě měření statických (měření stejnosměrné magnetické susceptibility = DC susceptibility) můžeme měřit ještě magnetickou susceptibilitu střídavou (dynamickou), nazývanou také AC susceptibilitu. Tato metoda nám může poskytnout velmi zajímavé a důležité informace o časově závislých magnetických změnách v materiálu. Při klasickém (DC) měření susceptibility působí na vzorek konstantní magnetické pole. Při měření AC susceptibilitu působí na vzorek střídavé magnetické pole o jisté frekvenci. Podstatným rozdílem je, že neměříme absolutní hodnotu magnetického momentu, ale jeho změnu při dané frekvenci. Při vhodné frekvenci působícího magnetického pole můžeme zaznamenat dynamické efekty ve vzorku, například při teplotách v okolí kritických teplot magnetického uspořádání. Podrobnosti o měření AC susceptibilitu jsou uvedeny v [49].

## 5. Experimentální výsledky

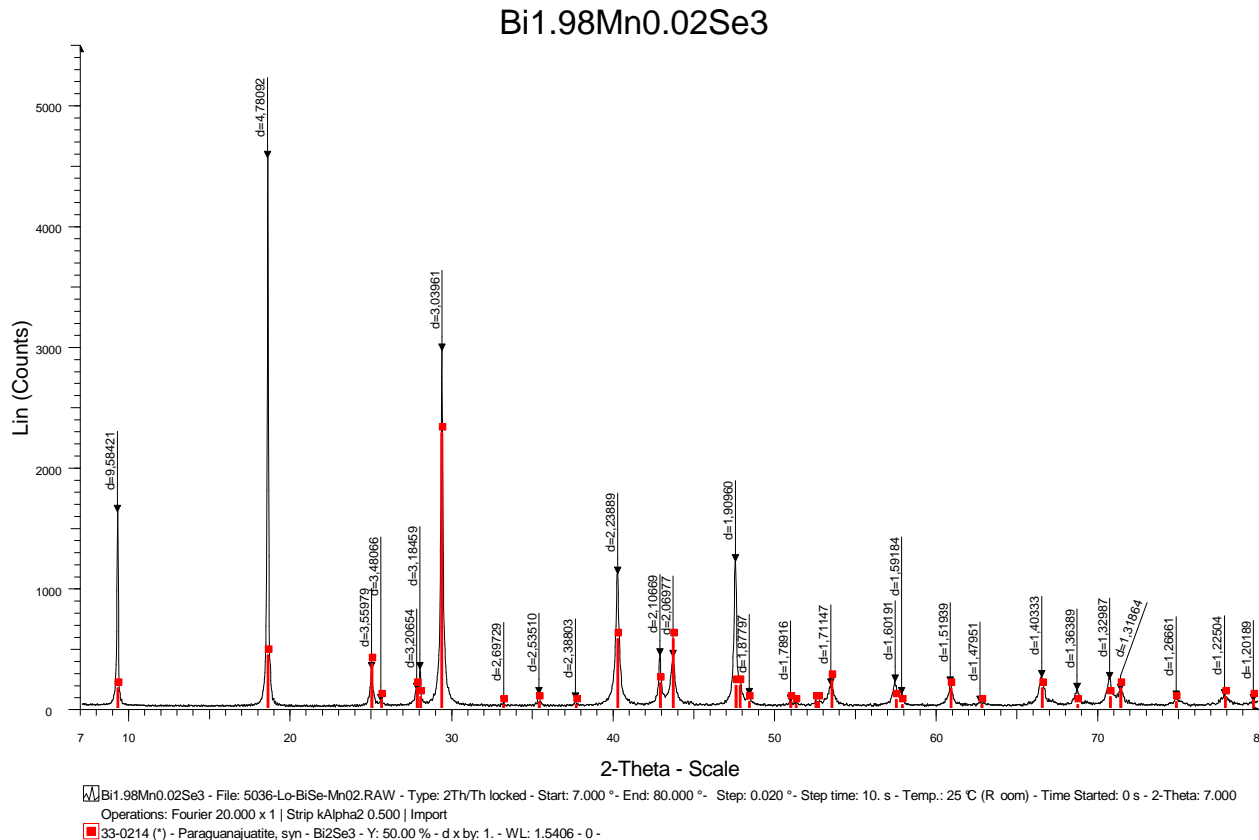
### 5.1. Příprava monokrystalů

Byly připraveny monokrystalby  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  odpovídající nominálnímu složení  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  a  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ .

Krystaly byly připraveny modifikovanou Bridgmannovou metodou z výchozích materiálů čistoty 5N. Po navážení výchozích materiálů do křemenné ampule byla ampule evakuována a zatavena. Zatavená ampule byla nejprve vložena do syntézní pece s teplotou 900 °C po dobu jednoho dne. Tato teplota je dostatečně vysoko nad teplotou tání. V ampuli proto vznikla tekutina, kterou bylo pravidelně mícháno. Po homogenizaci byla ampule vložena do Bridgmannovy pece a pomalu spouštěna v teplotním gradientu do studené části, kde vznikl monokrystal.

### 5.2. Rentgenostrukturní analýza

Difraktogramy získané pro všechny 3 vzorky nevykazují žádné čáry navíc, tj. nedochází k segregaci Mn ani k tvorbě směsné sloučeniny Mn – Se ani k tvorbě směsné sloučeniny Mn – Bi. Pro  $x = 0,03$  již krystal vyrostlý Bridgmannovou metodou obsahuje cizí fáze. Hranici rozpustnosti Mn v  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bychom mohli přibližně určit jako 0,4 at. %. Jako příklad na obr. 5.2.1 uvádím difraktogram monokrystalu s nejvyšším obsahem manganu, tj.  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ . Ostatní difraktogramy jsou uvedeny v Přílohách (kapitola 9) a to jako obr. 9.1. a obr. 9.2. Kromě vlastních difraktogramů jsou v obrázcích také naznačeny píky odpovídající  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nalezené v katalogu programu FullProf.



Obr. 5.2.1. Difraktogram  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$

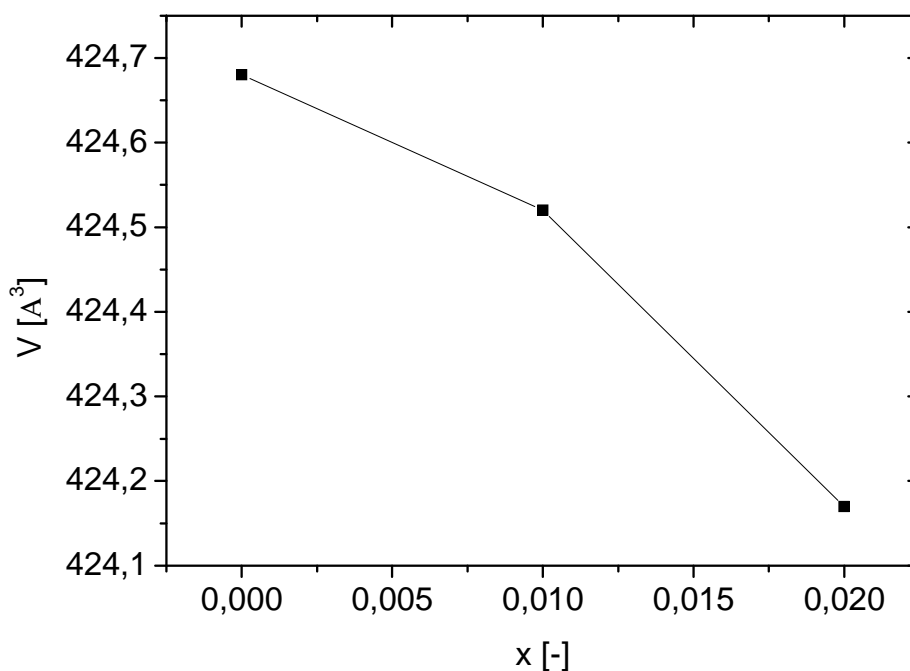
Z uvedených difraktogramů (obr. 5.2.1., obr. 9.1. – obr. 9.2.) můžeme zjistit, že intenzity píků naměřených a katalogových sobě neodpovídají. To je dáno přednostní orientací vzniklých monokrystalů. Polohy píků však souhlasí a co je důležité, se zvyšujícím se obsahem Mn se neobjevují nové píky.

V tabulce 5.2.1. jsou uvedeny mřížkové parametry uvedených sloučenin a poměr  $c/a$  a objem elementární buňky získané z těchto difraktogramů s použitím programu FullProf. Tyto parametry byly počítány z poloh píků a z jejich profilů. Pro analýzu profilu píků byl jako model použit profil Pseudo – Voith.

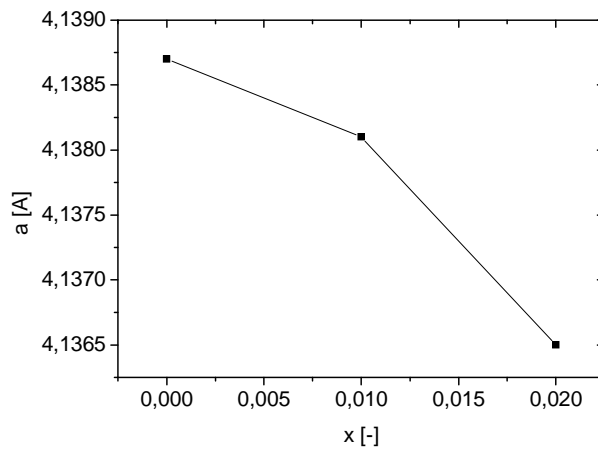
Tab. 5.2.1.: Mřížkové parametry měřených monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

<i>monokrystal</i>	$x$	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$c/a$	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	$\chi^2$	<i>Bragg R – faktor</i>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	0	4,1387 (1)	28,629 (1)	6,917	424,68	2,76	1,76
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	0,01	4,1381 (1)	28,627 (1)	6,918	424,52	2,49	1,79
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	0,02	4,1365 (1)	28,625 (1)	6,920	424,17	2,63	1,76

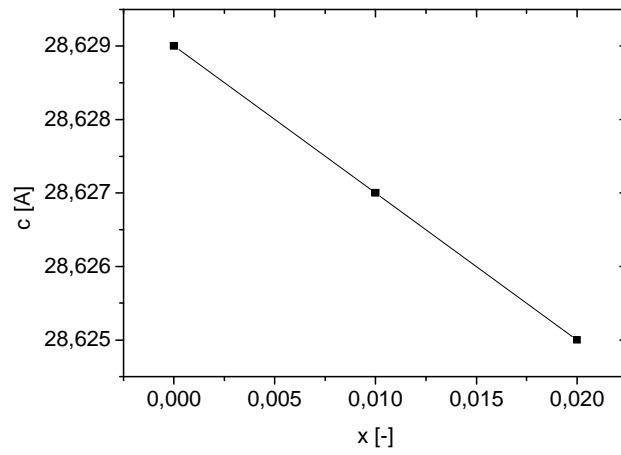
Obr. 5.2.2 zobrazuje graficky závislost objemu elementární buňky na obsahu manganu. Na obr. 5.2.3. je závislost mřížkového parametru  $a$  na obsahu manganu a na obr. 5.2.4. je závislost mřížkového parametru  $c$  na obsahu manganu. Na obr. 5.2.5. je závislost poměru  $c/a$  na obsahu manganu. Ze všech grafů můžeme vidět, že se zvyšujícím se obsahem manganu se elementární buňka zmenšuje a také se zmenšují oba mřížkové parametry. Tento fakt vede k *závěru*, že *atomy manganu substituují místa po atomech bismutu*. Dochází totiž ke kontrakci krystalové mřížky, kterou lze v hrubém odhadu vysvětlit tím, že kovový poloměr manganu (1,24 Å), resp. kovalentní poloměr manganu (1,17 Å) je menší než kovový poloměr bismutu (1,55 Å), resp. kovalentní poloměr bismutu (1,46 Å) [50], [51].



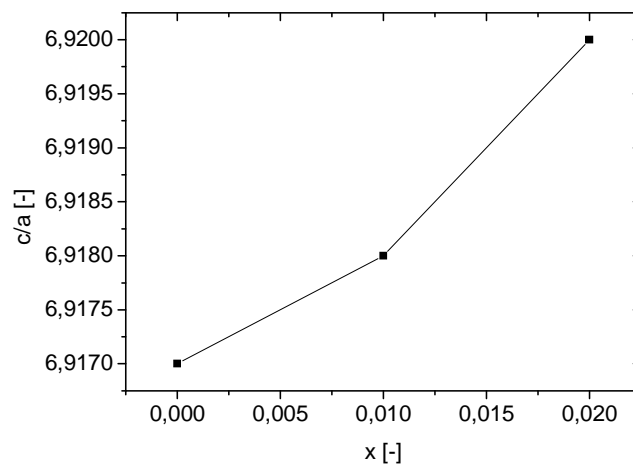
Obr. 5.2.2. Grafická závislost objemu elementární buňky na obsahu manganu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$



Obr. 5.2.3. Grafická závislost velikosti mřížkového parametru  $a$  na obsahu manganu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$



Obr. 5.2.4. Grafická závislost velikosti mřížkového parametru  $c$  na obsahu manganu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$



Obr. 5.2.5. Grafická závislost poměru mřížkových parametrů  $c/a$  na obsahu manganu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

### 5.3. ICP AES

Z prášku, který jsem použil pro měření RTG a ze vzorků, na kterých jsem měřil transportní, termodynamické a magnetické vlastnosti byl použit materiál pro měření ICP AES analýzy. Obsah manganu zjištěný ICP analýzou shrnuje tabulka 5.3.1.

Tab. 5.3.1.: Obsah manganu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  zjištěný ICP AES analýzou

<i>Monokrystal</i>	<i>Mn hm. % = w</i>	<i>Obsah Mn = x</i>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$<1.10^{-4}$	$<1.10^{-4}$
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	$19.10^{-3}$	$23.10^{-4}$
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$ - prášek	$54.10^{-3}$	$65.10^{-4}$
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	$37.10^{-3}$	$44.10^{-4}$
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ - prášek	$66.10^{-3}$	$79.10^{-4}$

V označení podle tabulky 5.3.1. je jako – prášek označen vzorek použitý pro RTG analýzu a bez označení je vzorek, na kterém byly měřeny fyzikální vlastnosti. Výsledky se liší díky vzniku koncentračního gradientu v monokrystalu. Za srovnávací hodnotu budu nadále považovat  $19.10^{-3}$  hmotnostních procent u  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  a  $37.10^{-3}$  hmotnostních procent u  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ . V dalším je i nadále používáno označení  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  a  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ .

Abych předešel případným nesrovnalostem uvádím v tabulce 5.3.1. také výsledky analýzy přepočítané na obsah manganu  $x$ . Na tento přepočet jsem použil následující úvahu: Hmotnostní zlomek, tj. poměr hmotnosti manganu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  lze díky malé hodnotě  $x$  napsat jako

$$w = \frac{m_{\text{Mn}}}{m_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}} = \frac{n_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}}}{n_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} M_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}. \quad (\text{R.5.3.1})$$

V tomto výrazu se vyskytuje molární zlomek značený jako  $x$

$$x = \frac{n_{\text{Mn}}}{n_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}. \quad (\text{R.5.3.2})$$

Molární zlomek lze tedy vypočíst z hmotnostního jako

$$x = w \frac{M_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}{M_{\text{Mn}}} = 11,91962 \cdot w. \quad (\text{R.5.3.3})$$

### 5.4. Reflektivita v oblasti rezonanční frekvence plazmatu

V místech, ze kterých jsem řezal vzorky pro měření transportních, magnetických a termodynamických vlastností, byla nejprve změřena závislost reflektivity v okolí tzv. plazmové hrany. Měření bylo prováděno na přirozených štěpných plochách krystalů (roviny (0001)) v nepolarizovaném světle při takové orientaci vzorku, aby byl vektor intenzity elektrického pole elektromagnetického záření kolmý k trigonální krystalografické ose krystalu, tedy  $\vec{E} \perp c$ . Srovnání těchto měření na všech třech vzorcích je na obr. 5.4.1. Společně s křivkami odpovídajícími nejlépe fitu podle rovnic 2.10. V obr. 5.4.1. se vyskytuje (na ose  $x$ ) vlnočet. Ten je definován jako převrácená hodnota vlnové délky

$$\nu = \frac{1}{\lambda}. \quad (\text{R 5.4.1})$$

Z fitů podle rovnice 2.10 byly z výše uvedených měření získány následující parametry: rezonanční frekvence plazmatu  $\omega_p$  (spojená s polohou minima reflektivity), optický relaxační čas  $\tau$  (určuje hloubku minima v reflektivitě, větší rozptyl, tj. kratší relaxační

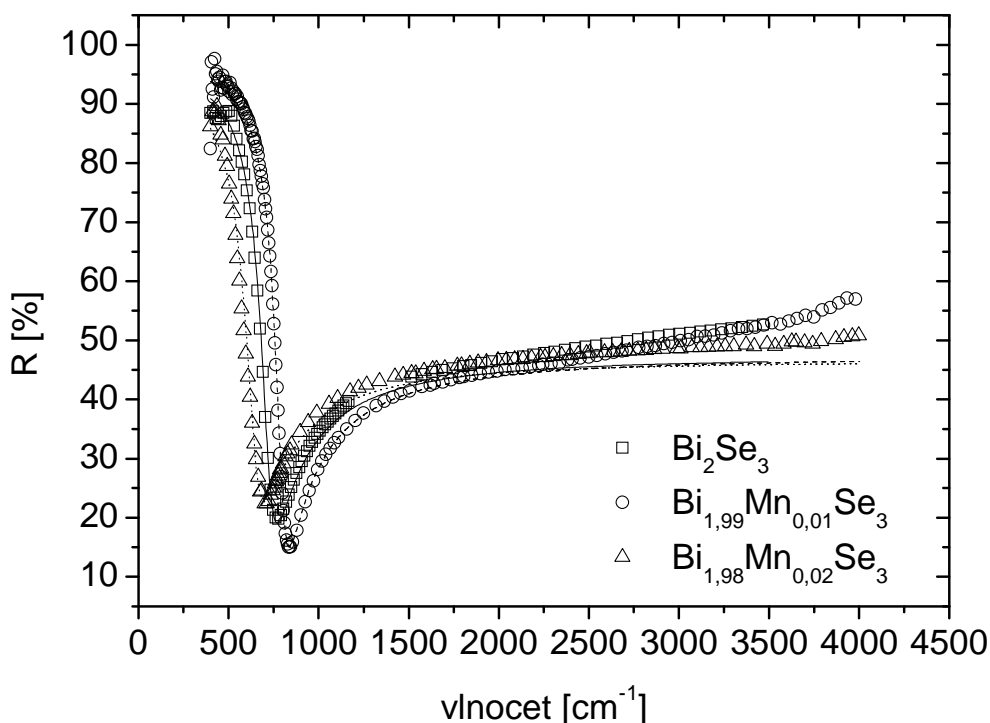
čas odpovídá širšímu obrácenému píku), vysokofrekvenční dielektrická konstanta  $\epsilon_\infty$  (její hodnota je ovlivněna kvalitou měřeného krystalu) a poměr  $N/m_\perp$  odpovídající koncentraci volných nositelů proudu. Všechny uvedené parametry jsou srovnány v tabulce 5.4.1. V literatuře [52] jsem našel pro  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  hodnotu  $m_\perp = 0,14$ . Tato hodnota má spojitost s  $m^*$  definovaným v kapitole 3.2. jako

$$m^* = m_\perp \cdot m_0, \tag{R 5.4.2}$$

kde  $m_0$  je klidová hmotnost elektronu. Hodnotu  $m_\perp$  [52] jsem použil pro výpočet koncentrace volných nositelů proudu ve všech třech měřených vzorcích.

Tab. 5.4.1. Optické parametry studovaných monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  ( $m_\perp = 0,14$ )

<i>monokrystal</i>	$\epsilon_\infty$	$\omega_p$ [ $10^{14} \text{s}^{-1}$ ]	$\tau$ [ $10^{-14} \text{s}$ ]	$N/m_\perp$ [ $10^{26} \text{m}^{-3}$ ]	$N$ [ $10^{25} \text{m}^{-3}$ ]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	29,0	1,37	4,75	1,72	2,41
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	28,8	1,51	5,80	2,07	2,90
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	28,0	1,23	3,90	1,33	1,86



Obr. 5.4.1. Porovnání závislostí reflektivity R na vlnočtu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

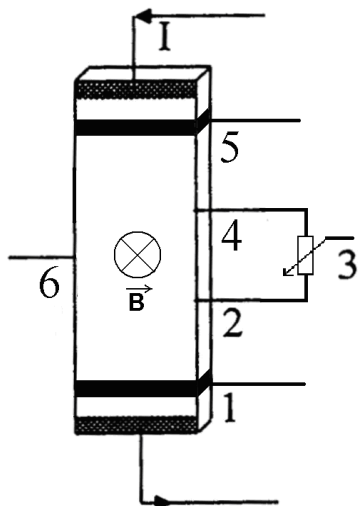
Na obr. 5.4.1. jsou kromě experimentálních dat také čarami vyneseny fity frekvenční závislosti reflektivity v okolí tzv. plasmové hrany podle rovnice 3.2.10.

Z fitů reflektivity byly získány hodnoty koncentrace volných nositelů proudu pro jednotlivé monokrystalu, které budu dále srovnávat s výsledky získanými dalšími metodami. Hodnoty parametrů popisujících závislost reflektivity na vlnočtu jsou shrnuty v tabulce 5.4.1. Z uvedených výsledků je vidět počáteční vzrůst a poté pokles optického relaxačního času a koncentrace volných elektronů. Stejnou tendenci později uvidíme u výsledků transportních vlastností (viz. kapitola 5.7).



### 5.5. Měrný odpor

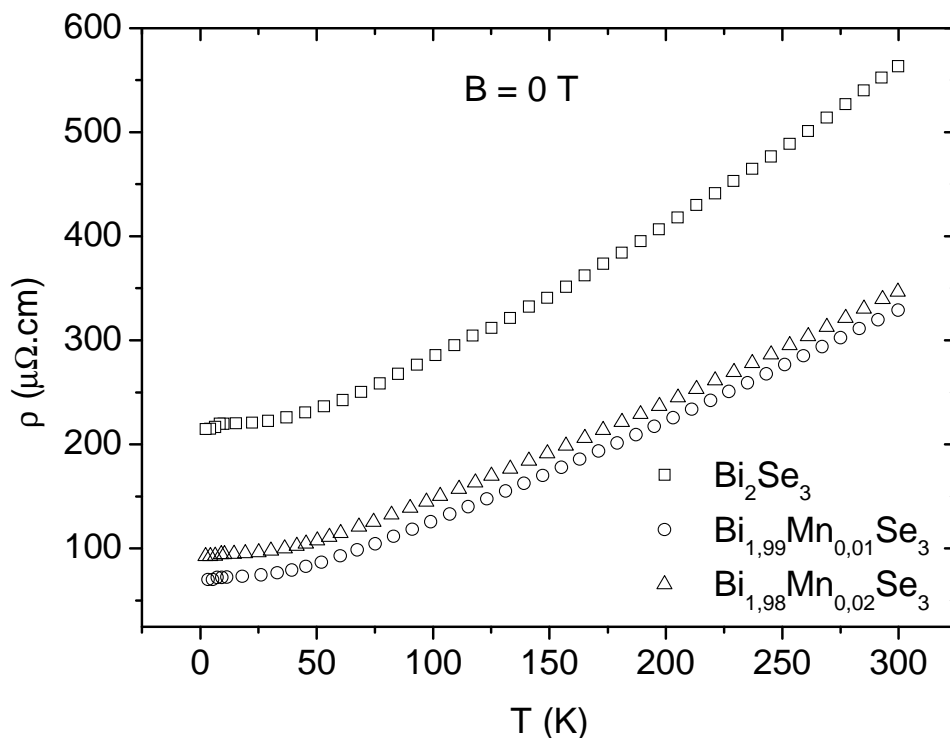
Ze všech tří monokrystalů jsem elektroerozivní metodou vyříznul vzorky pro měření transportních vlastností. Jako první bude uvedeno měření závislosti měrného odporu vzorku na teplotě. Toto měření jsem provedl tzv. čtyřbodovou metodou. Schématické zobrazení měření je na obr. 5.5.1.



Měřil jsme závislost měrného odporu ve směru kolmém k magnetické indukci případného magnetického pole. Magnetické pole má směr kolmo ke štěpné ploše, tj. směr osy  $c$  (zobrazeno křížkem na obrázku 5.5.1.).

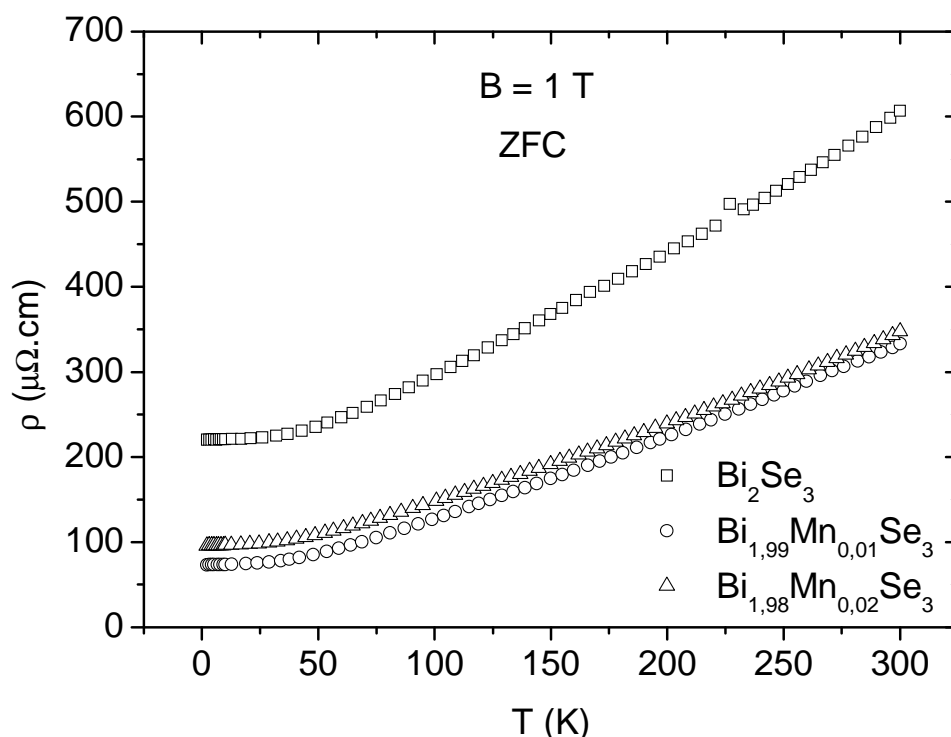
Obr. 5.5.1. Měření transportních vlastností

Výsledky měření uvádíme postupně. Na obr. 5.5.2. je závislost měrného odporu na teplotě při  $B = 0$  T (tj. bez vlivu magnetického pole)



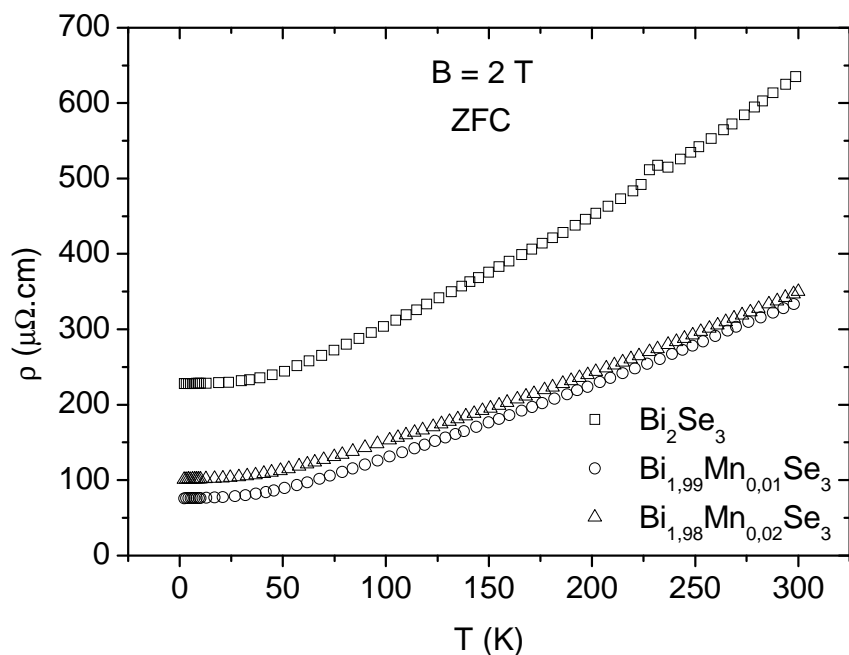
Obr. 5.5.2. Závislost měrného odporu monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 0$  T

Dále jsem měřil závislost měrného odporu na teplotě při  $B = 1$  T. Kvůli podezření na možný fázový přechod jsem tato měření realizoval jak v režimu ZFC (= zero field cooling, tj. vzorek byl ochlazen do nízké teploty bez vlivu magnetického pole a magnetické pole bylo zapnuto teprve po ochlazení vzorku a vlastní měření probíhalo při ohřívání vzorku), tak v režimu FC (= field cooling, tj. vzorek byl chlazen za přítomnosti magnetického pole a měření bylo realizováno při ochlázování vzorku). Měření ZFC a FC ovšem splývají. Proto uvádím pouze graf teplotní závislosti měrného odporu získaný z ZFC měření (viz. obrázek 5.5.3.), teplotní závislost měrného odporu v režimu FC je možno nalézt v Přílohách jako obrázek 9.3.



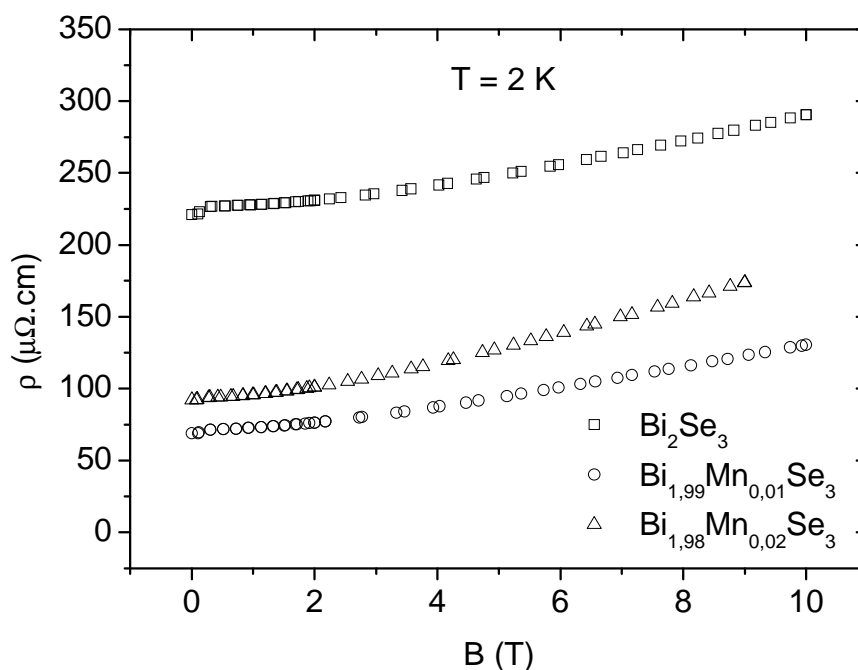
Obr. 5.5.3. Závislost měrného odporu monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 1$  T (ZFC)

Stejná měření byla provedena pro magnetické pole o indukci  $B = 2$  T. Průběh teplotních závislostí se pro ZFC a FC režim měření neliší. Proto uvádím teplotní závislost specifického odporu v režimu ZFC jako obrázek 5.5.4. a teplotní závislost specifického odporu v režimu FC v Přílohách na obrázku 9.4.

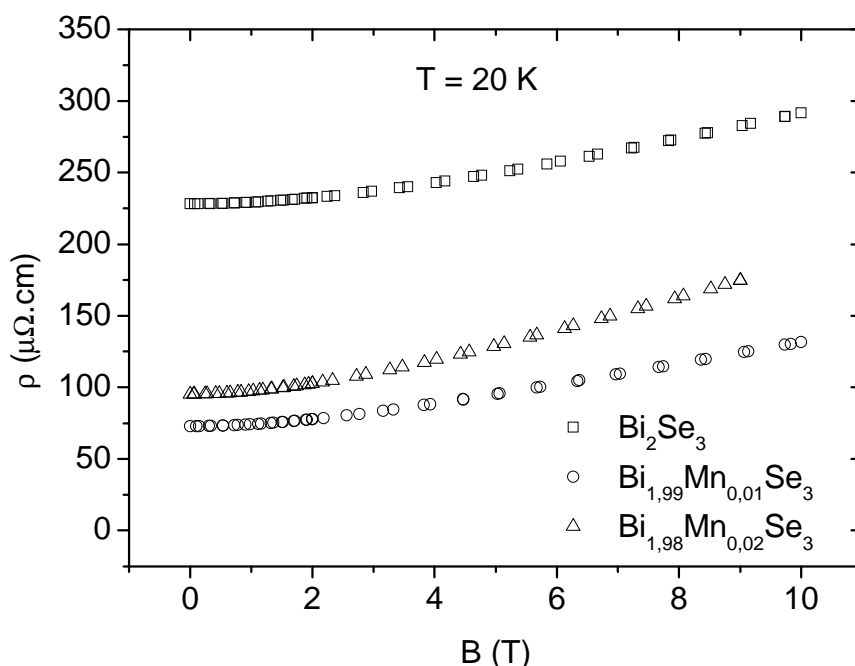


Obr. 5.5.4. Závislost měrného odporu monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 2 \text{ T}$  (ZFC)

Na závěr byla měřena závislost měrného odporu na indukci magnetického pole (tzv. koeficient magnetoodporu). Tato měření byla provedena při dvou konstantních teplotách  $T = 2 \text{ K}$  a  $20 \text{ K}$ . Výsledky těchto měření jsou na obrázku 5.5.5. a 5.5.6.



Obr. 5.5.5. Závislost měrného odporu monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na indukci magnetického pole pro  $T = 2 \text{ K}$



Obr. 5.5.6. Závislost měrného odporu monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na indukci magnetického pole pro  $T = 20 \text{ K}$

Anomální chování, které můžeme vidět na obr. 5.5.3 a obr. 5.5.4. u ZFC měření (v okolí 250 K) připisují nekvalitním kontaktům. Je také možné, že software nebyl schopen správně vyhodnotit měřený signál, podobně jako u vlivu inconelu na měřené křivky [53].

Teplotní závislosti měrného odporu odpovídají spíše kovovému než polovodivému chování materiálu. Ve směru tekoucího proudu, tj. v našem měření, se připravené materiály chovají jako degenerovaný polovodič (kov). Toto chování připisují velké koncentraci nativních defektů v materiálu. Ty mají energetické hladiny v zakázaném pásu polovodiče s malou aktivační energií. Vzhledem k tomu, že odhadovaná koncentrace  $\text{Bi}_{\text{Se}}$  je okolo  $1,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  je pravděpodobný též vznik příměsových pásů v zakázaném pásu polovodiče. Vzhledem k nízké aktivační energii se z těchto pásů snadno uvolňují elektrony do vodivostního pásu polovodiče. Pásová struktura popsána v kapitole 2.4. neuvažuje vliv těchto defektů, který je ovšem nezanedbatelný. Připravené materiály vykazují kladný koeficient magnetoodporu (viz. obr. 5.5.5. a obr. 5.5.6), což považují za normální (v.n.p. se rozptylují na fononech – viz. kapitola 5.7.). Toto chování opět odpovídá spíše kovovému charakteru materiálu, což je v souladu s vysokou koncentrací nativních defektů v materiálu. Výše uvedené závislosti nevykazují žádné anomálie pozorované u přechodů do magneticky uspořádaného stavu v oblasti nízkých teplot.

Hodnoty měrného odporu a specifické vodivosti pro 300 K bez přítomnosti magnetického pole shrnuje tabulka 5.5.1. Pro vyhodnocování teplotních závislostí jsem použil teplotní závislost pohyblivosti (viz. kapitola 5.7.).

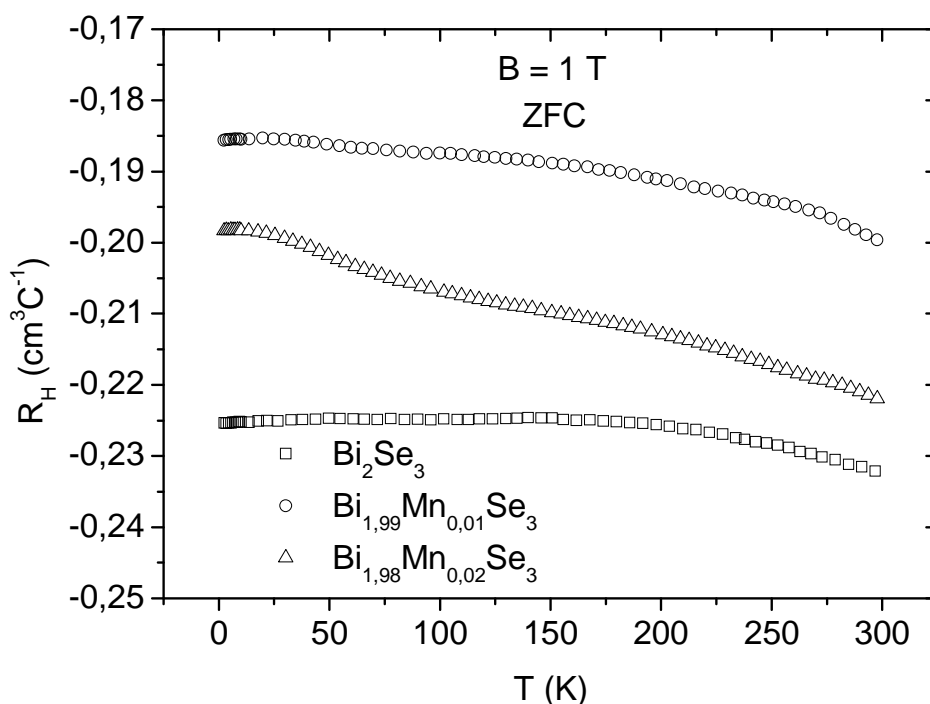
Tab. 5.5.1: Měrný odpor a specifická vodivost monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  pro  $T = 300 \text{ K}$

Monokrystal	$\rho$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	563	1776
$\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}_3$	329	3040
$\text{Bi}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Se}_3$	347	2885

Mění se absolutní hodnota specifického odporu, tj. i vodivosti v závislosti na složení. Absolutní hodnota specifického odporu je však u obou monokrystalů s příměsí manganu menší než u čistého  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Se vzrůstajícím obsahem manganu hodnota specifického odporu nejprve klesá a poté opět vzrůstá. Tuto skutečnost budu diskutovat dále (viz. kapitola 5.7.).

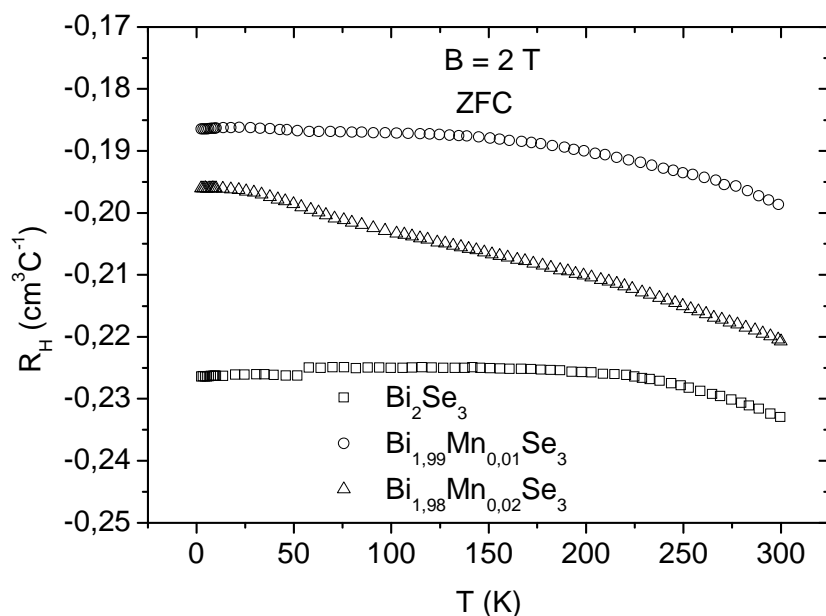
## 5.6. Hallova konstanta

V zapojení podle obr. 5.5.1. byla na všech vzorcích změřena Hallova konstanta. Jako u specifického odporu jsem měřil závislost Hallovy konstanty na teplotě při  $B = 1$  T. A to jak v režimu ZFC (= zero field cooling), tak v režimu FC (= field cooling). Podobně jako u teplotní závislosti specifického odporu obě měření splývají. Výsledky těchto měření jsou na obrázku 5.6.1. (pro režim měření ZFC) a v Přílohách na obrázku 9.5. (pro režim měření FC).



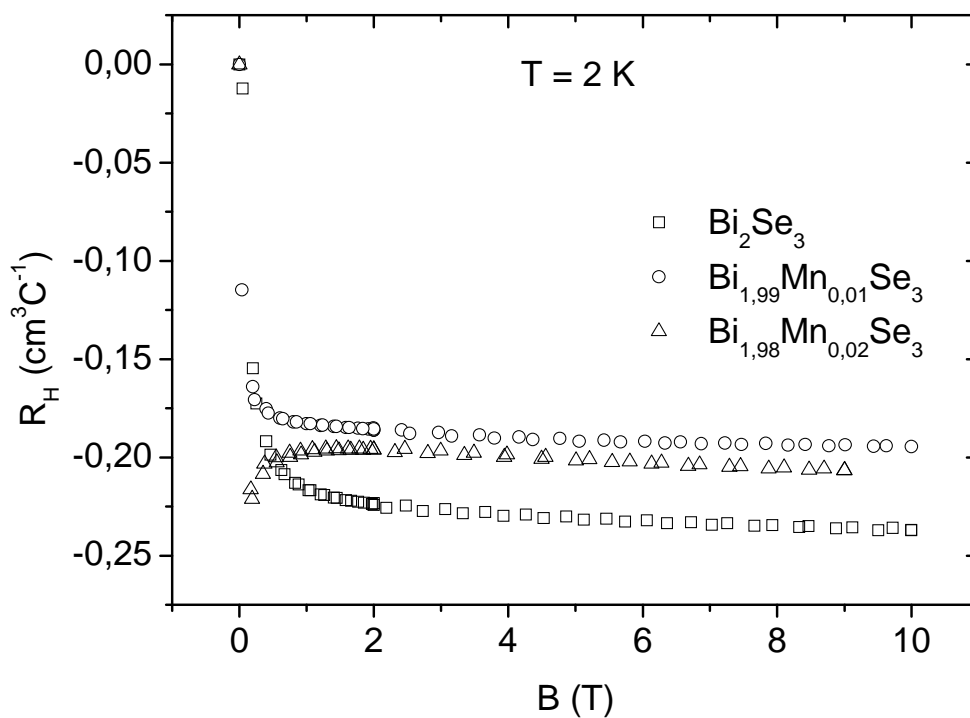
Obr. 5.6.1. Závislost Hallovy konstanty u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 1$  T (ZFC)

Stejná měření byla provedena pro indukci magnetického pole  $B = 2$  T. A to jak v režimu ZFC (= zero field cooling), tak v režimu FC (= field cooling). Výsledky obou měření, které jsou na obrázku 5.6.2. a v Přílohách na obrázku 9.6., splývají.

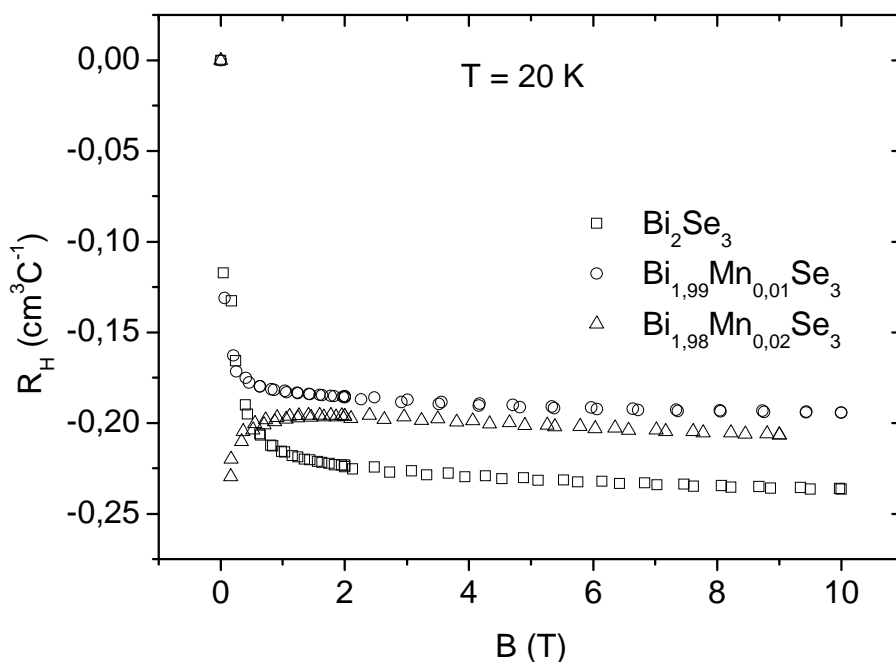


Obr. 5.6.2. Závislost Hallovy konstanty u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 2 \text{ T}$  (ZFC)

Na závěr jsem měřil závislost Hallovy konstanty na indukci magnetického pole. Tato měření byla provedena při dvou konstantních teplotách  $T = 2 \text{ K}$  a  $20 \text{ K}$ . Výsledky těchto měření jsou na obrázku 5.6.3. a 5.6.4.



Obr. 5.6.3. Závislost Hallovy konstanty u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na indukci magnetického pole pro  $T = 2 \text{ K}$



Obr. 5.6.4. Závislost Hallovy konstanty u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na indukci magnetického pole pro  $T = 20$  K

Ani závislosti Hallovy konstanty na teplotě nevykazují žádné anomality pozorované u přechodů do magneticky uspořádaného stavu.

Hodnoty Hallovy konstanty a z ní vypočítané koncentrace volných nositelů proudu pro 300 K shrnuje tabulka 5.6.1. Hallova konstanta uvedená v této tabulce je průměrem ze všech 4 provedených měření (v poli indukce 1 T: ZFC a FC, v poli indukce 2 T: ZFC a FC). Koncentraci v.n.p. jsem počítal podle vztahu

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e} \quad (\text{R 5.6.1})$$

Zde jsem použil, s ohledem na předchozí výsledky (viz. kapitola 5.5.) použil  $r = 1$  odpovídající degenerovanému polovodiči.

Tab. 5.6.1.: Hallova konstanta monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  a z ní vypočtená koncentrace v.n.p. pro 300 K

Monokrystal	$R_H$ [ $\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$ ]	$n$ [ $10^{25} \text{m}^{-3}$ ]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	- 0,233	2,68
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	- 0,200	3,13
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	- 0,222	2,82

V tabulce 5.6.2 jsem dále spočítal změnu koncentrace volných nositelů proudu vůči čistému  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a také počet elektronů připadajících na jeden atom manganu. Zde jsem použil koncentraci manganu odpovídající ICP analýze.

Tab. 5.6.2.: Změna koncentrace v.n.p. u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  s obsahem Mn pro 300 K

Monokrystal	$\Delta n$ [ $10^{25} \text{m}^{-3}$ ]	Počet el./atom Mn
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	0,45	0,288
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	0,14	0,045

Díky zabudování manganu do matrice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vzrůstá koncentrace elektronů. Toto je ovšem v rozporu s výsledky magnetických měření (viz. kapitola 5.8), které ukazují na  $\text{Mn}^{2+}$ , který by se měl v matrici  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  chovat jako akceptor, tj. snižovat koncentraci elektronů. To mě vede k závěru, že musí docházet ke snižování koncentrace defektů v  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vedoucí k produkci elektronů.

Koncentraci manganu (počet atomů manganu v  $\text{m}^3$ ) jsem počítal podobnou úvahou jako v kapitole 5.3. Tam bylo odvozeno, že molární zlomek lze vypočítat z hmotnostního jako

$$x = w \frac{M_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}{M_{\text{Mn}}} = 11,91962 \cdot w. \quad (\text{R.5.6.2})$$

Koncentraci manganu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  můžeme (opět za předpokladu malého  $x$ ) napsat jako

$$c = \frac{n_{\text{Mn}} N_A}{V_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}. \quad (\text{R.5.6.3})$$

Úpravou výrazu pro molární zlomek postupně dostaneme

$$x = \frac{n_{\text{Mn}}}{n_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}} = \frac{n_{\text{Mn}}}{\frac{m_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}{M_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}} = \frac{n_{\text{Mn}} M_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}{\rho_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} V_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}. \quad (\text{R.5.6.4})$$

Vynásobením čitatele i jmenovatele zlomku  $N_A$  dostáváme výsledný výraz pro koncentraci Mn:

$$c = x \frac{\rho_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} N_A}{M_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}} = w \frac{\rho_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} N_A}{M_{\text{Mn}}}. \quad (\text{R.5.6.5})$$

Kde  $\rho_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = 7398 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  je hustota čistého  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Dále dosazuji  $M$  (molární hmotnost) v  $\text{kg}/\text{kmol}$  tj.  $N_A = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$ .

Koncentraci manganu vypočtenou podle (R.5.6.5) v měřených monokrystalech shrnuje tabulka 5.6.3. V tabulce 5.6.3 je uvedena koncentrace manganu  $c$  odpovídající ICP analýze.

Tab.: 5.6.3. Koncentrace manganu v monokrystalech  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

Monokrystal	Mn hm. % = $w$	obsah Mn = $x$	$c$ [ $10^{25} \text{ m}^{-3}$ ]
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	$19,2 \cdot 10^{-3}$	$22,9 \cdot 10^{-4}$	1,56
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	$37,0 \cdot 10^{-3}$	$44,1 \cdot 10^{-4}$	3,00

Ze závislosti Hallova koeficientu na indukci magnetického pole (obr. 5.6.3. a 5.6.4.) vyplývají tyto závěry:

- U připravených materiálů je indukce magnetického pole  $B$  větší než (1-2)T dostatečná k přechodu do tzv. vysokopolního režimu (Hallova konstanta prakticky nezávislá na magnetickém poli).
- Přechod do vysokopolního režimu je posunut k nižším hodnotám magnetické indukce se vrůstající koncentrací manganu. Z tohoto plyne závěr, že se vzrůstající koncentrací manganu klesá koncentrace defektů v materiálu. Toto budu diskutovat dále.

## 5.7. Pohyblivost volných elektronů

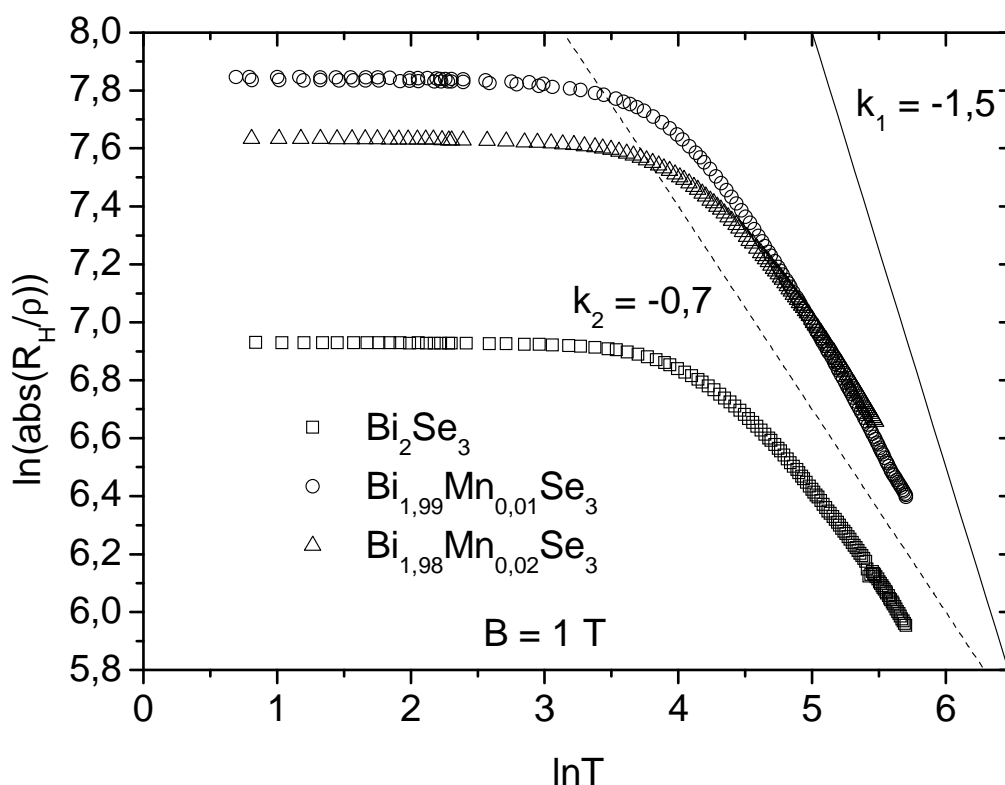
Z měření teplotní závislosti specifického odporu a Hallovy konstanty jsem dále počítal teplotní závislost Hallovy pohyblivosti v.n.p. Pohyblivost byla vypočítána ze vztahu

$$\mu_H = R_H / \rho \quad (\text{R 5.7.1})$$

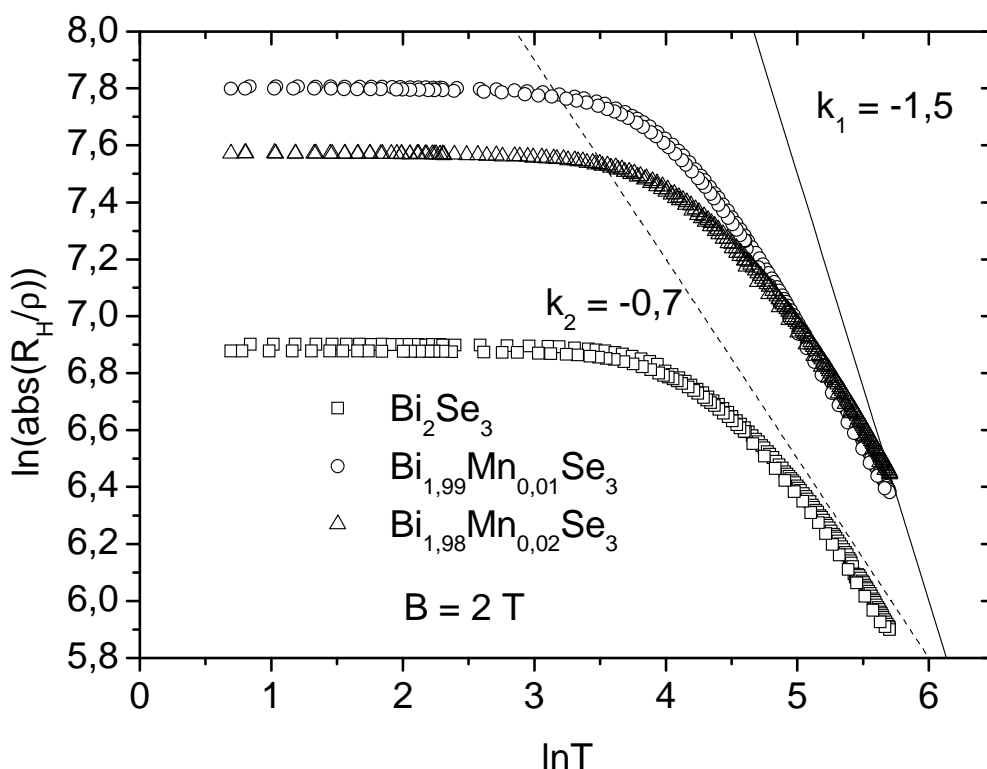


V návaznosti na předchozí výsledky, které neukazují přítomnost magnetického uspořádání ani při nízkých teplotách uvádím pro každou hodnotu magnetického pole už pouze jediný graf, který obsahuje obě závislosti ZFC i FC. V tomto grafu jsou vyneseny závislosti  $\ln(\mu_H)$  na  $\ln T$ . V tomto grafu je také vynesena přímka se směrnicí  $k_1 = -3/2$  (plnou čarou), a  $k_2 = -0,7$  (čárkovanou čarou). Výsledné teplotní závislosti pohyblivosti jsou vyneseny v grafech na obr. 5.7.1. a 5.7.2.

Hledal jsem směrnici této závislosti, abych z ní určil převažující mechanismus rozptylu v.n.p. Jak je vidět z obou grafů, směrnice pohyblivosti pro vyšší teploty je téměř totožná u všech tří vzorků a sleduje přibližně teplotní závislost  $\mu \approx T^{-0,7}$  - to odpovídá smíšenému rozptylu volných nositelů proudu na akustických fononech i na ionizovaných příměsích. Při nižších teplotách je pohyblivost v.n.p. prakticky konstantní (v závislosti na teplotě), mění se však její absolutní hodnota v závislosti na složení. Absolutní hodnota pohyblivosti je u obou monokrystalů s příměsí manganu větší než u čistého  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Se vzrůstajícím obsahem manganu hodnota pohyblivosti nejprve vzrůstá a poté opět klesá. Počáteční zvýšení pohyblivosti ukazuje zmenšující se rozptyl volných nositelů proudu. Příměs manganu tedy snižuje koncentraci defektů v  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , to vede ke snižování specifického odporu. Následující snižování pohyblivosti můžeme snadno připsat zvětšujícímu se rozptylu volných nositelů proudu na nehomogenitách vznikajících v materiálu díky zabudování většího množství příměsi Mn do matrice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .



Obr. 5.7.1. Závislost pohyblivosti volných nositelů proudu v monokrystalech  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 1 \text{ T}$  spolu s přímkami o směrnicích  $k_1 = -3/2$  (plná čára) a  $k_2 = -0,7$  (čárkovaná čára)



Obr. 5.7.2. Závislost pohyblivosti volných nositelů proudu v monokrystalech  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 2 \text{ T}$  spolu s přímkami o směrnici  $k_1 = -3/2$  (plná čára) a  $k_2 = -0,7$  (čárkovaná čára)

Hodnoty pohyblivosti pro teploty nižší než 30 K shrnuje tabulka 5.7.1.

Tab. 5.7.1.: Pohyblivost v.n.p. v monokrystalech  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  pro 10 K

Monokrystal	$\mu_H [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	991
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	2442
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	1935

Z vyhodnocení dosud uvedených měření plynou následující závěry:

- Atomy Mn substituuji místa po atomech Bi.
- U obou manganem dopovaných monokrystalů se zvětšuje koncentrace elektronů (v absolutní hodnotě) vůči  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .
- U obou manganem dopovaných monokrystalů klesá specifický odpor vůči  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a vzrůstá pohyblivost (zvětšuje se relaxační čas) vůči  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Pohyblivost v.n.p. v  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  je pro teploty vyšší než 110 K prakticky stejná jako pohyblivost v.n.p. v  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ . Přitom je v absolutní teplotě vyšší než pro  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .
- Pohyblivost (tj. relaxační čas) sleduje v závislosti na obsahu Mn stejný trend, který vyplývá z optických měření (viz. kapitola 5.4) – nejprve vzrůstá, poté klesá.
- Přitom magnetická měření ukazují na  $\text{Mn}^{2+}$ , který by byl akceptor (to se nevyklučuje se směsným rozptylem – v materiálu jsou i ionizované příměsi).

Jedním z možných vysvětlení je, že musí docházet k posunu rovnice  $[e'] = 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] - [Bi'_{Se}]$ . Zvětšující se pohyblivost volných elektronů a rostoucí koncentrace volných elektronů jsou silným náznakem toho, že se zmenšuje počet antistrukturních defektů  $Bi'_{Se}$ , které produkují elektrony do vodivostního pásu. Snižování počtu vakancí po selenu  $V_{Se}^{2+}$  by produkovalo díry.

## 5.8. Magnetické vlastnosti

Měřil jsem závislost magnetického momentu na indukci magnetického pole (tzv. magnetizační křivky) při teplotách  $T = 2$  (resp. 2,5), 5, 10 a 20 K. Tyto závislosti uvádím postupně. Magnetizační křivky byly měřeny jak pro vzrůst magnetického pole, tak pro jeho pokles (i do záporných hodnot – tj. magnetizační/hysterezní smyčky). Indukce magnetického pole směřovala rovnoběžně s osou  $c$  krystalu (tj. kolmo na štěpné plochy). Především, že problémem všech měření magnetických vlastností bylo, že extrakční metoda, kterou jsem pro měření zvolil není příliš vhodná pro velmi slabé magnetické signály, které mají naše materiály. Parazitní diamagnetický příspěvek lineárně roste s rostoucím magnetickým polem a proto značně ovlivňuje níže uvedené měření.

Pro čistý  $Bi_2Se_3$  jsou magnetizační křivky vyneseny na obr. 5.8.1. Protože jsou však křivky symetrické podle počátku, uvádím pouze část křivek pro kladné hodnoty indukce magnetického pole. Vidíme, že čistý  $Bi_2Se_3$  vykazuje diamagnetické chování. Jako model pro vyhodnocení této závislosti jsem zvolil předpoklad teplotně nezávislé diamagnetické susceptibility. Snadno můžeme určit směrnici závislosti magnetického momentu  $u$  na indukci magnetického pole  $B$  pro všechny teploty.

Metodou nejmenších čtverců byla zjištěna směrnice  $k = -8,78 \cdot 10^{-4} \mu_B / (T \cdot (f.u.))$  – viz. obr. 5.8.2. Pro její přepočtení na molární magnetickou susceptibilitu lze použít následující úvahu. Magnetizaci lze vyjádřit pomocí indukce magnetického pole  $B$  jako

$$M = \frac{\chi B}{\mu_0}, \quad (\text{R.5.8.1})$$

tj. směrnice závislosti mezi  $M$  a  $B$  je  $\chi/\mu_0$ . Vypočteme nejprve magnetický moment vztažený na mol. Platí

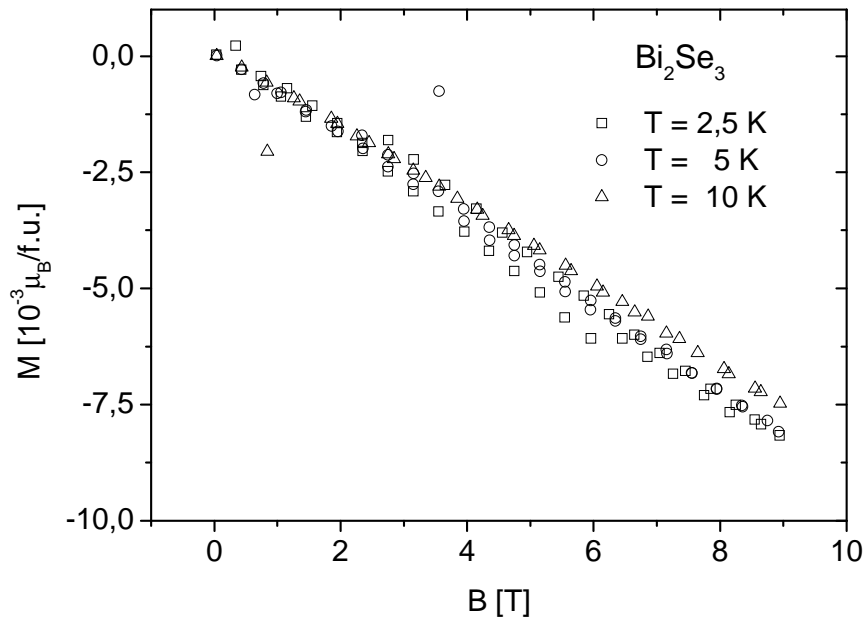
$$u[\mu_B / f.u.] = \frac{m[Am^2 / mol]}{N_A \cdot \mu_B} = \frac{m[Am^2 / mol]}{5,585}. \quad (\text{R.5.8.2})$$

Celkově dostáváme

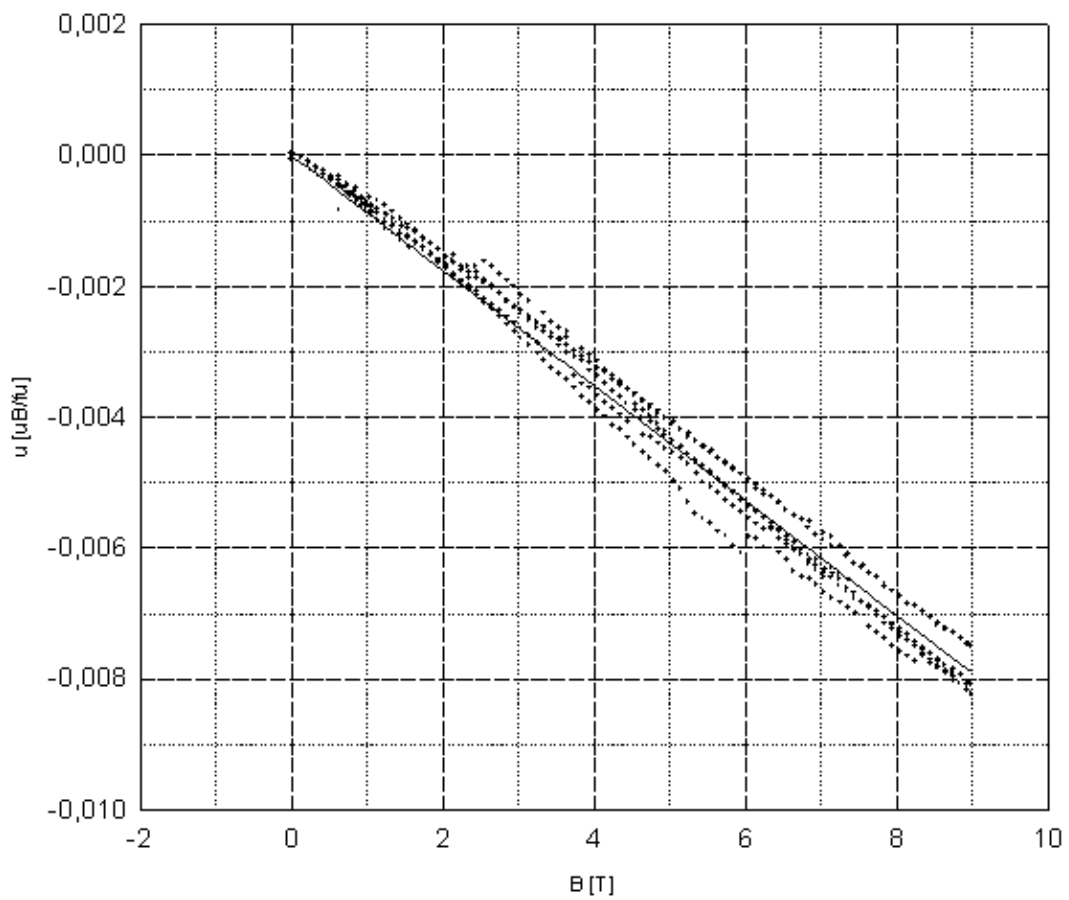
$$u[\mu_B / f.u.] = \frac{\chi^{mol}}{5,585 \mu_0} B, \quad (\text{R.5.8.3})$$

tj.

$$\chi_{Bi_2Se_3}^{mol} = k \cdot 5,585 \cdot \mu_0 = -6,16 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

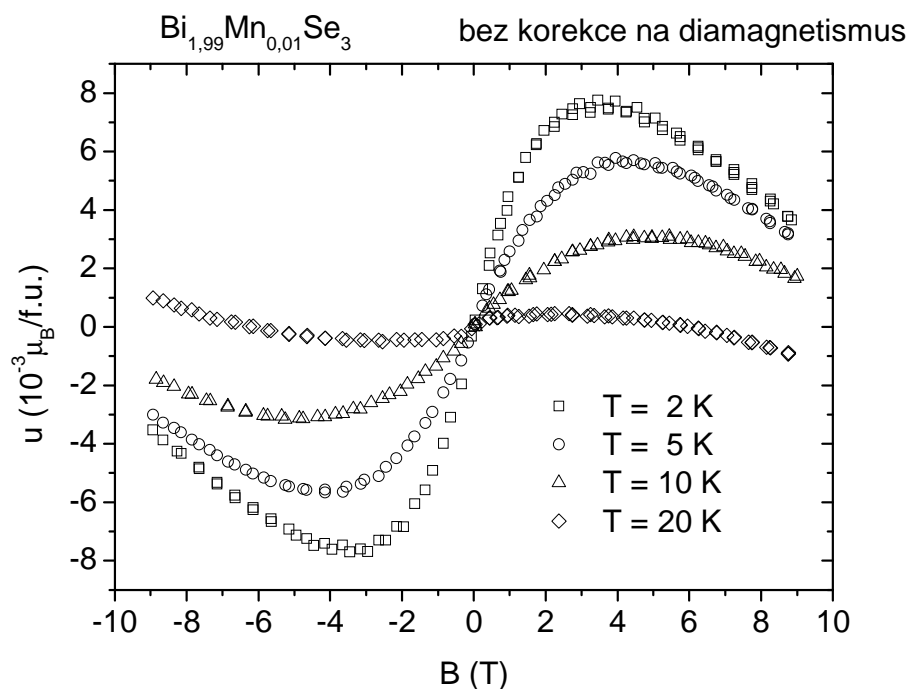


Obr. 5.8.1.: Magnetizační křivky monokrystalu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$



Obr. 5.8.2.: Magnetizační křivky monokrystalu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  – určení směrnice (plnou čarou)

Magnetizační křivky pro  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  jsou vyneseny na obrázku 5.8.3. Magnetizační křivky jsou značně ovlivněny silným diamagnetickým příspěvkem pocházejícím od matrice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

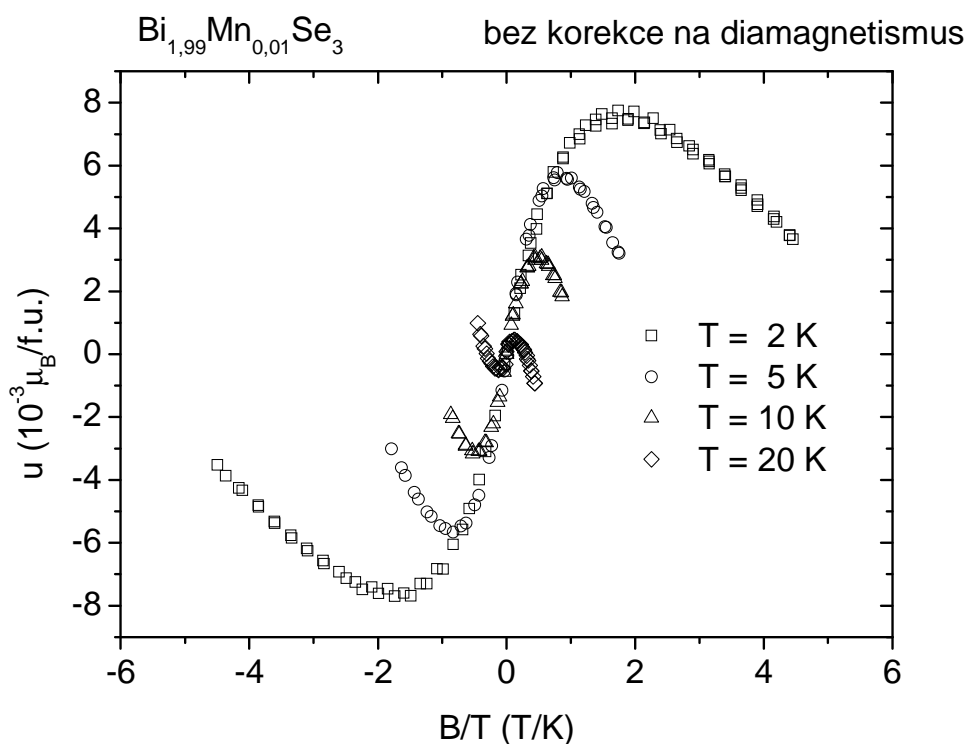


Obr. 5.8.3. Magnetizační křivky monokrystalu  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$

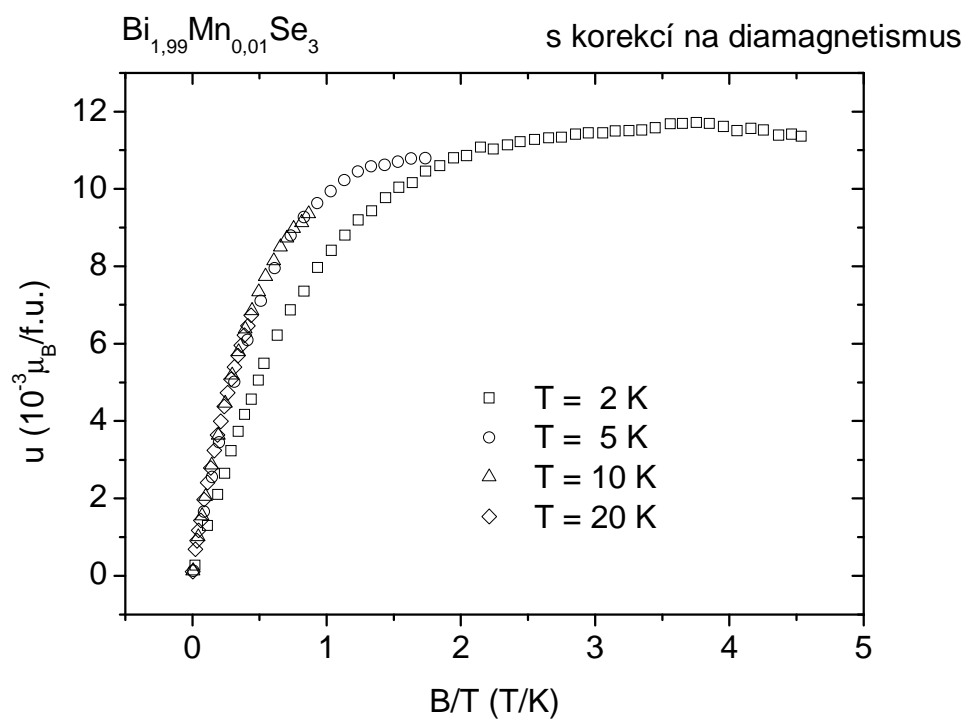
Tyto křivky jsou pro další vyhodnocení a diskusi vlivu substituce Mn nevhodné. Proto jsem zvolil následující postup, který korigoval nežádoucí diamagnetický příspěvek: Od všech křivek jsem odečetl diamagnetický člen lineárně závislý na indukci magnetického pole a to ve formě:

$$u^{new} = u + k \cdot B, \quad (\text{R.5.8.4})$$

odpovídající korekci na diamagnetismus. Mojí snahou bylo, aby takto přepočtené křivky „ležely“ na sobě v grafu magnetického momentu v závislosti na  $B/T$ . Tento předpoklad jsem zvolil proto, že v předchozích měřeních se nevyskytoval žádný důkaz pro existenci magnetického uspořádání. Předpokládal jsme čistě paramagnetické chování, jemuž odpovídá magnetizační křivka popsána tzv. Brillouinovou funkcí. Pro porovnání uvádím graf závislosti magnetického momentu na  $B/T$  před korekcí na diamagnetismus (obr. 5.8.4) a po korekci na diamagnetismus (obr. 5.8.5). Korekci na diamagnetismus jsem zvolil  $k = 8,7 \cdot 10^{-4} \mu_B / (\text{T} \cdot (\text{f.u.}))$ . Tato hodnota je v dobré shodě s diamagnetickým příspěvkem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zjištěným z magnetizačních křivek  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .



Obr. 5.8.4. Závislost magnetického momentu na  $B/T$  u monokrystalu  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  před korekcí na diamagnetismus



Obr. 5.8.5. Závislost magnetického momentu na  $B/T$  u monokrystalu  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  po korekcí na diamagnetismus

Pro přehlednost jsou v obrázku 5.8.5. uvedeny pouze kladné hodnoty indukce magnetického pole. Z grafu na obrázku 5.8.5. jsou vidět tyto důležité závěry:

- Diamagnetická korekce mohla být zvolena větší, neboť magnetizační křivka pro  $T = 2$  K klesá pro vysoké hodnoty magnetického pole. Kdybych ovšem zvolil větší diamagnetickou korekci, tak by ostatní křivky neležely na sobě. Proto se mi tato korekce zdá dostatečná.
- Průběh křivky pro  $T = 2$  K nesouhlasí s průběhem ostatních křivek. Tato skutečnost bude diskutována níže.
- Kvůli nesouhlasu křivky pro  $T = 2$  K jsem za podstatné považoval křivky pro ostatní teploty a jejich shoda s fitem pro mne byla rozhodující.

Pro vyhodnocení magnetizačních křivek jsem použil Brillouinovu funkci (viz. teoretická část)  $M = M_s B_J(y)$ , kde

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}y\right) \quad (\text{R.5.8.5})$$

$$\text{a } y = \frac{g\mu_B JB}{k_B T}; M_s = ng\mu_B J. \quad (\text{R.5.8.6})$$

V našem případě je  $J = S$ , tj. předpokládám zamrznání orbitálního příspěvku. Za volné parametry fitu jsem zvolil  $J$  a  $x$  (obsah magneticky aktivních iontů – Mn)

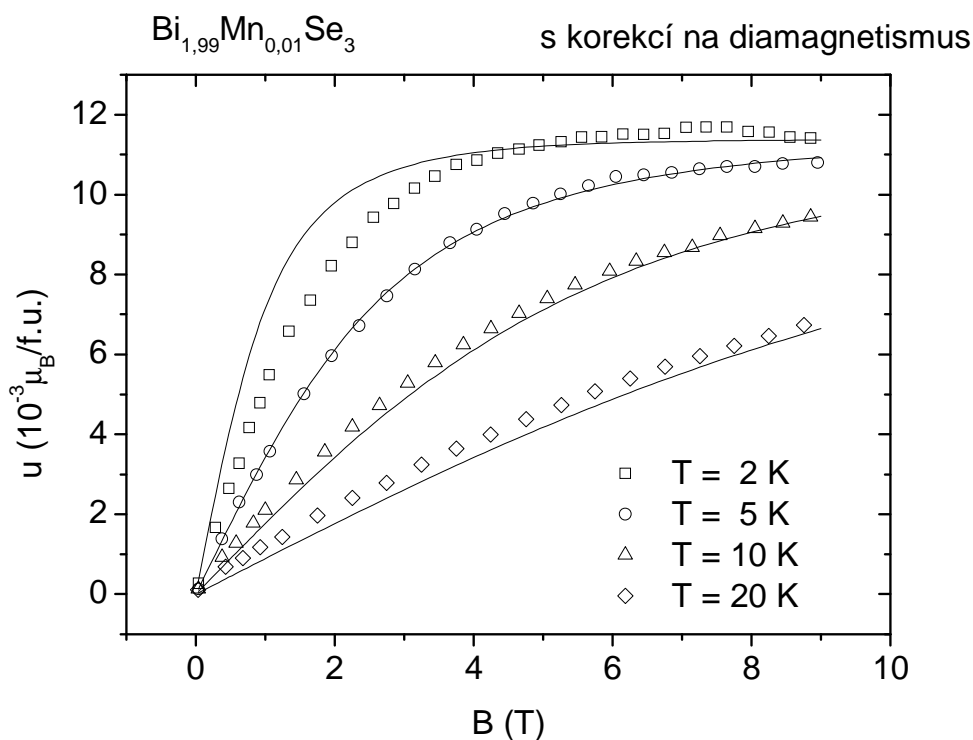
Fit pro všechny teploty

Metodou nejmenších čtverců jako nejlepší výsledek vyšel  $J = 2,63$ . Vzhledem k tomu, že maximální  $S$  pro Mn je 2,5 (za magnetické chování jsou zodpovědné d elektrony) považuji za správný výsledek  $J = 2,5$  a tomu odpovídající obsah manganu  $x = 23 \cdot 10^{-4}$ . Pro srovnání jsou v tabulce 5.8.1. uvedeny výsledky fitů magnetizačních křivek pro ostatní možné hodnoty  $J$ .

Tab. 5.8.1.: Výsledky fitu magnetizačních křivek pro  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$

$J$	suma kvadrátů	Odpovídající obsah manganu $x$
<b>2,5</b>	<b><math>3,92 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>23 \cdot 10^{-4}</math></b>
2	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$
1,5	$14,08 \cdot 10^{-4}$	$41 \cdot 10^{-4}$
1	$30,93 \cdot 10^{-4}$	$66 \cdot 10^{-4}$
0,5	$64,64 \cdot 10^{-4}$	$143,0 \cdot 10^{-4}$
2,63	$3,83 \cdot 10^{-4}$	$21 \cdot 10^{-4}$

Výsledek pro  $x$  je v dobré shodě s výsledky ICP analýzy, které u  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  dávají  $x = 23 \cdot 10^{-4}$ .



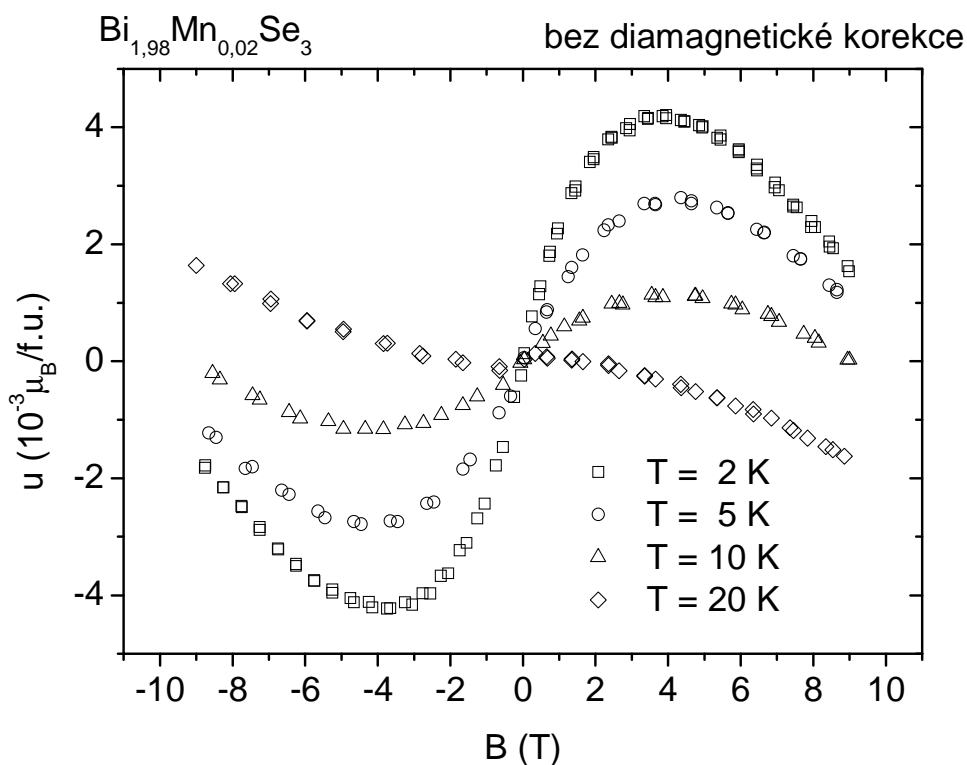
Obr. 5.8.6. Magnetizační křivky monokrystalu  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  po korekci na diamagnetismus společně s fitem (plná čára)

Fit pro  $J = 2,5$  uvádím společně s magnetizačními křivkami korigovanými o diamagnetický příspěvek na obr. 5.8.6, kde je fit uveden plnou čarou.

V případě, kdy jsem magnetizační křivku pro  $T = 2\text{ K}$  fitoval odděleně, pak mi metodou nejmenších čtverců jako nejlepší výsledek vyšel  $J = 1,20$  s odpovídajícím obsahem manganu  $x = 48 \cdot 10^{-4}$ . Tento výsledek budu diskutovat níže.

Magnetizační křivky pro  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  jsou vyneseny na obrázku 5.8.7. Magnetizační křivky jsou opět značně ovlivněny silným diamagnetickým příspěvkem pocházejícím od matrice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Tyto křivky jsou pro další vyhodnocení a diskusi nevhodné. Proto jsem zvolil stejný postup jako v případě vyhodnocování magnetizačních křivek  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$ .



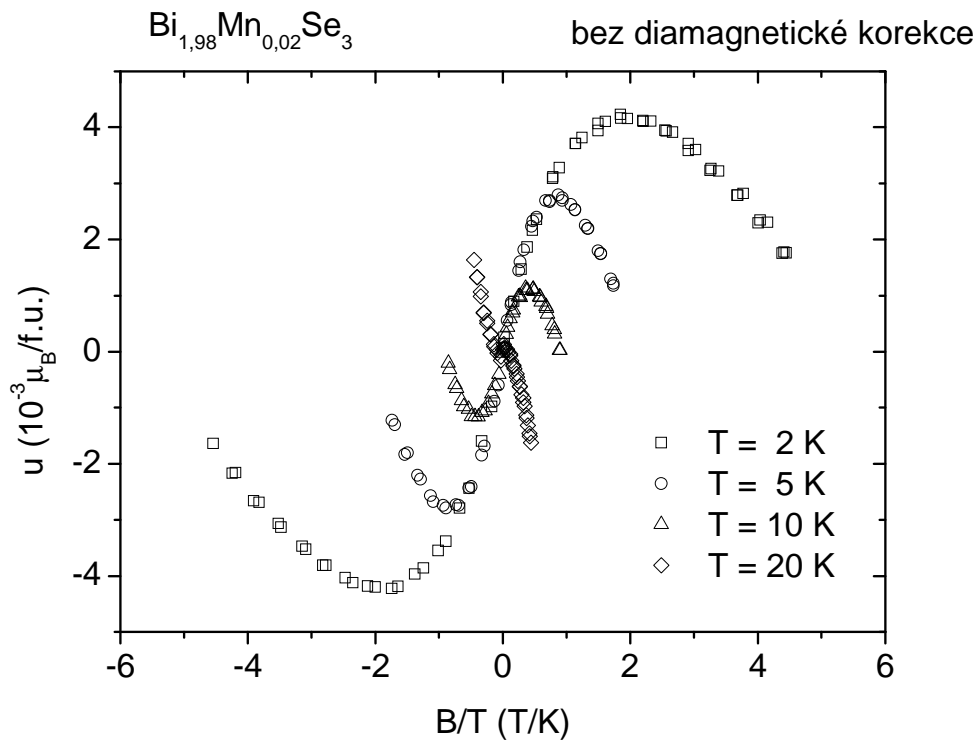


Obr. 5.8.7. Magnetizační křivky monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$

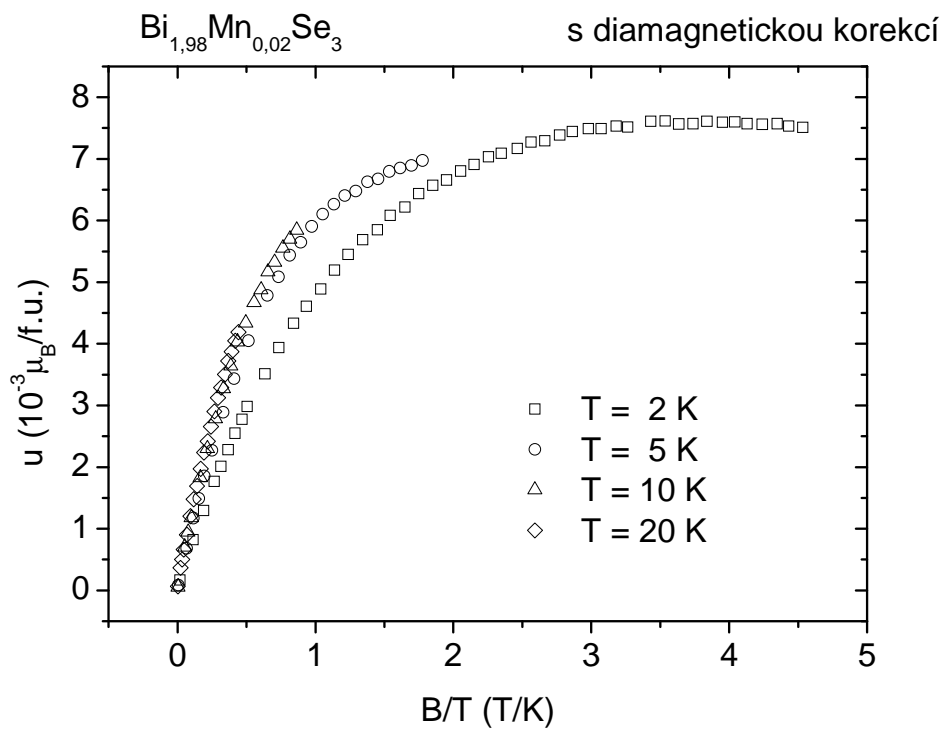
Od všech křivek jsem odečetl diamagnetický člen lineárně závislý na indukci magnetického pole a to ve formě:

$$u^{new} = u + k \cdot B, \tag{R.5.8.7}$$

odpovídající korekci na diamagnetismus, kde jsem stejně jako v předchozím předpokládal čistě paramagnetické chování. Pro porovnání uvádím graf závislosti magnetického momentu na  $B/T$  před korekcí na diamagnetismus (obr. 5.8.8) a po korekci na diamagnetismus (obr. 5.8.9). Korekce na diamagnetismus byla zvolena  $k = 6,6 \cdot 10^{-4} \mu_B / (\text{T} \cdot (\text{f.u.}))$ . Tato hodnota je ve shodě s diamagnetickým příspěvkem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zjištěným z magnetizačních křivek  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .



Obr. 5.8.8. Závislost magnetického momentu na  $B/T$  u monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  před korekcí na diamagnetismus



Obr. 5.8.9. Závislost magnetického momentu na  $B/T$  u monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  po korekci na diamagnetismus

Pro přehlednost jsou v obrázku 5.8.9. uvedena pouze kladné hodnoty indukce magnetického pole. Z grafu na obrázku 5.8.9. jsou vidět stejné závěry jako u výsledků magnetických měření monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ , tj.:

- Diamagnetická korekce mohla být zvolena větší, neboť magnetizační křivka pro  $T = 2 \text{ K}$  klesá pro vysoké hodnoty magnetického pole. Kdybych ovšem zvolil větší diamagnetickou korekci, tak by ostatní křivky neležely na sobě. Proto se mi tato korekce zdá dostatečná.
- Průběh křivky pro  $T = 2 \text{ K}$  nesouhlasí s průběhem ostatních křivek. Tuto skutečnost budu diskutovat níže.
- Kvůli nesouhlasu křivky pro  $T = 2 \text{ K}$  jsem za podstatné považoval křivky pro ostatní teploty a jejich shoda s fitem pro mne byla rozhodující.

Pro vyhodnocení magnetizačních křivek jsem použil Brillouinovu funkci (viz. rovnice 5.8.5. a 5.8.6) s  $J = S$ . Za volné parametry fitu jsem zvolil  $J$  a  $x$  (obsah magneticky aktivních iontů – Mn)

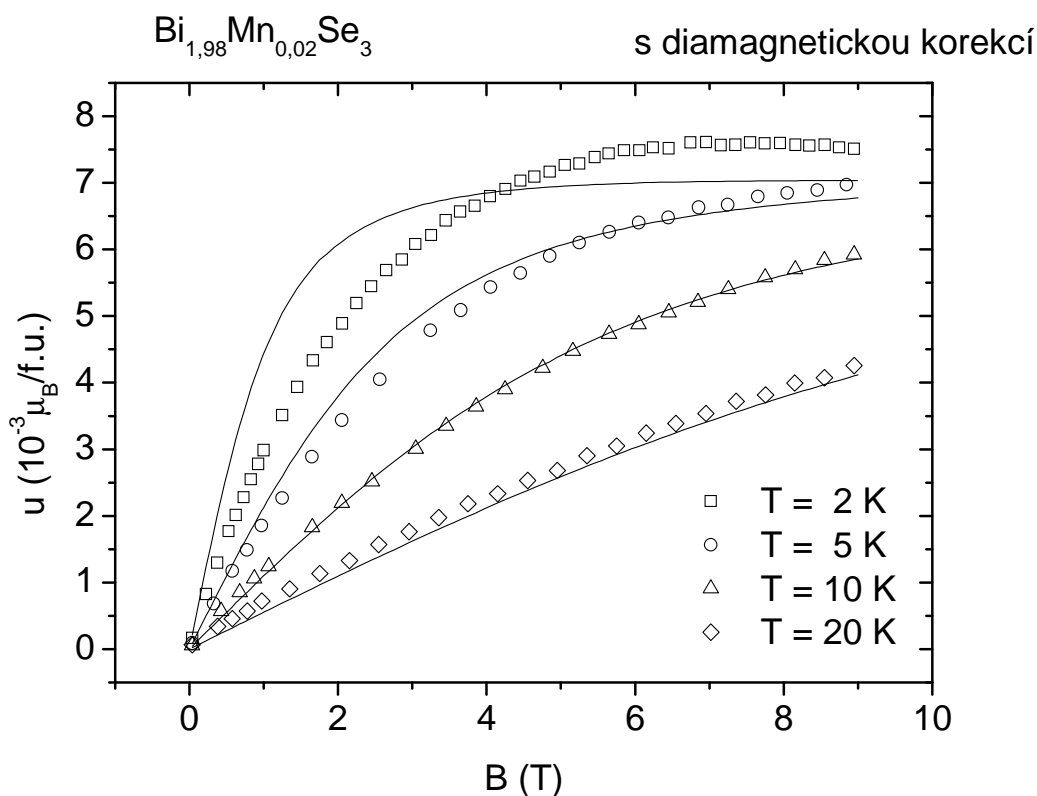
Fit pro všechny teploty

Metodou nejmenších čtverců jako nejlepší výsledek vyšel  $J = 2,15$ . Vzhledem k předchozím výsledkům považuji za správný výsledek  $J = 2,5$  a tomu odpovídající obsah manganu  $x = 14 \cdot 10^{-4}$ . Pro srovnání jsou v tabulce 5.8.2. uvedeny výsledky fitů magnetizačních křivek pro ostatní možné hodnoty  $J$ .

Tab. 5.8.2.: Výsledky fitu magnetizačních křivek pro  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$

$J$	suma kvadrátů	Odpovídající obsah manganu $x$
<b>2,5</b>	<b><math>3,00 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>14 \cdot 10^{-4}</math></b>
2	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$18 \cdot 10^{-4}$
1,5	$4,22 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$
1	$8,68 \cdot 10^{-4}$	$41 \cdot 10^{-4}$
0,5	$18,90 \cdot 10^{-4}$	$89 \cdot 10^{-4}$
2,15	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$17 \cdot 10^{-4}$

Výsledek pro  $x$  je v rozporu s výsledky ICP analýzy, která pro  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  ukazuje  $x = 44 \cdot 10^{-4}$ . Tento rozpor budu diskutovat níže.



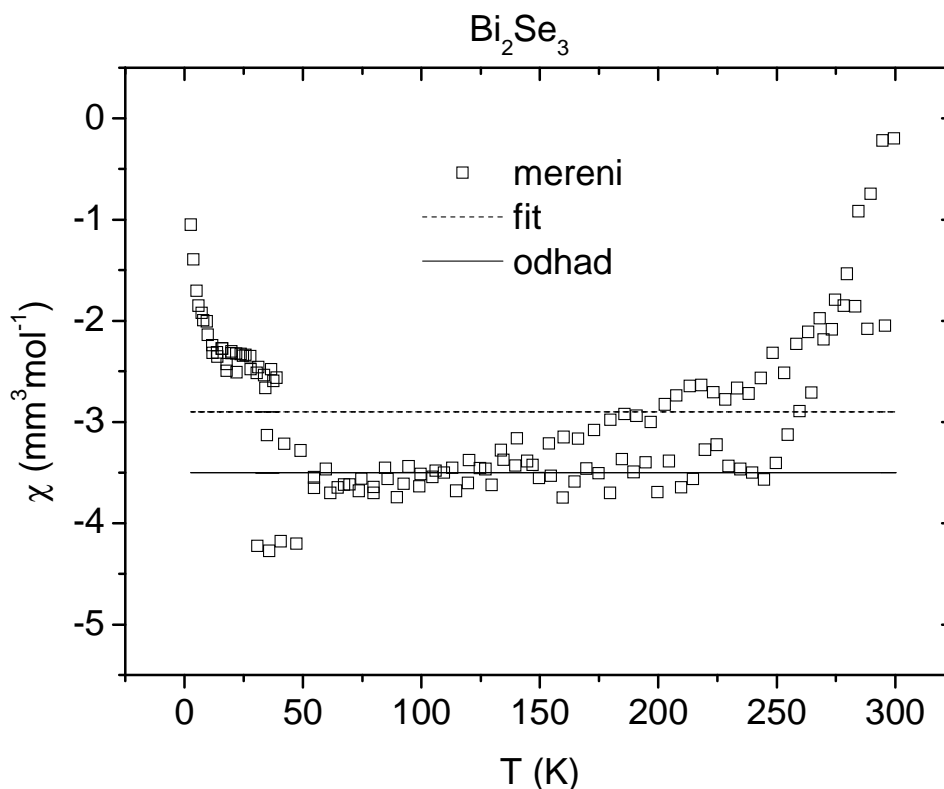
Obr. 5.8.10: Magnetizační křivky monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  společně s fitem (plná čára)

Fit pro  $J = 2,5$  je uveden společně s magnetizačními křivkami korigovanými o diamagnetický příspěvek na obr. 5.8.10, kde je fit nakreslen plnou čarou.

V případě, kdy jsem magnetizační křivku pro  $T = 2\text{ K}$  fitoval odděleně, pak mi metodou nejmenších čtverců jako nejlepší výsledek vyšel  $J = 0,7$  s odpovídajícím obsahem manganu  $x = 55 \cdot 10^{-4}$ . Tento výsledek budu diskutovat níže.

V rámci měření magnetických vlastností námi připravených materiálů byla dále změřena teplotní závislosti magnetického momentu (tj. teplotní závislosti molární susceptibility). Pro toto měření byly použity stejné hodnoty indukce magnetického pole jako pro měření transportních vlastností, tj.  $B = 1\text{ T}$  a  $B = 2\text{ T}$ . Z těchto měření jsem získal grafy susceptibility (vztažené na 1 mol látky) na teplotě.

V rámci větší přehlednosti uvádím výsledky postupně. Na obr. 5.8.11. je graf závislosti magnetické susceptibility  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  na teplotě. Jako model pro vyhodnocení této závislosti jsem zvolil předpoklad teplotně nezávislé susceptibility. Při vyhodnocování dat teplotní závislosti molární magnetické susceptibility se obzvláště projevil problém volby ne příliš vhodné měřící metody.



Obr. 5.8.11. Závislost molární magnetické susceptibilitý monokrystalu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  na teplotě spolu s fitem (čárkovaná čára) a odhadem (plná čára) výsledku

V grafu na obrázku 5.8.11. jsou uvedeny experimentálně získaná data pro obě použitá magnetická pole společně s fitem pomocí metody nejmenších čtverců (čárkovaná čára) a mým odhadem molární magnetické susceptibilitý  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  z tohoto měření (plná čára).

Z grafu na obr. 5.8.11. jsou vidět tyto důležité závěry:

- Matrice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vykazuje čistě diamagnetické chování. Použiji-li předpoklad teplotně nezávislé susceptibilitý, můžu hodnotu molární diamagnetické susceptibilitý  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  z tohoto měření odhadnout na  $\chi_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = -3,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Fit pomocí metody nejmenších čtverců dává výsledek  $\chi_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = -2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Z grafu na obr. 5.7.11 je možné udělat závěr, že  $\chi_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}$  leží v intervalu  $(-2,9; -3,5) \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Tato hodnota alespoň řádově souhlasí s hodnotou získanou z vyhodnocení magnetizačních křivek (viz. obr. 5.8.2), která byla  $\chi_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = -6,16 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Neshodu v obou hodnotách přičítám nevhodně zvolené měřící metodě.

Z předchozího měření plyne závěr, že zabudování manganu do matrice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vede k paramagnetismu za nízkých teplot (paramagnetický příspěvek od atomů Mn převáží nad diamagnetismem matrice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  za nízkých teplot). Proto jsem jako model pro vyhodnocení teplotních závislostí molární magnetické susceptibilitý  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  a  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  zvolil Curieův – Weissův zákon (popisující i případnou interakci) modifikovaný o diamagnetickou složku:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p} + \chi_0. \quad (\text{R.5.8.8})$$

V rovnici 5.8.8. je  $\chi_0$  diamagnetická složka,  $\Theta_P$  paramagnetická Curieova teplota a  $C$  Curieova konstanta.

V teoretické části je popsáno, jakým způsobem souvisí Curieova konstanta  $C$  s tzv. efektivním magnetickým momentem  $\mu_{\text{eff}}$ . Pro tento výpočet jsem použil vztah

$$C = \frac{N_A}{3k_B} \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2 \Leftrightarrow \mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{\mu_0 N_A}} \quad (\text{R.5.8.9})$$

Efektivní magnetický moment jsem děлил hodnotou Bohrova magnetonu  $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ .

Pro výpočet efektivního magnetického momentu vztahového na 1 atom manganu jsem použil následující úvahu:

Protože uvažujeme molární susceptibilitu dostáváme magnetický moment 1 molu látky. V případě, že chceme magnetický moment 1 atomu manganu, musíme místo  $N_A$  použít počet atomů manganu v 1 molu látky.

Pokud 1 formula unit látky obsahuje  $x$  atomů manganu a 1 mol látky obsahuje  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  f.u., pak  $N = x \cdot N_A$ , tj. efektivní magnetický moment na 1 atom manganu vypočítáme jako

$$\mu_{\text{eff}} / Mn = \sqrt{\frac{3k_B C}{\mu_0 N_A x}} \quad (\text{R.5.8.10})$$

Protože předpokládám, že v našich materiálech dochází k zamrznutí orbitálního momentu lze  $\mu_{\text{eff}}$  na atom spočítat podle známého vztahu:

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B, \quad (\text{R.5.8.11})$$

tj.  $\mu_{\text{eff}} / \mu_B$  je

$$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = 2 \sqrt{S(S+1)}. \quad (\text{R.5.8.12})$$

Možné hodnoty  $\mu_{\text{eff}} / \mu_B$  pro různá  $S$  shrnuje tabulka 5.8.3.

Tab. 5.8.3. Možné hodnoty  $\mu_{\text{eff}} / \mu_B$  na atom

$S$	$\mu_{\text{eff}} / \mu_B$ na atom
0,5	1,732
1	2,828
1,5	3,873
2	4,899
2,5	5,916

Z vyhodnocení magnetizačních křivek jsem očekával výsledky shrnuté v tabulce 5.8.4 pro Curieův – Weissův zákon.

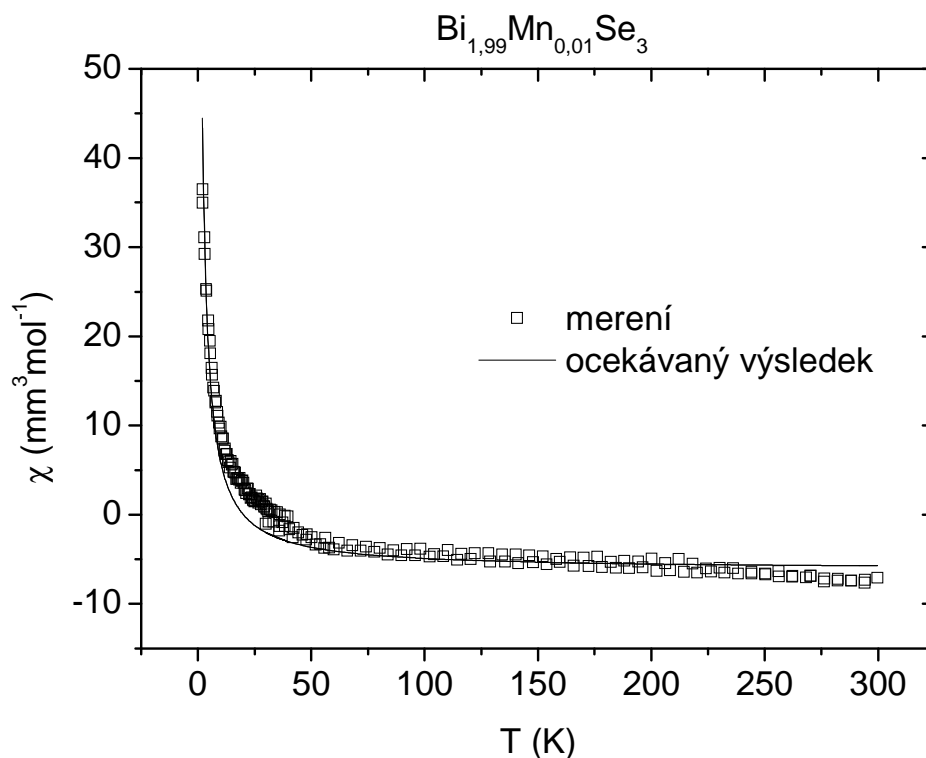
Tab.5.8.4. Očekávané hodnoty pro závislost molární susceptibility na teplotě u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

Monokrystal	$S$	Obsah manganu $x$	$C$ [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ]	$\chi_0$ [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	0	0	0	$-6,16 \cdot 10^{-9}$
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	2,5	$23 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$-6,16 \cdot 10^{-9}$
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ (1)	2,5	$14 \cdot 10^{-4}$	$0,77 \cdot 10^{-7}$	$-6,16 \cdot 10^{-9}$
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ (2)	2,5	$44 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-7}$	$-6,16 \cdot 10^{-9}$

Pro výpočet  $C$  jsem použil rovnice R.5.8.10, ve které znám  $x$  i  $\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$  na atom manganu (odpovídá  $S = 2,5$ ). Z očekávaných hodnot jsem vynesl očekávané průběhy, které jsem porovnával s experimentálními daty. Pro  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  jsem vynesl jak závislost odpovídající  $x$  získanému z magnetizačních křivek (označení (1)), tak závislost odpovídající  $x$  získanému z ICP analýzy (označení (2)).

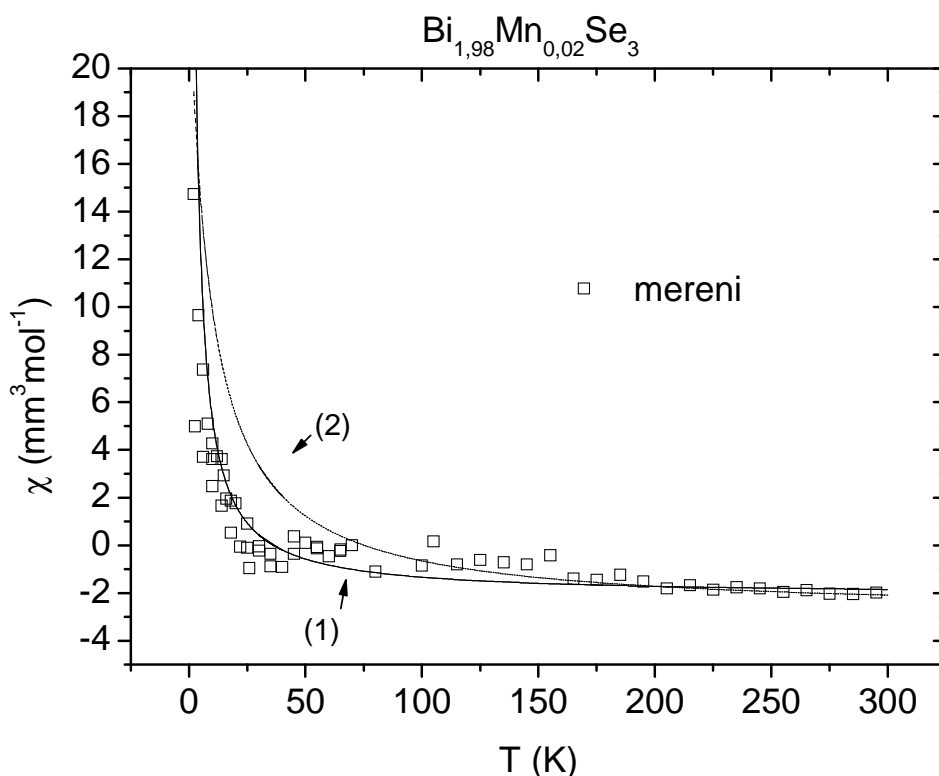
Dále jsem předpokládal, že diamagnetická složka se s příměsí Mn nemění (resp. výrazně nemění).

Průběhy experimentálních dat a funkcí podle rovnice R.5.8.8, do kterých byly dosazeny hodnoty podle tabulky 5.8.4. jsou uvedeny na obr. 5.8.12 pro  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  a na obr. 5.8.13 pro  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ .



Obr. 5.8.12. Závislost molární magnetické susceptibilitě společně s očekávaným průběhem (plná čára) monokrystalu  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  na teplotě

Shoda experimentálních a předpokládaných průběhů pro  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  se mi zdá vzhledem k použité experimentální metodě dostatečná.



Obr. 5.8.13. Závislost molární magnetické susceptibilitě společně s očekávanými průběhy (1) a (2) (čarou) monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  na teplotě

Jediným volným parametrem v rovnici 5.8.8 zůstala paramagnetická Curieova teplota  $\Theta_P$ . Její hodnotu jsem upřesnil podle nejlepší shody experimentálních dat a fitu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.8.5.

Tab. 5.8.5. Parametry popisující teplotní chování molární magnetické susceptibilitě monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

Monokrystal	$C$ [ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ]	$\Theta_P$ [K]	$\chi_0$ [ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ]	$\mu_{eff} / \mu_B$
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-	-	$-6,16 \cdot 10^{-9}$	-
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	-0,5	$-6,16 \cdot 10^{-9}$	0,28
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ (1)	$0,77 \cdot 10^{-7}$	-0,4	$-2,10 \cdot 10^{-9}$	0,22
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$ (2)	$2,42 \cdot 10^{-7}$	-9	$-2,87 \cdot 10^{-9}$	0,39

Lepší shody podle mne u  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  dosahuje fit označený jako (1). Můžeme si všimnout, že u  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  dochází ke snížení  $\chi_0$  a výsledky vyhodnocení měření teplotní závislosti molární magnetické susceptibilitě potvrzují vyhodnocení magnetizačních křivek, tj. obsah manganu zjištěný z vyhodnocení magnetických měření  $x = 14 \cdot 10^{-4}$  je menší než výsledek zjištěný z ICP AES.

Z těchto výsledků můžeme udělat *závěr*, že v našich materiálech *nedochází k magnetickému uspořádání v teplotách vyšších než 2 K*. Vzhledem k tomu, že u monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  se neshodují výsledky koncentrace manganu získané z magnetických měření a z ICP AES, je možné, že část atomů Mn „končí“ v klastrech s antiferomagnetickým uspořádáním a snižuje tak efektivní koncentraci zjištěnou



z magnetických měření v paramagnetické části. K tomuto názoru mne vede i teplotní průběh molární magnetické susceptibility u monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  uvedený na obrázku 5.8.13.

Neshody magnetizačních křivek pro  $T = 2$  K a neshodu v obsahu manganu zjištěném z vyhodnocení magnetických měření a z ICP AES u monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  tedy připisují buď nevhodně zvolené měřicí metodě (signály z měření byly na hranici měřitelnosti přístrojem PPMS) nebo možné antiferomagnetické interakci mezi atomy Mn v rámci klastrů.

Magnetické vlastnosti – závěry:

- $J = 2,5$  odpovídá  $\text{Mn}^{2+}$ , ten by z vazebných důvodů v  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  působil jako akceptor.
- Neshody pro nižší teploty a vyšší koncentraci Mn naznačují možnou supervýměnnou antiferomagnetickou interakci v rámci klastrů zprostředkovanou pravděpodobně přes atomy selenu.

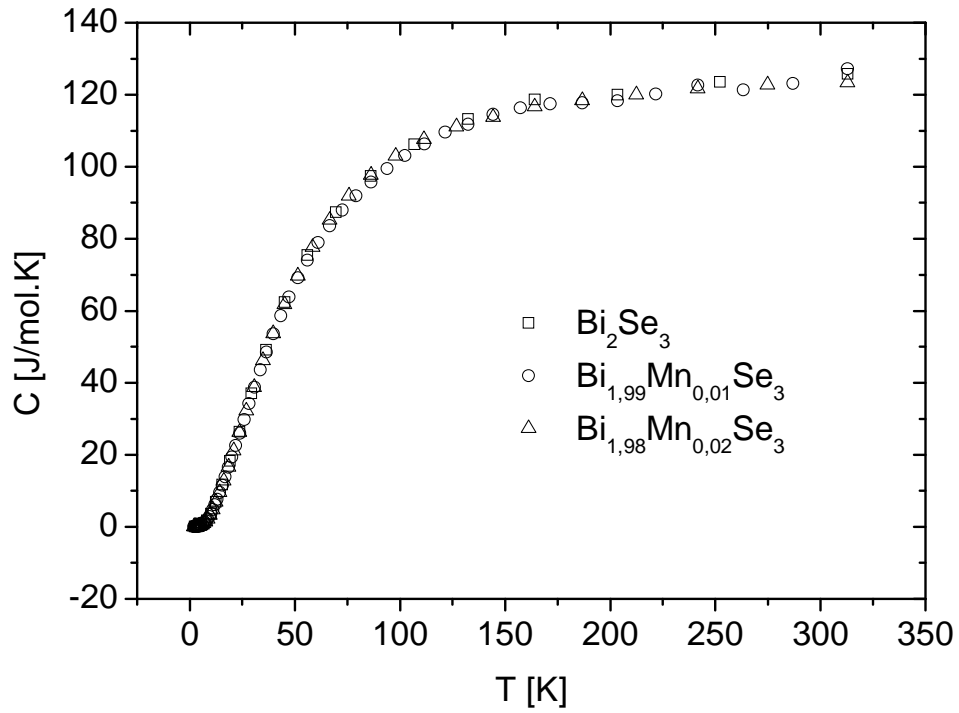
*Pozn.:* Předpokládal jsem možnost štěpení d orbitalů atomů manganu na  $t_{2g}$  a  $e_g$  orbitály způsobem popsáným v kapitole 3.7. díky středně silnému krystalovému poli  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Byly také měřeny teplotní závislosti střídavé magnetické susceptibility pro několik excitací (intenzit) a frekvencí magnetického pole. Tato měření však neukazují žádnou výraznou změnu dynamiky magnetických momentů v materiálu. Nepozoroval jsem žádné náznaky spin glass chování magnetických momentů v materiálu.

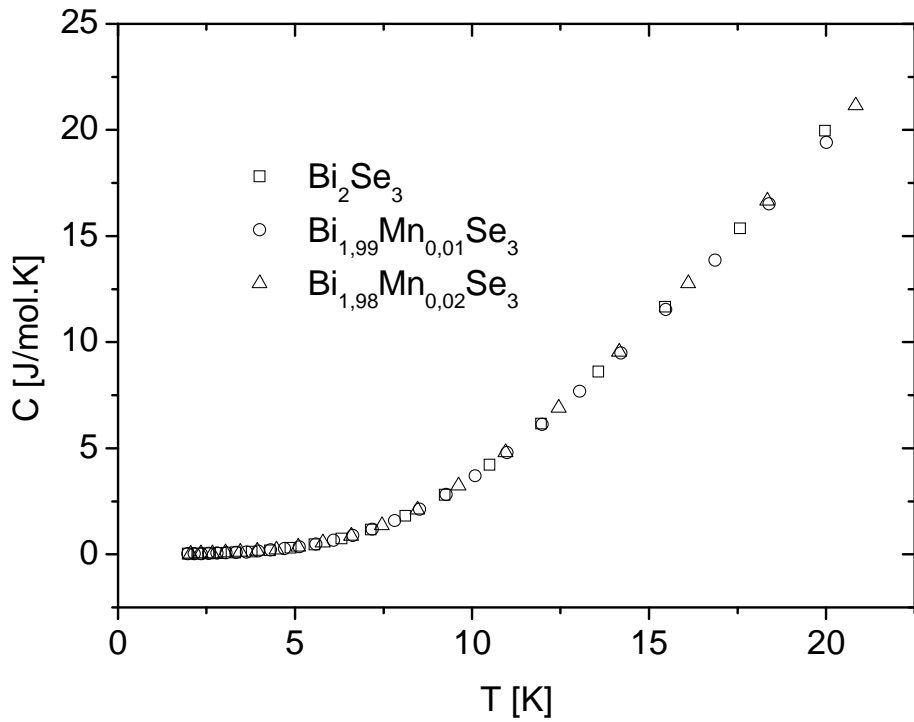
## 5.9. Specifické teplo

Postupně jsem měřil teplotní závislost měrného tepla za konstantního tlaku u všech tří vzorků. Vzorek byl na puck pro měření měrných tepel nalepen štěpnou plochou. Zde byly zkoumány objemové vlastnosti vzorku.

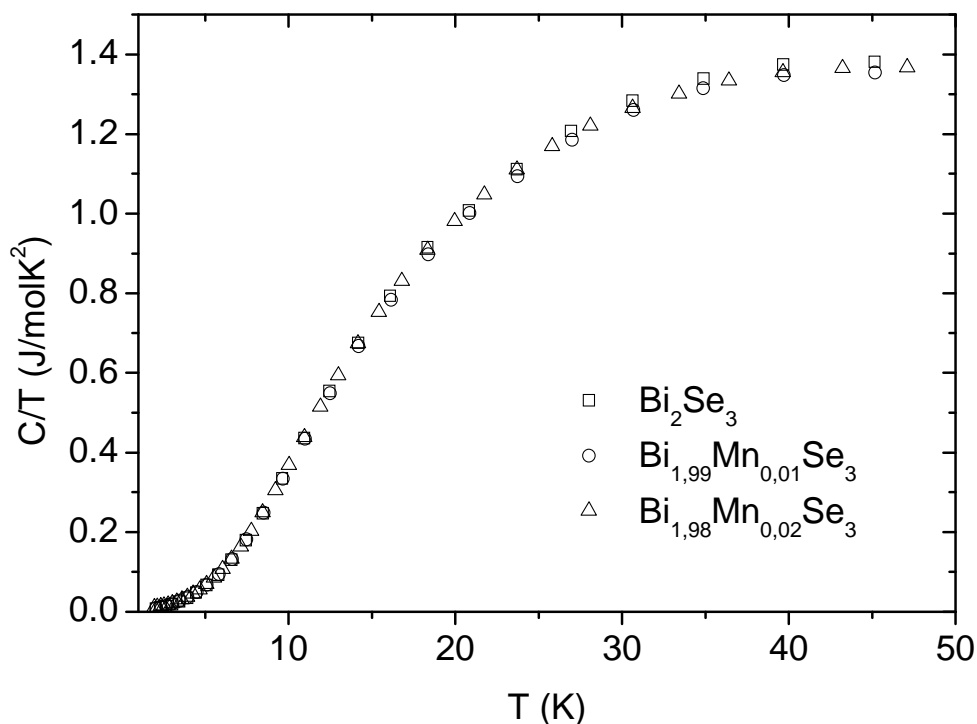
Závislost měrného tepla na teplotě je uvedena na obr. 5.9.1 pro všechny tři materiály. Na obrázku 5.9.2. je zachycen detail této závislosti v nízkých teplotách dobře sledující závislost  $C \approx T^3$  popsanou Debyeovou teorií. Na obrázku 5.9.3 je graf závislosti  $C/T$  na  $T$ . Píky odpovídající magnetickému příspěvku k měrnému teplu by v této reprezentaci zvláště vynikly.



Obr. 5.9.1: Závislost specifického tepla monokystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě



Obr. 5.9.2: Závislost specifického tepla monokystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě v nízkých teplotách

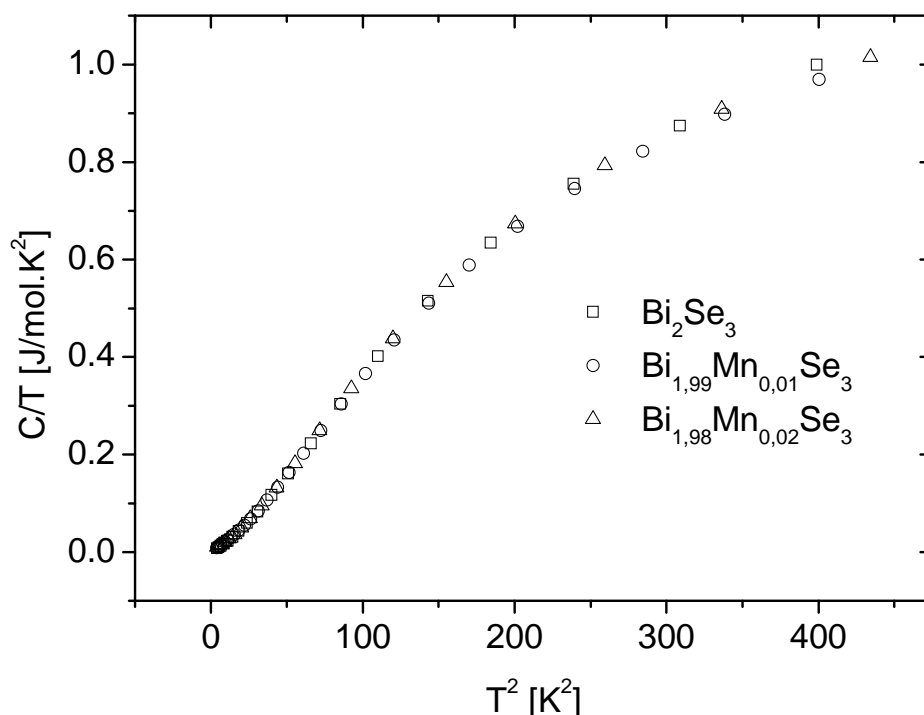


Obr. 5.9.3: Závislost specifického tepla monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  děleného teplotou na teplotě v nízkých teplotách

U žádné z uvedených závislostí nejsou vidět žádné příznaky magnetického uspořádání (píky ve specifickém teple, event. v závislosti  $C/T$  na  $T$ ).

Experimentální závislosti měrného tepla jsem fitoval pomocí spojení Debyeovy i Einsteinovy teorie. Protože primitivní buňka  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  obsahuje  $N = 5$  atomů je podle teorie specifických tepel [39] potřeba použít  $3*N = 15$  různých fononových módů pro vyhodnocení těchto závislostí. Tyto módy jsou rozděleny (zcela v souladu s [39]) na 3 akustické větve (popsané Debyeovou teorií), pro jejichž popis jsem zvolil jedinou Debyeovu teplotu a  $3*N-3 = 12$  optických větví. Vzhledem k nízké symetrii struktury jsem předpokládal rozdělení těchto optických větví na 4 skupiny po třech. Každou z těchto skupin jsem poté popisoval pomocí jedné Einsteinovy teploty. Dohromady jsem teplotní závislost měrných tepel charakterizoval pomocí jedné Debyeovy teploty  $\Theta_D$  a čtyřech Einsteinových teplot  $\Theta_{E1}$ ,  $\Theta_{E2}$ ,  $\Theta_{E3}$  a  $\Theta_{E4}$ .

Připravené materiály jsou úzkopásmové polovodiče, proto jsem příspěvek volných elektronů k měrnému teplu (tj. i koeficient  $\gamma$ ) volil nulový. Tuto volbu potvrzuje graf závislosti  $C/T$  na  $T^2$  uvedený na obrázku 5.9.4. Jeho směrnice dává v nejjednodušším přiblížení příspěvek k měrnému teplu od akustických fononů a úsek vyřatý touto směrnicí na ose y dává elektronový příspěvek k měrnému teplu. Ten je ovšem zřejmě zanedbatelný.



Obr. 5.9.4: Závislost specifického tepla monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  děleného teplotou na teplotě na druhou v nízkých teplotách

Z provedených měření je zřejmé, že Schottkyho příspěvek k měrnému teplu (pro jehož popis jsem použil jednoduchý dvouhladinový model), který by odpovídal možnému vlivu krystalového pole na štěpení elektronových hladin u manganu nebo polovodivému charakteru připravených materiálů, je zanedbatelný. Proto jsem při vyhodnocení teplotních závislostí měrných tepel žádný gap (resp.  $\Delta$ ) nenalezl.

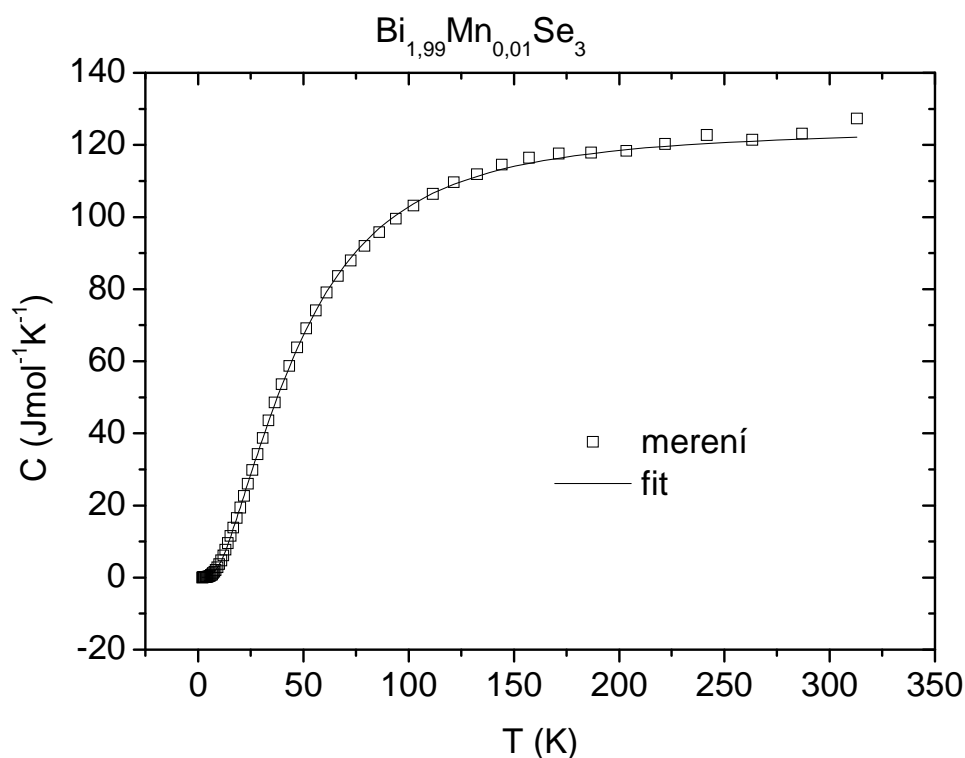
Fity teplotního průběhu měrných tepel dávají výsledky shrnuté v tabulce 5.9.1.

Tab.5.9.1. Parametry popisující teplotní závislost měrného tepla u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

<i>monokrystal</i>	$\Theta_D$ [K]	$\Theta_{E1}$ [K]	$\Theta_{E2}$ [K]	$\Theta_{E3}$ [K]	$\Theta_{E4}$ [K]	$\Delta$ [K]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	85	80	164	195	195	0
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	81	90	140	218	218	0
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	82	84	155	203	203	0

Koeficienty anharmonicity zavedené v teoretické části nebylo nutné pro vyhodnocení získaných závislostí použít.

Pro představu na obr. 5.9.5. uvádím závislost měrného tepla pro  $\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$  společně s fitem (plnou čarou).



Obr. 5.9.5: Závislost specifického tepla monokrystalu Bi<sub>1,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>Se<sub>3</sub> na teplotě společně s fitem (plná čára)

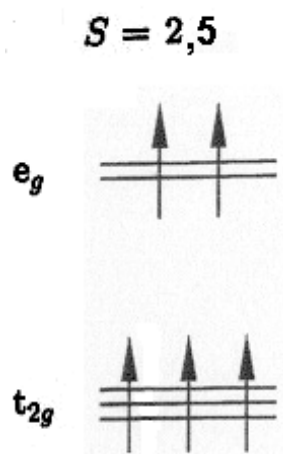
Z tohoto měření vyplývají následující závěry:

- Se zabudováním Mn do mřížky Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nedochází k výrazným změnám parametrů popisujících teplotní závislost měrného tepla monokrystalů Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>3</sub>.
- Fononové spektrum monokrystalů Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>3</sub> má symetrii odpovídající 3 Einsteinovým teplotám, jednou s šestinásobnou a 2 s trojnásobnou degenerací. Navíc používám pro popis jednu trojnásobně degenerovanou Debyeovu teplotu.
- Schottkyho příspěvek k měrnému teple vzniklý díky štěpení elektronových hladin d orbitalů u manganu krystalovým polem jsem nenalezl. Nenalezl jsem ani Schottkyho příspěvek k měrnému teple odpovídající gapu mezi valenčním a vodivostním pásem u Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>3</sub>. Toto budu diskutovat níže.

## 6. Shrnutí a diskuze

Z výsledků rentgenodifrakční analýzy vyplývá jasný závěr – Mangan substituuje místa po bismutu (v mřížce  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) – viz. kapitola 5.1. Z valenčních důvodů přispívá Mn třemi elektrony na vazbu. Měl by formálně vznikat  $\text{Mn}^{3+}$ .

Magnetická měření (viz. kapitola 5.8.) potvrzují diamagnetické chování čistého  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a paramagnetické chování v nízkých teplotách u monokrystalů dopovaných manganem. Kromě měření pro  $T = 2$  K vychází z fitu magnetizačních křivek Brillouinovou funkcí  $J = 2,5$ . Za předpokladu, že paramagnetické chování způsobuje zabudování atomů Mn do matrice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dostávám z fitu Brillouinovou funkcí koncentraci atomů Mn v materiálu. Díky charakteru vazby v materiálech na bázi  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (středně silné krystalové pole) předpokládám zamrzání orbitálního momentu u atomů manganu, tj.  $J = S$ . Výsledek  $J = 2,5$  ukazuje na  $\text{Mn}^{2+}$  ve vysokospinovém stavu – vysvětlení tohoto pojmu je popsáno v kapitole 3.7. Moje představa o uspořádání d elektronových hladin u manganu je na obr. 6.1.



Obr. 6.1.  $\text{Mn}^{2+}$  ve vysokospinovém stavu

Vyhodnocení teplotní závislosti molární magnetické susceptibility výše uvedený závěr potvrzují. Z vyhodnocení magnetických měření tedy docházím k závěru, že přítomný mangan je ve valenčním stavu  $\text{Mn}^{2+}$ .

Měl by tedy působit jako akceptor a snižovat koncentraci volných nositelů proudu (elektronů). To se ovšem neděje (viz. výsledky měření Hallovy konstanty – kapitola 5.6.). Koncentrace elektronů se v obou Mn dopovaných vzorcích zvyšuje. U  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  méně. Dále se zvyšuje pohyblivost volných elektronů (viz. kapitola 5.7.) a snižuje se specifický odpor (viz. kapitola 5.5.) u manganem dopovaných vzorků vůči čistému  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Tyto výsledky ukazují stejnou tendenci jako výsledky optických měření (viz. kapitola 5.4.) (optický relaxační čas (i koncentrace volných elektronů) se nejprve zvyšuje a poté snižuje - podobně jako pohyblivost). Dále i výsledky měření Hallovy konstanty v závislosti na indukci magnetického pole (viz. kapitola 5.6.) ukazují pro mne přijatelné vysvětlení. Díky zabudování Mn do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  musí docházet ke zmenšení koncentrace defektů přítomných v  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Protože ze známých dominantních defektů je  $[\text{V}_{\text{Se}}^-]$  nabitá kladně (zmenšování koncentrace vakancí po selenu by vedlo k produkci děr) musí docházet ke snižování koncentrace antistrukturálních defektů  $[\text{Bi}'_{\text{Se}}]$  nabitých záporně. Tím lze vysvětlit zvýšenou koncentraci elektronů i zvýšenou pohyblivost volných elektronů u obou studovaných monokrystalů dopovaných manganem.

Výsledky optických a transportních měření nejsou zcela konzistentní (v optických měřeních klesá relaxační čas i koncentrace elektronů pod hodnotu odpovídající čistému  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), avšak pozorujeme stejnou tendenci ve vývoji relaxačního času i koncentrace v.n.p. s obsahem Mn. Tato nekonzistentnost je podle mne způsobena tím, že optická měření používají vyšší frekvenci dopadajícího elektromagnetického záření. Projeví se u nich jiný mechanismus rozptylu než u měření Hallovy konstanty.

Z vyhodnocení teplotní závislosti měrných tepel (viz. kapitola 5.9.) u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  docházím k závěru, že parametry popisující fononová spektra se, z důvodu příliš nízké koncentrace Mn, se zabudováním Mn výrazně neliší. Teplotní závislost měrných tepel lze popsat jednou Debyeovou teplotou a třemi Einsteinovými teplotami.

*Z vyhodnocení měření magnetizačních křivek vychází pro oba manganem dopované monokrystalu menší  $J$  pro  $T = 2$  K, toto bych chtěl nyní diskutovat:*

Výsledek měření magnetizačních křivek pro  $T = 2$  K (menší  $J$ ) přisuzuji buď změně valence manganu za nízkých teplot, což se mi zdá nepravděpodobné nebo možnému antiferomagnetickému uspořádání za nízkých teplot. To by efektivně zmenšovalo magnetický moment a uspořádáním podmřížek proti sobě také zmenšovalo  $J$ . Je totiž podivné, že u vzorku s vyšší koncentrací manganu dostáváme menší magnetický signál. Tento jev bych vysvětlil možnou částečnou antiferomagnetickou interakcí mezi atomy manganu. Ta může být zprostředkována supervýměnou interakcí přes atom selenu. V materiálu podle mne vznikají klastry velikosti nezachytitelné rentgenodifrakční analýzou, ve kterých jsou spolu atomy manganu svázány antiferomagneticky.

Problémem magnetických měření však byl slabý magnetický signál, který byl na hranici citlivosti systému PPMS.

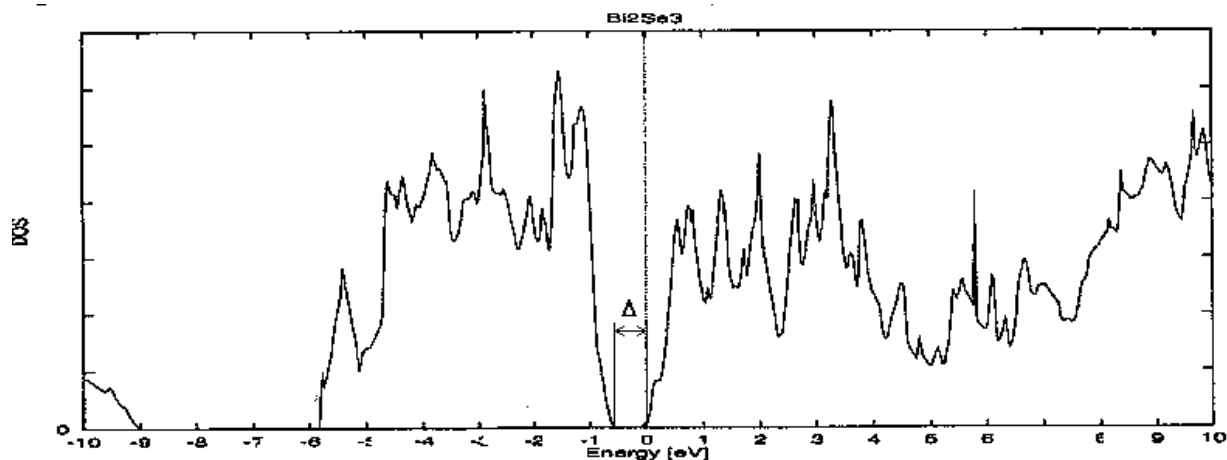
*Z vyhodnocení teplotních závislostí měrného tepla vychází zanedbatelná hodnota Schottkyho příspěvku tedy nulové  $\Delta$ , toto bych chtěl nyní diskutovat:*

Díky substituci atomů Mn za atomy Bi, budou substituované atomy Mn oktaedricky obklopeny atomy selenu. Dále předpokládám, že atomy Mn se chovají v matici  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  lokalizovaně, tj. předpokládám, že vyšší energetické hladiny energetického multipletu Mn jsou dostatečně vysoko nad základní energetickou hladinou. Mělo by docházet ke štěpení d elektronových hladin Mn způsobem popsaným v kapitole 3.7. Tím by mělo dojít ke vzniku gapu  $\Delta$ , který by se mohl projevit Schottkyho příspěvkem k měrnému teplu. Tento příspěvek jsem však nenalezl. Tento problém si vysvětluji tím, že vzhledem k typu vazby v monokrystalech  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bych očekával případ středně silného krystalového pole, tj. štěpení elektronových hladin orbitalů  $t_{2g}$  a  $e_g$  by mělo být řádově 1000 K. Tento příspěvek bych v našem měření neměl šanci odhalit, protože jsem měřil pouze do 300 K. Z výsledků magnetických měření usuzuji v tomto případě na to, že hodnota krystalovopolního štěpení ( $\Delta \approx 1000$  K) není tak vysoká, aby bylo pro atom Mn energeticky výhodnější zůstat v nízkospinovém stavu. Vzhledem k očekávanému zamrznání orbitálního momentu a k vysokospinovému uspořádání elektronů v Mn bych se tedy přiklonil k variantě středně silného krystalové pole, které které bude snímat degeneraci d orbitalů Mn pouze slabě.

Vzhledem k nízké koncentraci atomů Mn bude velikost odpovídajícího měrného tepla  $C_{sh}$  velmi malá (na hranici chyby měření měrných tepel).

Z rozboru elektronové struktury v kapitole 2.4. a z obrázku 6.2. vyplývá, že  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  je úzkopásmový polovodič (to je ve shodě s nulovým elektronovým příspěvkem k měrnému

teplu, tj.  $\gamma = 0$ ). Při přechodech elektronů z valenčního do vodivostního pásu by se měl projevit zakázaný pás polovodiče také určitým  $\Delta$  při vyhodnocování měrných tepel.



Obr. 6.2. Hustota jednoelektronových stavů u Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [28]

Zkoušel jsem hledat gap vzniklý díky oběma typům štěpení popsaných výše. Pro jeho popis jsem použil jednoduchý dvouhladinový model. Žádný gap (resp.  $\Delta$ ) jsem ovšem nenalezl.

Nenalezení gapu vzniklého díky polovodivému charakteru Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> si vysvětluji tím, že v materiálu je vysoká koncentrace nativních defektů (výsledek potvrzený v měření teplotních závislostí měrného odporu – kapitola 5.5.), která snižuje hodnotu  $\Delta$  na hodnotu blízkou nule. To se nevyklučuje s tím, že elektronový příspěvek k měrnému teplu je zanedbatelný. Elektronový příspěvek k měrnému teplu je totiž dán hustotou jednoelektronových stavů na Fermiho hladině, která je ve studovaných materiálech zřejmě nízká.



## 7. Závěry

Z realizovaných měření lze uzavřít ten závěr, že se mangan rozpouští do jisté míry v matici  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Případná jiná fáze manganu nebo precipitát v krystalu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  je menší než velikost daná citlivostí rentgenodifrakční analýzy. Rozpustnost manganu v měřených vzorcích je však menší než odpovídá nominální navážce. To vyplývá z toho, že existuje gradient koncentrace příměsi ve vzorcích pěstovaných Bridgmanovou metodou a na čele krystalu dochází k segregaci. Koncentraci manganu odpovídající námi měřeným vzorkům jsme určovali ICP AES analýzou.

Tab. 7.1.: Obsah manganu v  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  zjištěný ICP AES analýzou

<i>Monokrystal</i>	<i>Mn hm. % = w</i>	<i>Obsah Mn = x</i>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$<1.10^{-4}$	$<1.10^{-4}$
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	$19.10^{-3}$	$23.10^{-4}$
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	$37.10^{-3}$	$44.10^{-4}$

Zabudování manganu do mřížky  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vede k

- Změně mřížkových parametrů – zmenšuje se objem elementární buňky i oba mřížkové parametry se zvětšující se koncentrací manganu což naznačuje substituční polohu Mn.

Tab. 7.2.: Mřížkové parametry měřených monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

<i>monokrystal</i>	<i>x</i>	<i>a [Å]</i>	<i>c [Å]</i>	<i>c/a</i>	<i>V [Å<sup>3</sup>]</i>	<i>χ<sup>2</sup></i>	<i>Bragg R – faktor</i>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	0	4,1387 (1)	28,629 (1)	6,917	424,68	2,76	1,76
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	0,01	4,1381 (1)	28,627 (1)	6,918	424,52	2,49	1,79
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	0,02	4,1365 (1)	28,625 (1)	6,920	424,17	2,63	1,76

- Změně koncentrace elektronů – u obou manganem dopovaných monokrystalů se zvětšuje koncentrace elektronů proti čistému  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Tab. 7.3.: Koncentrace elektronů a počet elektronů odpovídající jednomu atomu Mn u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  pro 300 K

<i>Monokrystal</i>	<i>n [10<sup>25</sup> m<sup>-3</sup>]</i>	<i>Počet el./atom Mn</i>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	2,68	-
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	3,13	0,29
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	2,82	0,045

- Změně měrného odporu - u obou manganem dopovaných monokrystalů se zmenšuje hodnota specifického odporu proti čistému  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Tab. 7.4: Měrný odpor a specifická vodivost monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  pro T = 300 K

<i>Monokrystal</i>	<i>ρ [μΩ.cm]</i>	<i>σ [Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]</i>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	563	1776
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	329	3040
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	347	2885

- Změně pohyblivosti elektronů. - u obou manganem dopovaných monokrystalů se zvětšuje hodnota pohyblivosti čistému  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Tab. 7.5.: Pohyblivost elektronů v monokrystalech  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

<i>Monokrystal</i>	$\mu_H$ [ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] (pro 10 K)	$\mu_H$ [ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] (pro 300 K)
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	991	391
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	2442	607
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	1935	793

- Posunu plasmové hrany a změně optického relaxačního času. Optický relaxační čas a koncentrace volných elektronů získaná z vyhodnocení optických měření sleduje stejný trend jako veličiny získané z transportních měření.

Tab. 7.6. Optické parametry studovaných monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

<i>monokrystal</i>	$\epsilon_\infty$	$\omega_p$ [ $10^{14}\text{s}^{-1}$ ]	$\tau$ [ $10^{-14}\text{s}$ ]	$N/m_\perp$ [ $10^{26}\text{m}^{-3}$ ]	$N$ [ $10^{25}\text{m}^{-3}$ ]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	29,0	1,37	4,75	1,72	2,41
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	28,8	1,51	5,80	2,07	2,90
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	28,0	1,23	3,90	1,33	1,86

- Změně magnetických vlastností – Mn tvoří paramagnetická centra v diamagnetické matici  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Výsledky měření magnetických vlastností potvrzují valenční stav manganu  $\text{Mn}^{2+}$ . Neshody mezi koncentrací Mn zjištěnou ICP AES analýzou a z vyhodnocení magnetizačních křivek u monokrystalu  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  podobně jako neshoda magnetizačních křivek pro  $T = 2$  K u obou manganem dopovaných monokrystalů naznačují možnou částečnou antiferomagnetickou interakci mezi atomy Mn. Tento náznak je zkreslen nevhodně použitou měřicí metodou.

Tab. 7.7. Parametry popisující teplotní chování molární magnetické susceptibility monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

<i>Monokrystal</i>	$C$ [ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ]	$\Theta_p$ [K]	$\chi_0$ [ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ]	$\mu_{eff} / \mu_B$ na atom <i>Mn</i>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-	-	$-6,16 \cdot 10^{-9}$	-
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	-0,5	$-6,16 \cdot 10^{-9}$	5,92
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	$0,77 \cdot 10^{-7}$	-0,4	$-2,10 \cdot 10^{-9}$	5,92

Tab. 7.7. Parametry popisující magnetizační křivky monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  a z magnetizačních křivek zjištěný obsah manganu

<i>Monokrystal</i>	$S$	$x$
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	-	-
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	2,5	$23 \cdot 10^{-4}$
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	2,5	$14 \cdot 10^{-4}$

- Změně termodynamických vlastností – se zabudováním Mn nedochází k výrazným změnám parametrů popisujících fononová spektra. Ve vyhodnocení teplotní závislosti měrných tepel se neobjevil očekávaný Schottkyho příspěvek.

Tab.7.8. Parametry popisující teplotní závislost měrného tepla u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$

<i>monokrystal</i>	$\Theta_D$ [K]	$\Theta_{E1}$ [K]	$\Theta_{E2}$ [K]	$\Theta_{E3}$ [K]	$\Theta_{E4}$ [K]	$\Delta$ [K]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	85	80	164	195	195	0
$\text{Bi}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Se}_3$	81	90	140	218	218	0
$\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$	82	84	155	203	203	0

*Závěr:*

Mangan substituuje místa po bismutu a zůstává v  $\text{Mn}^{2+}$  valenčním stavu s  $S = 2,5$ . Substituovaný mangan pravděpodobně interaguje s přirozenými antistrukturálními defekty v materiálu a zmenšuje koncentraci antistrukturálních defektů, nejspíše však dochází ke změně koncentrace obou typů dominantních defektů v  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , jak  $[\text{V}_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}]$ , tak  $[\text{Bi}'_{\text{Se}}]$ , tj. dochází k posunu rovnice  $[e'] = 2[\text{V}_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}] - [\text{Bi}'_{\text{Se}}]$ . Koncentrace antistrukturálních defektů se musí zmenšovat podstatně rychleji, než koncentrace vakancí po selenu. U  $\text{Bi}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Se}_3$  výsledky naznačují interakci vodivostních elektronů s atomy Mn a možnou částečnou antiferomagnetickou interakci mezi atomy Mn. Nenašel jsem žádný náznak spin glass chování popisovaného autory [10].

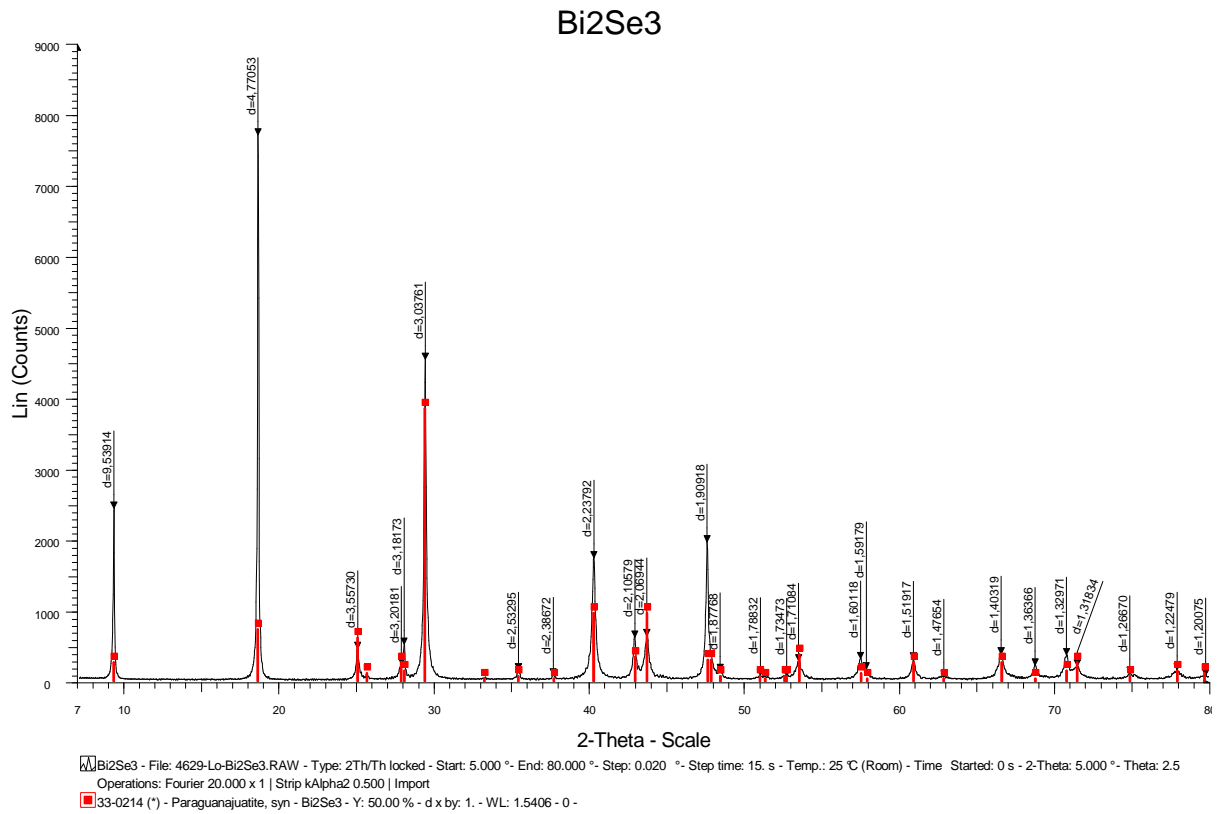
## 8. Literatura

- [1] Rowe D. M.: CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, New York, 1995.
- [2] Drašar Č., Lošťák P., Navrátil J., Černohorský T., Mach V.: Phys. Stat. Sol. (b) **191**, 523 (1995).
- [3] Dyck J. S., Hájek P., Lošťák P., Uher C.: Phys. Rev. B **65**, 115 - 212 (2002).
- [4] Dyck J. S., Drašar Č., Lošťák P., Uher C., Phys. Rev. B **71**, 115 – 214 (2005).
- [5] Kulbachinskii V. A., Kaminskii Y. A., Kindo K., Namuri Y., Suga K., Lošťák P., Švanda P.: JETP Letters **73**, 352 (2001).
- [6] Matsukura F., Ohno H., Shen A, Sugawara Y., Phys. Rev. B **57**, R 2037 (1998).
- [7] Dyck J.S., Švanda P., Lošťák P., Horák J., Chen W., Uher C., Jour. of Appl. Phys. **94**, 7631 – 7635 (2003).
- [8] Horák J., Lošťák P., Drašar Č., Dyck J.S., Zhou Z., Uher C., Jour. of Solid State Chem. **178**, 2907 - 2912 (2005).
- [9] Choi J., Choi S., Choi J., Park Y., Park H., Lee H., Woo B., Cho S., Phys. Stat. Sol. (b) **241**, No. 7, 1541 – 1544 (2004).
- [10] Choi J., Lee H., Kim B., Choi S., Choi J., Song J. H., Cho S., Jour. of Apl. Phys. **97**, 10D324, 1-3 (2005).
- [11] Rustamov P. G., Sadykhova, S. A., Safarov, M. G., Zhurnal Neorganicheskoi Khimii **24**(5), 1417-21 (1979).
- [12] Abrikosov N.Ch., Bankina V.F., Chazimonovič K.F.: Zh. Neorg. Chim. **5**, 2021 (1960).
- [13] Abrikosov N.Ch: Poluprovodnyje sojedinenija, ich polučenie i svojstva, Nauka, Moskva, 1967.
- [14] Mills K.G.: Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides, Butterworths, London, 1974.
- [15] Miller G.R., Che-Yu-Li: J. Phys. Chem. Sol. **26**, 173 (1965).
- [16] Hashimoto K.: Mem. Fac. Sci. – Kyushu Univ., B, **2**, 141 (1958).
- [17] Black J., Conwell E.M., Seigle L., Spencer C.W.: : J. Phys. Chem. Sol. **2**, 240 (1957).
- [18] Abrikosov N.Ch a kol.: Semiconducting II-IV, IV-VI and V-VI compounds, Plenum Press, New York, 1969.
- [19] Drabble J.R., Goodmann C.H.L.: J. Phys. Chem. Sol. **5**, 142 (1958).
- [20] Gobrecht H., Boerets K.F., Pantzer G.: Zeitschrift für Physik **177**, 84-89 (1964).
- [21] Offersgeld G., van Cakenberghe J.: Nature **184**, 185 (1959).

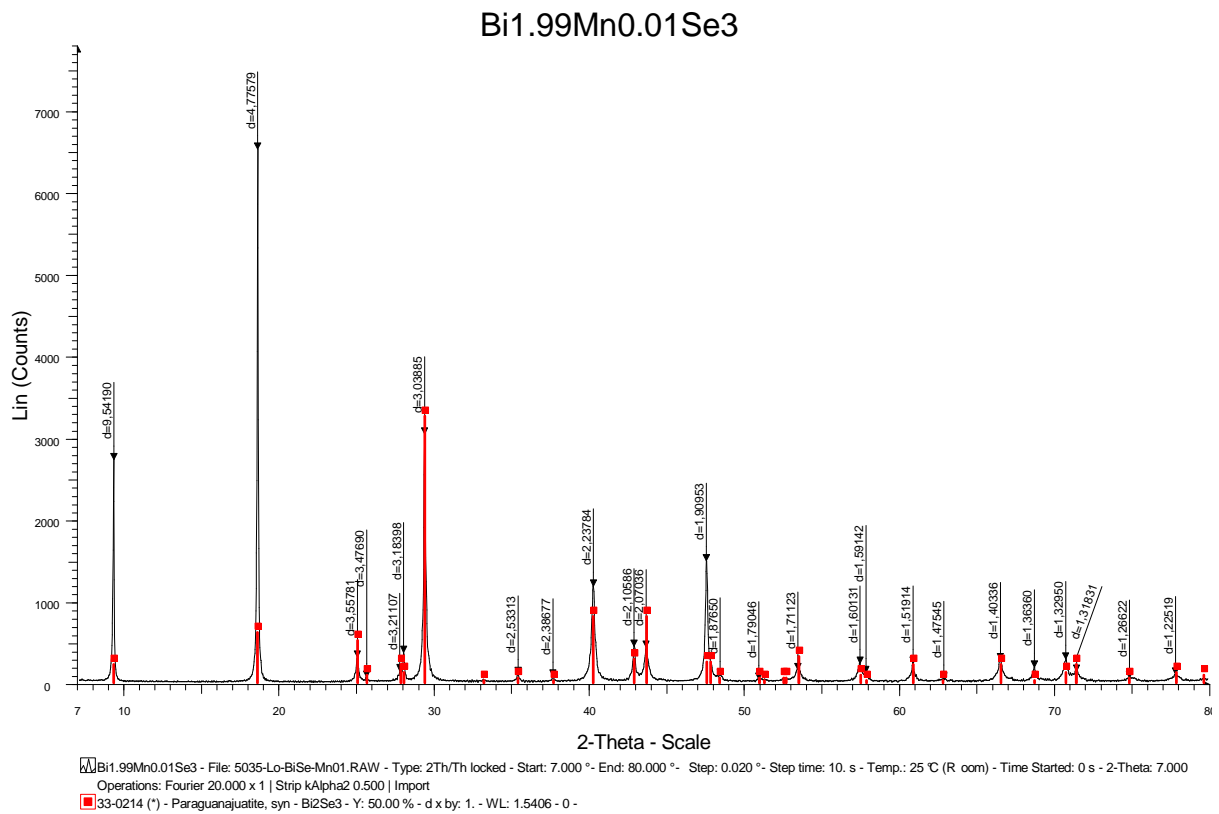
- [22] Offersgeld G., van Cakenberghe J.: *J. Phys. Chem. Sol.* **11**, 310 (1959).
- [23] Kolomijec B.T., Nazareva T.F.: *Fiz. Tverd. Tela* **2**, 22 (1959).
- [24] Gobrecht H., Boerets K.F., Pantzer G.: *Zeitschrift für Phzsik* **177**, 67 (1964).
- [25] Bogatyrev I.F., Vaško A., Tichý L., Horák J.: *Phys. Stat. Sol. (a)* **22**, K63 (1973).
- [26] Horák J., Navrátil J., Starý Z.: *J. Phys. Chem. Sol.* **53**, 1067 (1992).
- [27] Mishra S.K., Satpathy S., Jepsen O., *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 461-470 (1997).
- [28] Larson P., Greanya V.A., Tonjes W.C., Liu R., Mahanti S.D., Olson C.G., *Phys. Rev. B* **65**, 085108 (2002).
- [29] Ascroft N.W., Mermin N.D.: *Solid State Physics*, Sounders Coll. Publishing, 1988.
- [30] Frank H., Šnejdar V.: *Principy a vlastnosti polovodičových součástek*, SNTL, Praha, 1976.
- [31] Frank H.: *Fyzika a technika polovodičů*, SNTL, Praha, 1990.
- [32] Kužel R.: *Transportní jevy v pevných látkách I*, SPN, Praha, 1974.
- [33] Blundell S.: *Magnetism in condensed matter*, Oxford University Press, 2003.
- [34] K.H.J. Buschov, *Journal of the Less-Common Metals*, **43** (1975) 55 – 67.
- [35] M. A. Ruderman and C. Kittel, P.P. 99-102; K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893-898 (1957).
- [36] <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node71.html>.
- [37] Drašar Č., Kašparová J., Lošťák P., Shi X., Uher C., *Phys. Stat. Sol. B* **244** (6), 2202 - 2209 (2007).
- [38] Beiser A.: *Úvod do moderní fyziky*, Academia, Praha, 1978.
- [39] Kittel, Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha, 1985.
- [40] Kašparová J., Drašar Č., Krejčová A., Beneš L., Lošťák P., Chen W., Zhou Z., Uher C., *Jour. of Appl. Phys.* **97**, 103720 (2005).
- [41] Churáček J.; Jandera P.; Černohorský T.: *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů*, Univerzita Pardubice.
- [42] Gobrecht H., Boerets K. E., Pantzer G.: *Zeitschrift für Physik* **177**, 68-83 (1964).
- [43] [http://cmd.karlov.mff.cuni.cz/slms\\_nove/](http://cmd.karlov.mff.cuni.cz/slms_nove/)
- [44] <http://www.qdusa.com/pdf/brochures/heat.pdf>
- [45] <http://www.qdusa.com/pdf/brochures/elec.pdf>
- [46] <http://www.qdusa.com/pdf/brochures/mag3-07.pdf>
- [47] <http://www.qdusa.com/products/brochures/vsmappnote9-05.pdf>
- [48] G. Wiliam, Jenks, Ian M. Thomes and John P. Winksw, Deptment of Physics, Vandebilt University, Nashville, Tennessee, USA:  
<http://www.vanderbilt.edu/lsp/abstracts/jenks-eap-1997.htm>

- [49] <http://www.qdusa.com/resources/pdf/1078-201.pdf>
- [50] [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-504-8/pages-pdf/006.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-504-8/pages-pdf/006.html)
- [51] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie prvků*, Informatorium, Praha, 1993.
- [52] Stordeur et., *Phys. Stat. Sol. B* **169**, 505 (1992)
- [53] <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>

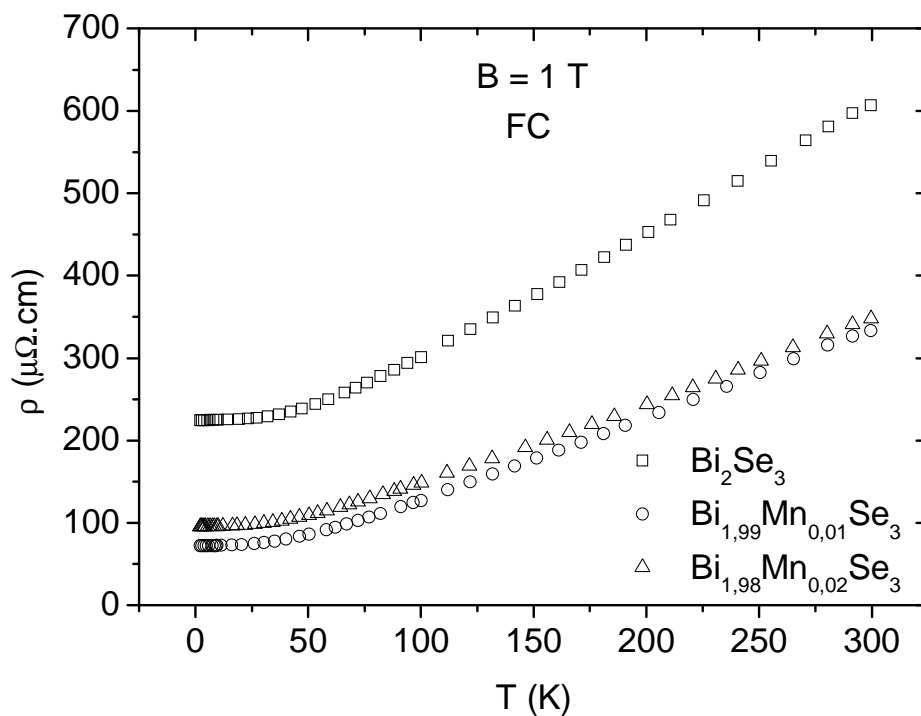
## 9. Přílohy



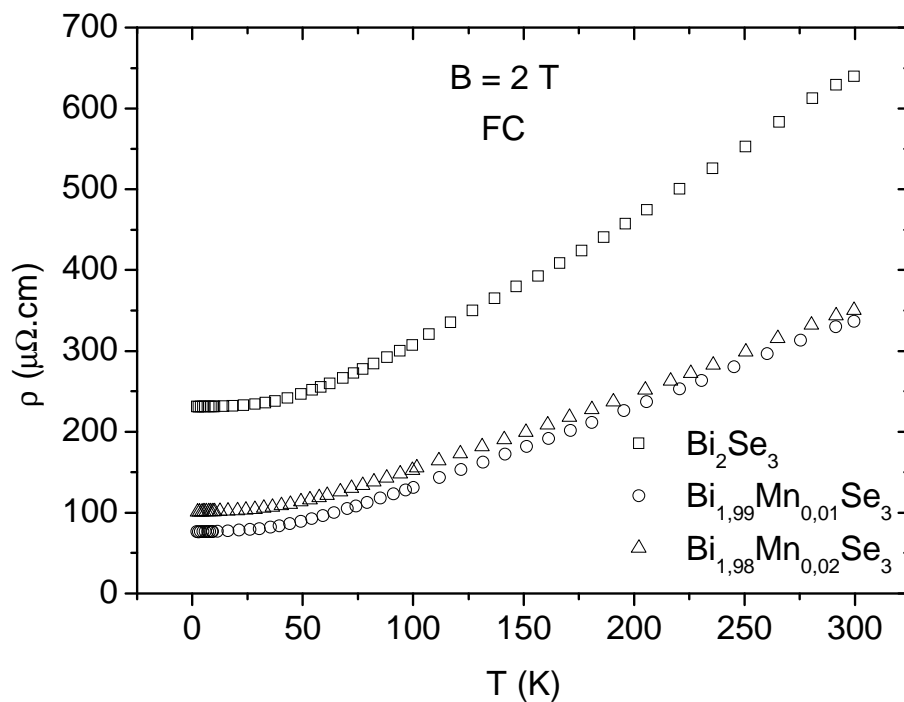
Obr. 9.1. Difraktogram Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>



Obr. 9.2. Difraktogram Bi<sub>1.99</sub>Mn<sub>0.01</sub>Se<sub>3</sub>

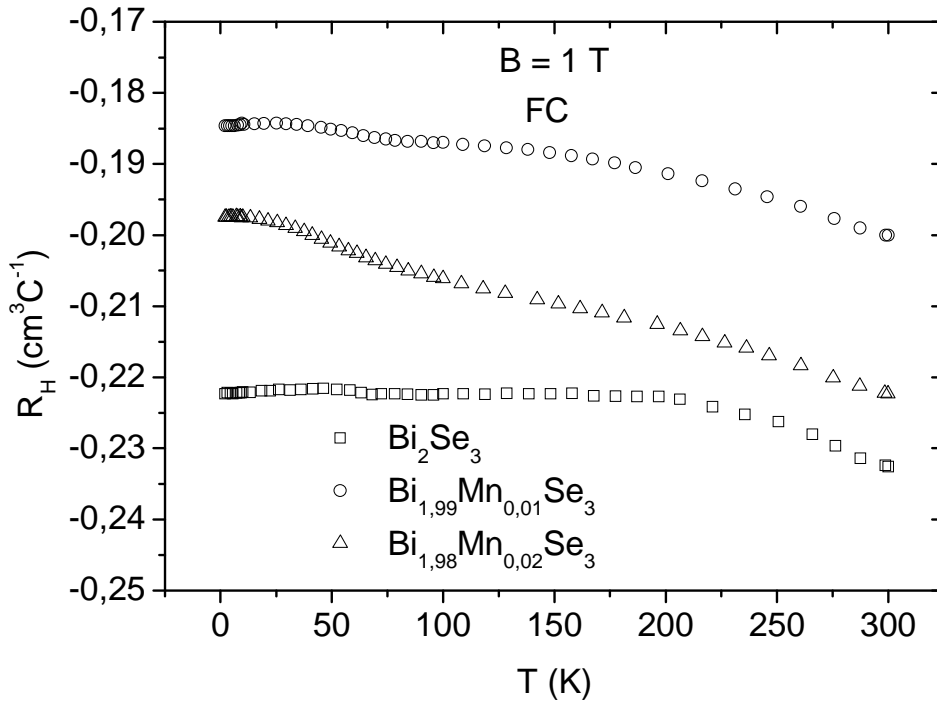


Obr. 9.3. Závislost měrného odporu monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 1 \text{ T}$  (FC)

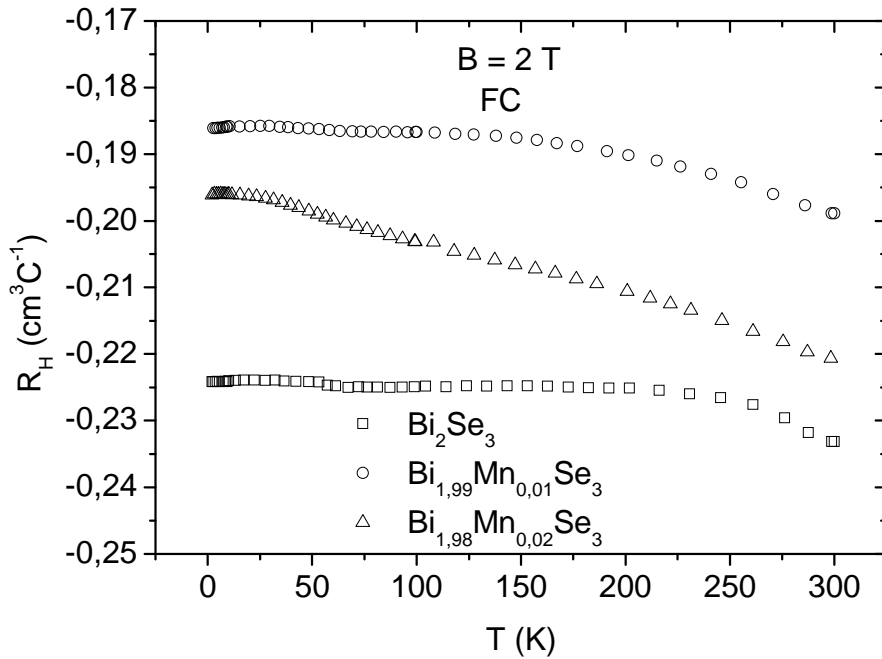


Obr. 9.4. Závislost měrného odporu monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 2 \text{ T}$  (FC)





Obr. 9.5. Závislost Hallovy konstanty u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 1 \text{ T}$  (FC)



Obr. 9.6. Závislost Hallovy konstanty u monokrystalů  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  na teplotě pro  $B = 2 \text{ T}$  (FC)