

Wpływ składu chemicznego fazy ciekłej na własności niedomieszkowanych kryształów Bi_2Se_3

Andrzej Hruban¹, Andrzej Materna¹, Stanisława Strzelecka¹, Mirosław Piersa¹, Waław Orłowski¹, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner¹, Ryszard Diduszko¹, Magdalena Romaniec¹, Wojciech Dalecki¹, Agnieszka Wołoś².

¹Institut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: andrzej.hruban@itme.edu.pl

²Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytet Warszawski
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

Streszczenie: W pracy przedstawione są wyniki badań dotyczących otrzymania dużych kryształów Bi_2Se_3 ($L \sim 140$ mm) typu n o obniżonej koncentracji nośników prądu. Materiał taki jest niezbędny do otrzymania kryształów Bi_2Se_3 domieszkowanych Ca na typ p , dla których możliwe są obserwacje elektronów z topologicznej, metalicznej powierzchni. Kryształy wzrastały zmodyfikowaną metodą Bridgmana. Własności fizyczne otrzymanych kryształów oceniano przy zastosowaniu następujących metod: parametry elektryczne przez pomiar rezystywności i efektu Halla w temperaturze pokojowej i w funkcji temperatury w zakresie (10 – 320) K, pomiar składu atomowego metodą EDX, składu chemicznego metodą XRD, jakość struktury oceniano przez obserwację w mikroskopie optycznym, skaningowym i AFM. Otrzymano kryształy typu n o koncentracji nośników w zakresie $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} - 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. W obszarach o koncentracji $n < 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ obserwuje się wytrącenia Se. Duże zagęszczenie wydzieleni obserwuje się w końcowej części hodowanych kryształów powyżej 0,9 ich długości. Na próbkach o koncentracji nośników $\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ w pomiarach rezystywności w funkcji temperatury w obszarze $T < 30$ K obserwuje się wzrost rezystywności ze spadkiem temperatury, wskazujący na półprzewodnikowe własności tego materiału.

Słowa kluczowe: selenek bizmutu, Bi_2Se_3 , izolator topologiczny, struktura pasmowa, wytrącenia Se

Influence of chemical composition of the melt on physical properties of Bi_2Se_3 crystals

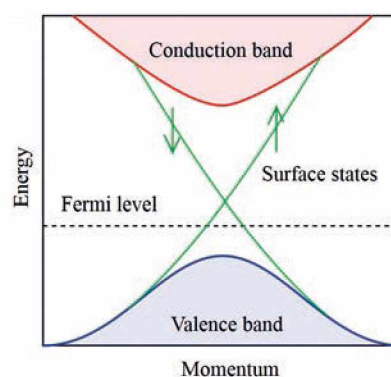
Abstract: In this paper the results of the investigation into growth of n -type Bi_2Se_3 crystals with decreased carrier concentration are presented. Such a material is used for obtaining Ca-doped p -type Bi_2Se_3 , in the case of which the observation of electrons from the metallic topological surface is possible. Crystals were grown by the Vertical Bridgman method (VB). For the evaluation of their physical properties the following methods were applied: resistivity and Hall effect measurements at room temperature and as a function of temperature in the (10 – 320) K range, EDX (atomic composition of compounds), XRD (chemical composition), Nomarski microscopy, scanning microscopy and AFM. Crystals with n -type conductivity and carrier concentration in the range between $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ were grown. In the material with carrier concentration $n < 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ the precipitates of metallic Se were observed. A high concentration of Se inclusions was detected in the tail part of the crystals, above 0.9 of their length, when the Se excess in the melt was significantly raised. For the samples with carrier concentration $n \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, an increase in resistivity when decreasing the temperature was observed, which indicates semiconducting properties of the material.

Key words: bismuth selenide, Bi_2Se_3 , topological insulator, band structure, precipitates Se

1. Wstęp

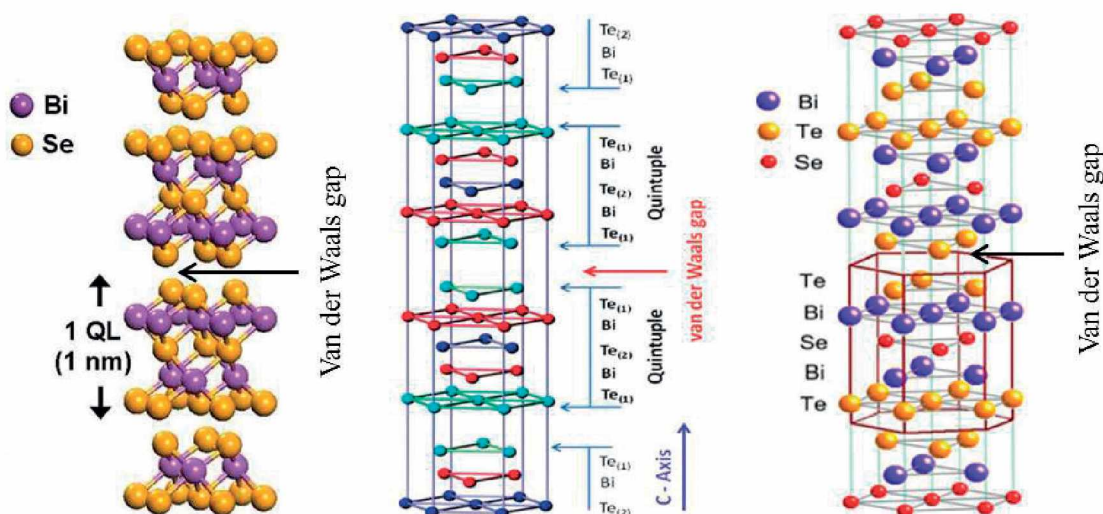
Odkrycia i potwierdzenie doświadczalnie zjawisk fizycznych charakterystycznych dla izolatorów topologicznych takich jak np. spinowy kwantowy efekt Halla są w ostatnich latach tematem wielu intensywnych prac i rozważań teoretycznych. Izolator topologiczny różni się od typowych metali albo izolatorów tym, że objętość jego jest izolatorem (z objętościową przerwą energetyczną), podczas gdy jego „powierzchnia” ma zerową przerwę energetyczną, a więc zachowuje się jak metal. Stany powierzchniowe (lub brzegowe w strukturach dwuwymiarowych) są topologicznie chronione. Struktura pasmowa izolatora topologicznego przedstawiona jest na Rys. 1.

Interesującą grupą materiałów trójwymiarowych będących izolatorami topologicznymi, znanymi dotychczas jako materiały termoelektryczne są związki bizmutu: Bi_2Se_3 ,



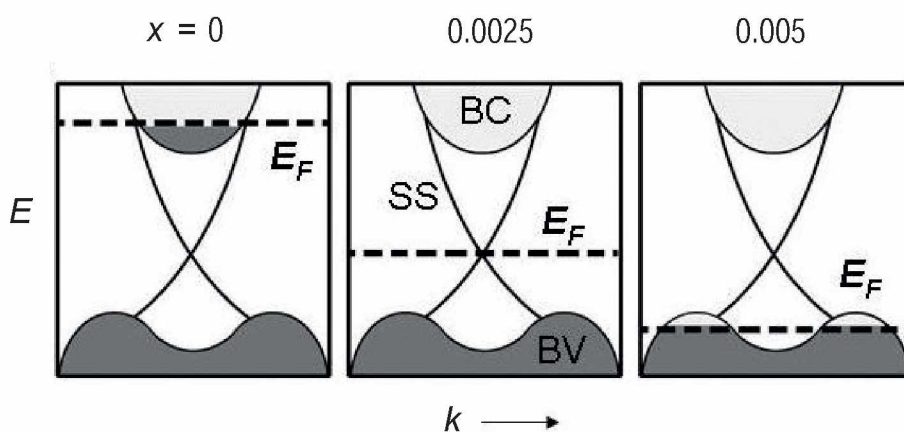
Rys. 1. Struktura pasmowa izolatora topologicznego (conduction band – pasmo przewodnictwa, valence band – pasmo walencyjne, surface states – stany powierzchniowe) z widocznym stożkiem Diraca dla stanów powierzchniowych [1].

Fig. 1. Band structure of a topological insulator with a visible Dirac cone for surface states.



Rys. 2. Struktura warstwowa kryształów Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 i $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [2 - 4].

Fig. 2. Layered structure of Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ crystals [2 - 4].



Rys. 3. Struktura pasmowa i przemieszczanie poziomu Fermiego w kryształach $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Se}_3$ przy $x = 0, 0,0025, 0,005$; BC – pasmo przewodnictwa, BV – pasmo walencyjne [5].

Fig. 3. Shift of the bulk Fermi level in Ca doped $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Se}_3$ crystals for $x = 0, 0,0025, 0,005$; BC – conduction band, BV – valence band [5].

Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ oraz Sb_2Te_3 . Cechą charakterystyczną tych materiałów jest budowa warstwowa sieci krystalicznej. Każda warstwa składa się z 5-ciu płaszczyzn atomowych obsadzonych na przemian atomami jednego pierwiastka związku w sekwencji (dla Bi_2Se_3): Se(1)-Bi-Se(2)-Bi-Se(1). Ten układ warstw atomowych nazywany jest kwintetem, a jego grubość wynosi ~ 1 nm.

Wewnątrz kwintetów występują silne oddziaływania międzyatomowe o różnych rodzajach wiązań atomowych:

[Se(1)/Te(1) : Bi] – kowalencyjno – jonowe (silne)

[Se(2)/Te(2) : Bi] – kowalencyjne (słabsze).

Powierzchnie zewnętrzne kwintetów składają się z atomów tego samego rodzaju tzn. [Se(1) : Se(1)] lub/ i [Te(1) : Te(1)]. W wyniku tego między kolejnymi kwintetami występują najslabsze wiązania realizowane przez siły Van der Waalsa. Dzięki temu materiały te wykazują łupliwość, umożliwiając uzyskanie idealnych płaszczyzn krystalograficznych i super cienkich warstw. Odległość pomiędzy kwintetami w kryształach wynosi

$d \sim 0,37$ nm. Na Rys. 2 przedstawiono strukturę warstwową w kryształach Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 i $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [2 - 4].

Materiały te nazywane są także półprzewodnikami defektowymi, ponieważ ich przewodnictwo elektryczne zdefiniowane jest przez gęstość defektów sieci typu luk lub atomów w węzłach drugiego składnika (defekt antystrukturalny).

Niedomieszkowany Bi_2Te_3 jest materiałem o typie przewodnictwa p , wynikającym z przewagi akceptorowych defektów antystrukturalnych Bi_{Te} (antisite). Wykazuje on przewodnictwo metaliczne z poziomem Fermiego leżącym w paśmie walencyjnym. Wielkość przerwy zabronionej dla Bi_2Te_3 wynosi $\sim 0,22$ eV.

Bi_2Se_3 jako materiał niedomieszkowany jest materiałem o typie przewodnictwa n . Kompensacja w tym materiale wynika z przewagi koncentracji donorowych defektów typu V_{Se} (luki selenowe) nad akceptorowymi defektami antystrukturalnymi Bi_{Se} . Dla uzyskania materiału, w którym możliwa jest obserwacja nośników

z topologicznej powierzchni konieczne jest domieszkowanie w celu otrzymania w objętości kryształu przewodnictwa typu p i obniżenie koncentracji nośników do możliwie niskiego poziomu. Poziom energii Fermiego w takich kryształach przesuwają się w kierunku środka przerwy energetycznej. Wielkość przerwy zabronionej dla Bi_2Se_3 wynosi $\sim 0,3$ eV (Rys. 3).

2. Część doświadczalna

Zgodnie z danymi literaturowymi izolatory topologiczne wytwarzane są metodami takimi jak: techniki epitaksjalne np. metodą CVD (*chemical vapor deposition*) lub MBE (*molecular beam epitaxy*), czy metodą mokrej syntezy chemicznej (*wet chemical synthesis*) [6]. Jednak podstawowym sposobem otrzymywania tych związków w postaci materiałów litych jest zmodyfikowana metoda Bridgmana – Stockbargera [7]. Kryształy izolatorów topologicznych wytwarzane są w kształcie walca lub stożka o średnicach 2 – 10 mm i długościach 20 – 100 mm. Modyfikacje tej metody związane są albo ze strefami grzejnymi gdzie wytwarzany jest osiowy gradient temperatury (np. jedna ze stref może być częściowo nieaktywna), albo z różnymi sposobami zamocowania i przesuwu ampule z wsadem selenku i bizmutu. W procesach syntezy i krystalizacji stosowano materiały wyjściowe Se i Bi o czystości 5N – 6N.

W niniejszej pracy przedstawione są rezultaty procesów otrzymywania i badań własności kryształów Bi_2Se_3 . Kryształy Bi_2Se_3 posiadają największą przerwę energetyczną (0,3 eV) w grupie omawianych izolatorów topologicznych. Charakteryzują się one największą różnicą w koncentracjach rodzimych defektów sieci tzn. V_{Se} i Bi_{Se} . Duża różnica koncentracji tych centrów powoduje, że nie można otrzymać materiału typu p bez domieszkowania, które musi być prowadzone na niskim poziomie skompensowania.

2.1. Aparatura stosowana do otrzymywania kryształów

Do wytworzenia kryształów przygotowano aparaturę do syntezy i krystalizacji związków półprzewodnikowych, w skład której wchodziły wymienione poniżej urządzenia:

1. Piec oporowy poziomy dzielony wzdłuż osi umożliwiający obserwację procesu syntezy, sprzężony z układem próżniowym do zatapiania ampul. Maksymalna temperatura jego pracy wynosi ~ 900 °C. Uzyskiwana jest próżnia na poziomie (10^{-5} ÷ 10^{-6}) Tr.
2. Urządzenie do pionowej krystalizacji postępującej zmodyfikowaną metodą Bridgmana – Stockbargera (metoda VB – *Vertical Bridgman*), składające się z dwóch pieców grzejnych (trójstrefowych) oraz układu napędowego przesuwu ampule reakcyjnej. Temperatura

jego pracy wynosi ~ 1000 °C, osiowy gradient temperatury w strefie krystalizacji regulowany jest w zakresie $G_o \sim (8 \div 18)$ °C/cm. System pionowego ruchu ampule z wsadem pozwala na jej przemieszczanie z szybkością krystalizacji $v_k \sim (1 - 20)$ mm/h.

2.2. Otrzymywanie kryształów Bi_2Se_3 z cieczy o składzie stechiometrycznym

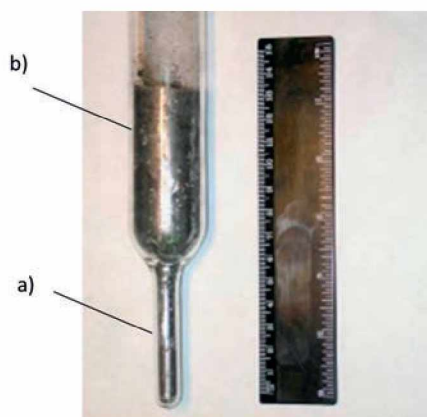
Proces technologiczny otrzymywania kryształów Bi_2Se_3 obejmował cztery etapy: przygotowanie materiałów do syntezy, syntezę składników, krystalizację kierunkową metodą Bridgmana w układzie pionowym oraz wygrzewanie ujednorodniające. Proces syntezy przebiegał w odpompowanych ampulach kwarcowych, w których umieszczano odważone składniki. Pierwsze procesy otrzymywania selenku bizmutu przeprowadzono przy stosowaniu naważek wynikających ze stechiometrii związku. Ampulę z wsadem (Rys. 4) umieszczano w piecu poziomym, dzielonym w połowie, w którym prowadzono syntezę i mechaniczne mieszanie składników w celu homogenizacji.

Pierwszy etap syntezy to powolne stapianie składników z tworzeniem się faz przejściowych: Bi_2Se i BiSe w temperaturach do 600 °C, aż do osiągnięcia składu stechiometrycznego – Bi_2Se_3 w temperaturze ~ 710 °C. Etap drugi to homogenizacja wsadu poprzez kilkukrotne, mechaniczne ruchy ampule (z przemieszczaniem ciekłego wsadu w jej wnętrzu) oraz wygrzewanie wsadu w temperaturze ~ 820 °C. Etap ostatni to stopniowe studzenie wsadu do temperatury otoczenia. W sumie czas syntezy wynosił ~ 24 godz. Masa wsadu w poszczególnych procesach wynosiła 70 ÷ 250 g.



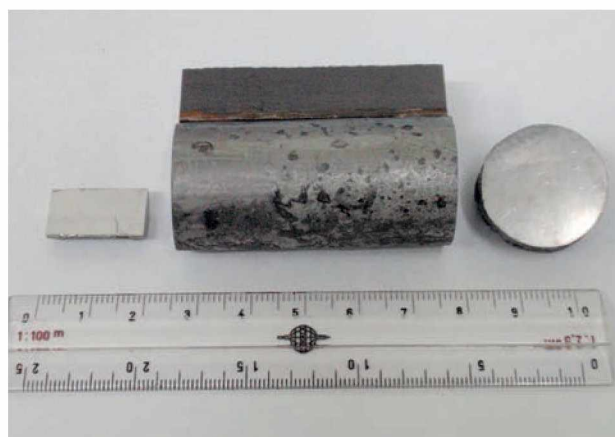
Rys. 4. Widok ampule kwarcowej z wsadem: a) – po załadunku bizmutu i selenku, próżnia na poziomie 2×10^{-5} Tr, masa wsadu ~ 140 g; b) – po poziomym procesie syntezy: topienie w ~ 710 °C, homogenizacja wsadu w ~ 820 °C ze stopniowym studzeniem.

Fig. 4. View of the quartz ampoule with charge a) – after bismuth and selenium charging, vacuum 2×10^{-5} Tr, charge weight about 140 g; b) – after horizontal synthesis process: melting at about 710 °C, charge homogenization at about 820 °C with gradual cooling.



Rys. 5. Widok kryształu nr BS-8 w ampule po krystalizacji kierunkowej metodą VB i wygrzewaniu ujednorodniającym; a) - część zarodkowa; b) - część walcowa. Prędkość wzrostu $\sim 3,5$ mm/h, gradient temperatury w osi pieca $G_0 = 15$ °C/cm, temperaturę wygrzewania kryształu ~ 510 °C. Masa wsadu ok. 180 g.

Fig. 5. View of the crystal no BS-8 in the quartz ampoule after crystallization by the VB method and homogenization annealing; a) - seed part; b) - main body. Growth rate - 3.5 mm/h, axis temperature gradient $G_0 = 15$ °C/cm, annealing temperature ~ 510 °C, charge weight about 180 g.



Rys. 6. Widok części kryształu BS-10. Fragment części walcowej z przyklejoną podstawą grafitową, fragmentem lustrzanego przełomu części zarodkowej oraz odciętej częścią końcową.

Fig. 6. View of a part of the crystal - no BS-10. A part of the cylinder with a graphite base, a seed part with a mirror crystal fracture along the growth axis and a cut-off tail part.



Rys. 7. Powierzchnia przełomu stechiometrycznego kryształu Bi_2Se_3 .

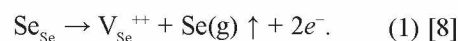
Fig. 7. Mirror fracture of Bi_2Se_3 crystals grown from the stoichiometric melt.

Proces krystalizacji kierunkowej wlewków Bi_2Se_3 prowadzono w ampulach kwarcowych, w których umieszczano zsyntezowany wsad. Zawieszano je w osi pieca w pionowym urządzeniu Bridgmana. Regulację temperatury realizowano poprzez układ sterujący strefy centralnej i stref bocznych (w każdym z pieców), osiągając odpowiedni profil temperatury w osi układu grzebnego. W początkowej fazie procesu wzrostu, po przekroczeniu temperatury 710 °C, następowało powolne stopienie wsadu i wyrównanie składu. Po osiągnięciu temperatury $820 - 840$ °C i krótkim wygrzaniu uruchamiano układ napędowy i opuszczano ampulę z założoną prędkością krystalizacji. Proces wzrostu kryształów odbywał się przy osiowych gradientach temperatury wynoszących $G_0 \sim (12 \div 18)$ °C/cm. Po skryzalizowaniu wsadu (Rys. 5) ampulę przemieszczano do strefy dolnego pieca, gdzie stosowano wygrzewanie ujednorodniające w temperaturze $500 \div 550$ °C. Całkowity czas procesu wzrostu kryształów wynosił ~ 70 godz.

Otrzymane kryształy o średnicy $\Phi 15 \div 20$ mm charakteryzowały się dużymi ziarnami (powierzchnia $1 - 2$ cm² na długości $5 - 10$ cm), posiadały własności metaliczne tzn. koncentrację nośników typu n na poziomie $n = (2 \div 4) \times 10^{19}$ cm⁻³, ciemno-błyszczącą powierzchnię oraz litą budowę wewnętrzną (bez porów i pęknięć) Rys. 6 - 7. Parametry elektryczne tych kryształów były porównywalne z parametrami otrzymywanymi w innych ośrodkach badawczych [8].

2.3. Badanie własności fizycznych kryształów otrzymywanych z cieczy o składzie stechiometrycznym

Jak wyżej wspomniano Bi_2Se_3 jest typowo zdegenerowanym półprzewodnikiem typu n o koncentracji nośników $n \geq 2 \times 10^{19}$ cm⁻³. Tak wysoka koncentracja elektronów wynika z ilościowej dominacji jednego typu rodzimych defektów punktowych (*native*) - luk selenowych (V_{Se}^{++}), powstających w wyniku wydyfundowania atomów Se z węzłów selenowych ($\text{Se}(g)\uparrow$) zgodnie z reakcją:

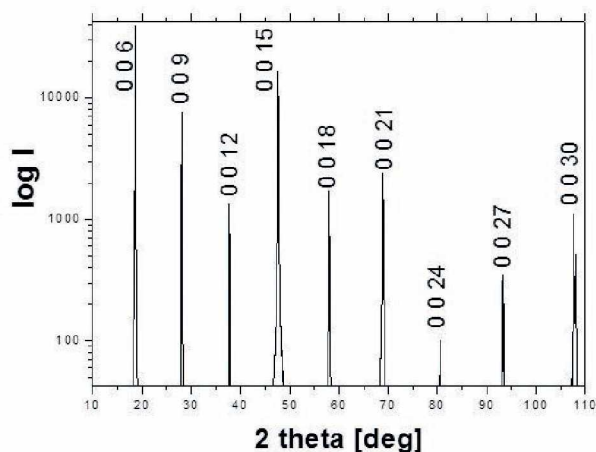


Koncentracja generowanych w ten sposób elektronów przewyższa koncentrację innego typu defektów o charakterze donorowym - typu defekt antystrukturalny - Bi_{Se} . W Tab. 1 przedstawiono parametry elektryczne przykładowych kryształów otrzymanych z cieczy o składzie stechiometrycznym. Wyniki badań przy zastosowaniu rentgenowskiej analizy fazowej dla kryształów z tej grupy wykazały obecność tylko jednej fazy - związku Bi_2Se_3 .

Na dyfraktogramie wykonanym w geometrii Bragg-Brentano z naturalnej płaszczyzny przełomu próbki, prostopadłej do kierunku wzrostu, widoczne są tylko wąskie piki o indeksach typu $0\ 0\ 3n$. Świadczy to o wzroście kryształu w kierunku osi c i o dobrej jakości krystalicznej

badanego monokryształu. Oś *c* jest prostopadła do osi kryształu.

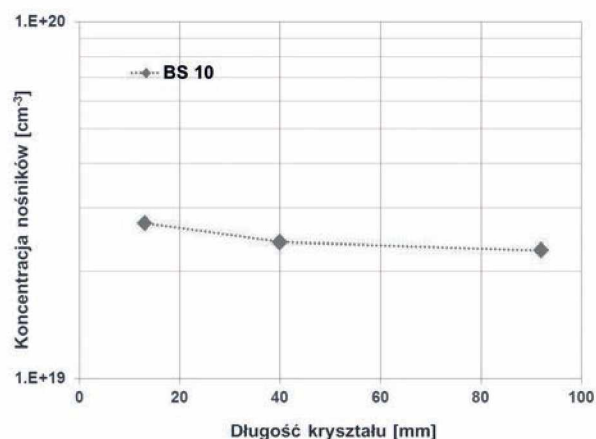
Skład chemiczny tego kryształu określony metodą EDX (*Energy Dispersive X-ray*) wyniósł Bi:Se – 39,6 : 60,4 % at. Dla tej grupy nie obserwuje się istotnych zmian w rozkładzie koncentracji nośników wzdłuż kryształu, co związane jest z ich wysoką koncentracją. Jednakże nawet przy tak wysokiej koncentracji ($n \geq 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) obserwuje się nieznaczny jej spadek w kierunku końcowej części kryształu. Zjawisko to wyjaśnione jest w dalszej części artykułu.



Rys. 8. Dyfraktogram rentgenowski kryształu Bi_2Se_3 (BS-8) otrzymanego z cieczy o składzie stechiometrycznym.

Fig. 8. X-ray diffractogram of the Bi_2Se_3 (BS-8) crystal grown from the stoichiometric melt.

Kryształy Bi_2Se_3 otrzymane z cieczy o składzie stechiometrycznym charakteryzowały się łatwą łupliwością. Powodowało to, że przy ich cięciu w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny łatwej łupliwości, materiał rozdzielał się na bloki kwintetów o różnej grubości. Na Rys. 10a - b przedstawiony jest obraz takich bloków o grubości w zakresie 112,9 – 185,6 nm. Zjawisko łatwej łupliwości wykorzystywane jest w praktyce do otrzymywania płytek o grubości kilkudziesięciu nanometrów stosowanych do badań oraz do wytwarzania struktur tranzystorowych [4, 9]



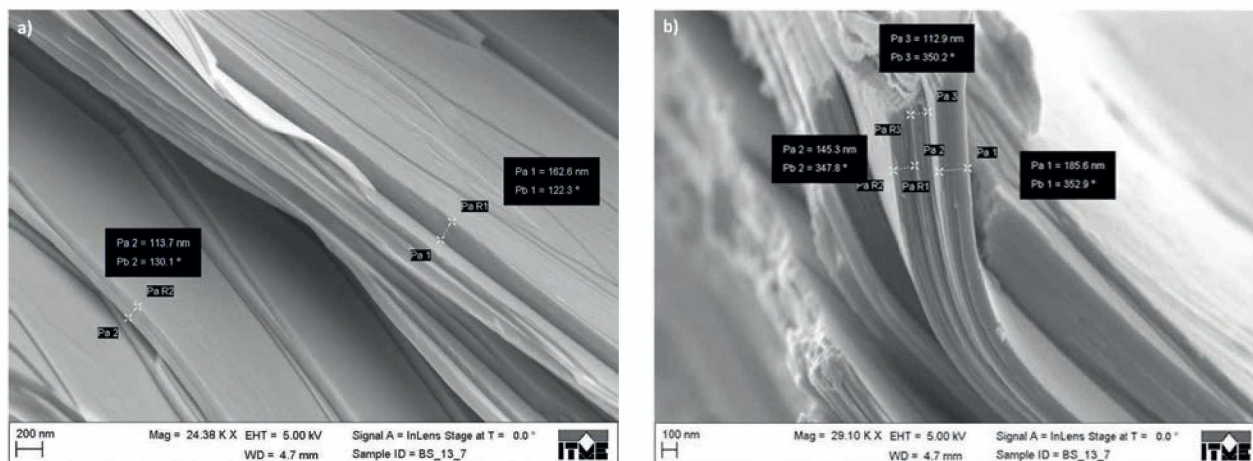
Rys. 9. Rozkład koncentracji nośników wzdłuż kryształu BS-10 otrzymanego z cieczy Bi_2Se_3 o składzie stechiometrycznym.

Fig. 9. Carrier concentration distribution along the BS-10 crystal obtained from the Bi_2Se_3 stoichiometric melt.

Nr próbki	ρ [ohmcm]	μ [cm ² /Vs]	n [cm ⁻³]	Typ przewodn.
BS 1				
p 1_1			$2,30 \times 10^{19}$	n
BS 8				
p 10_1	$7,27 \times 10^{-4}$		$2,30 \times 10^{19}$	n
BS 10				
p 2_1	$4,61 \times 10^{-4}$	530	$2,30 \times 10^{19}$	n
p 5_1	$4,07 \times 10^{-4}$	636	$2,41 \times 10^{19}$	n
p 11_1	$4,41 \times 10^{-4}$	617	$2,29 \times 10^{19}$	n
BS 15				
p 1_1	$3,09 \times 10^{-3}$	114	$1,78 \times 10^{19}$	n
BS 64				
p 1_1	$4,83 \times 10^{-4}$	631	$2,04 \times 10^{19}$	n
p 1_2	$4,86 \times 10^{-4}$	484	$2,65 \times 10^{19}$	n
p 2_1	$4,51 \times 10^{-4}$	503	$2,75 \times 10^{19}$	n
p 2_2	$5,27 \times 10^{-4}$	570	$2,08 \times 10^{19}$	n

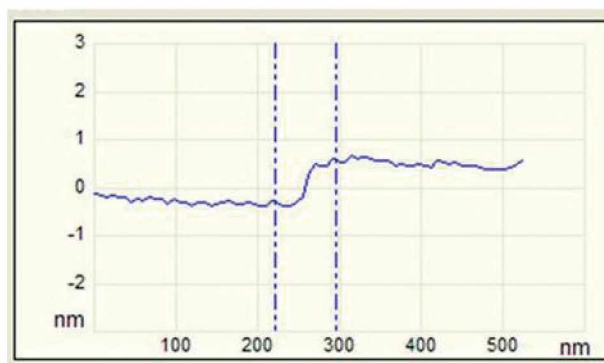
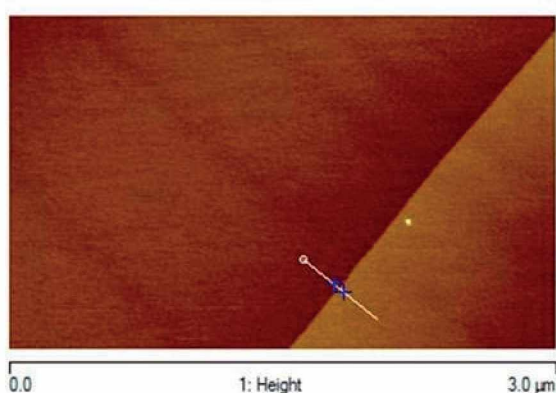
Tab. 1. Parametry elektryczne mierzone w temperaturze pokojowej niedomieszkowanych kryształów Bi_2Se_3 otrzymanych z cieczy o składzie stechiometrycznym.

Tab. 1. Electrical parameters of undoped Bi_2Se_3 crystals grown from the stoichiometric melt, measured at room temperature.



Rys. 10. Widoczne bloki kwintetów o grubości: a) 113,7 nm i 162,6 nm, b) 112,9 nm, 145,3 nm i 185,6 nm.

Fig. 10. Visible quintuple blocks with the following thickness: a) 113.7 nm i 162.6 nm, b) 112.9 nm, 145.3 nm and 185.6 nm.



Rys. 11. Obraz AFM powierzchni płytki eksfoliowanej z kryształu Bi_2Se_3 z widocznym uskokiem odpowiadającym grubości jednej warstwy kwintetowej (ok. 1 nm) [11].

Fig. 11. AFM view of a single quintuple layer with the thickness of 1 nm on the exfoliated surface of the Bi_2Se_3 crystal [11].

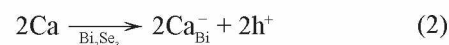
Do otrzymywania tak cienkich płytek (warstw) stosowanych jest kilka technik takich jak:

- mechaniczna eksfoliacja przy wykorzystaniu taśmy klejącej, stosowana przy otrzymywaniu warstw grafenowych [10],
- oddzielenie cienkich warstw ostrzem w mikroskopie sił atomowych [4],
- hydrotermalna interkalacja/eksfoliacja [9]. W pracy tej kationy Li były interkalowane między warstwami Bi_2Te_3 przy zastosowaniu glikolu etylowego w procesie hydrotermalnym (200 °C – 24 h). Metodą tą otrzymano płytki o wymiarach kilku mikrometrów i grubości 3 – 4 nm.

Dla potrzeb naszych technik pomiarowych niezbędne były próbki o wymiarach min 3 x 3 mm, w związku z tym zastosowano technikę taśmy klejącej. Otrzymano próbki 5 x 5 mm o grubości (30 – 40) μm. Powierzchnia płytek była lustrzana z obserwowanymi w mikroskopie sił atomowych pojedynczymi uskokiemi kwintetowymi (Rys. 11).

2.4. Materiał stechiometryczny domieszowany Ca

W 2009 r. ukazały się doniesienia o otrzymaniu kryształów Bi_2Se_3 typu *p* domieszowanych Ca, który wbudowuje się w węzły bizmutu zgodnie z reakcją:



gdzie generowane są ujemnie naładowane defekty Ca_{Bi}^- i dziury do kompensacji elektronów kreowanych przez luki selenowe. Materiałem wyjściowym do domieszkania był stechiometryczny Bi_2Se_3 [8].

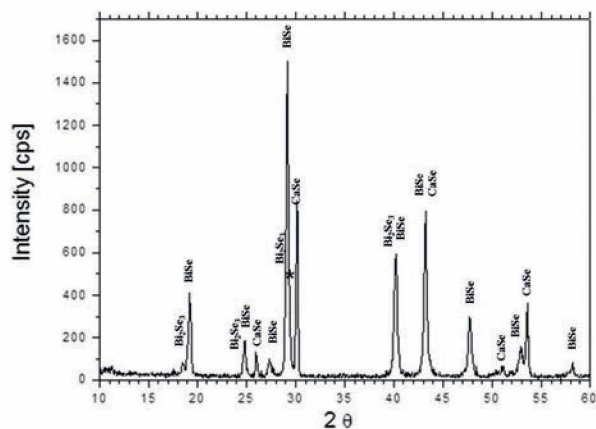
Przeprowadzone przez nasz zespół próby wykonane zgodnie z tymi danymi nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Otrzymano kryształy typu *n* o koncentracji nośników na poziomie $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Parametry elektryczne tych kryształów przedstawione są w Tab. 2.

Rentgenowska analiza składu chemicznego w tych kryształach pozwoliła wykryć obecność obcej porowatej („szlakowatej”) fazy stałej o wzorze CaSe (Rys. 12). Ponowne przetopienie wsadu nie doprowadziło do jej rozтворzenia (temperatura topnienia CaSe jest powyżej 1000 °C).

Nr próbki	ρ [ohmcm]	μ [cm ² /Vs]	n [cm ⁻³]	Typ przewod.
BS 4				
p 1_1	1,64 x 10 ⁻³	122	3,13 x 10 ¹⁹	n
BS 5				
p 1_1	1,48 x 10 ⁻³	164	2,57 x 10 ¹⁹	n
p 2_1	1,58 x 10 ⁻³	187	2,11 x 10 ¹⁹	n
BS 6				
p 1_1	1,01 x 10 ⁻³	207	2,98 x 10 ¹⁹	n
p 2_1	9,33 x 10 ⁻⁴	239	2,79 x 10 ¹⁹	n
BS 9				
p 1_1	1,63 x 10 ⁻³	72	5,31 x 10 ¹⁹	n
p 2_1	3,54 x 10 ⁻³	2	7,72 x 10 ²⁰	p
BS 11				
p 2_1	6,20 x 10 ⁻⁴	756	1,33 x 10 ¹⁹	n
p 8_1	6,22 x 10 ⁻⁴	753	1,33 x 10 ¹⁹	n
BS 16				
p 6_1	9,52 x 10 ⁻⁴	794	8,26 x 10 ¹⁸	n
p 7_1	4,68 x 10 ⁻⁴	697	1,91 x 10 ¹⁹	n

Tab. 2. Parametry elektryczne (pomiarzy w temperaturze pokojowej) kryształów domieszkowanych Ca, otrzymanych z cieczy o składzie stechiometrycznym.

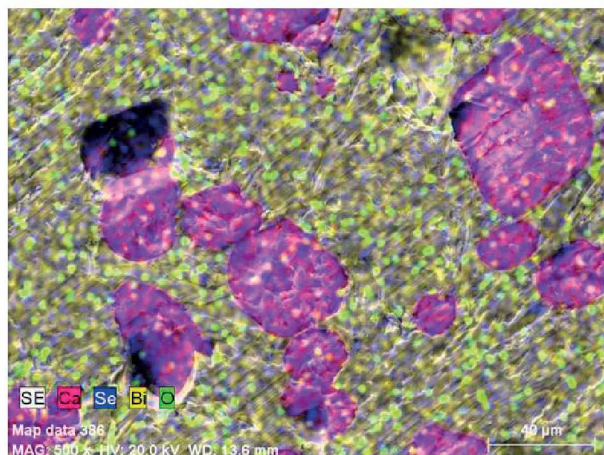
Tab. 2. Electrical parameters of Ca doped Bi₂Se₃ crystals grown from the stoichiometric melt, measured at room temperature.



Rys. 12. Dyfraktogram rentgenowski kryształu nr BS-5 – widoczne fazy BiSe, CaSe oraz związek Bi₂Se₃.

Fig. 12. X-ray diffractogram on the crystal no BS - 5 visible phases of BiSe, CaSe and a Bi₂Se₃ compound.

Obraz SEM dla takich kryształów przedstawiony jest na Rys. 13, gdzie wytrącenia CaSe widoczne są w postaci kulistych kształtów różnej wielkości. Na Rys. 14 widoczna jest struktura polikrystaliczna materiału. Wysoka koncentracja nośników i typ przewodnictwa n (Tab. 2) otrzymywanych z cieczy o składzie stechiometrycznym z domieszką wapnia są wynikiem reakcji Se i Ca. Powstanie i wykrywanie wysokotemperaturowej fazy CaSe



Rys. 13. Obraz SEM kryształu z widocznymi wytrąceniami selenku wapnia CaSe.

Fig. 13. SEM image for the crystal with visible calcium selenide CaSe precipitates.



Rys. 14. Widok przekrojów podłużnych ze strukturą polikrystaliczną w kryształach Bi_{2-x}Ca_xSe₃ nr BS-6 domieszkowanym wapniem (Ca) z wyraźnie widoczną, porowatą strukturą selenku wapniowego CaSe w górnej części przekroju (o grubości ~ 2 – 5 mm).

Fig. 14. View of longitudinal cross section of the Bi_{2-x}Ca_xSe₃ crystal no BS-6 with a porous structure of CaSe in the upper part (thickness ~ 2 – 5 mm).

($T_m \sim 1000$ °C) spowodowało prawdopodobnie jeszcze przed krystalizacją Bi₂Se₃ ($T_m \sim 710$ °C) zmianę składu chemicznego fazy ciekłej tzn. prawie całkowity ubytek z niej domieszki Ca oraz ubytek Se.

2.5. Otrzymanie kryształów Bi₂Se₃ z cieczy o nadmiarze Se w stosunku do stechiometrii

Analiza otrzymanych wyników doprowadziła do następujących konkluzji: aby otrzymać materiał typu p o niskiej koncentracji nośników materiał wyjściowy typu n powinien także posiadać niską koncentrację, to znaczy należy uprzednio obniżyć koncentrację w niedo-

mieszkowanym materiale typu n do możliwie niskiego poziomu. Jak wskazywało doświadczenie z materiału stechiometrycznego, gdzie koncentracja nośników maleje w końcowej części kryształu, możliwe to jest przy krystalizacji z cieczy o nadmiarze selenu w stosunku do składu stechiometrycznego (Rys. 9).

W tym celu zbadano wpływ składu chemicznego fazy ciekłej na własności elektryczne kryształów zmieniając stosunek molowy Bi : Se.

Badania przeprowadzono w zakresie składów materiału wsadowego od Bi_2Se_3 do $\text{Bi}_{1,55}\text{Se}_{3,45}$. Wyniki badań przedstawione są w Tab. 3.

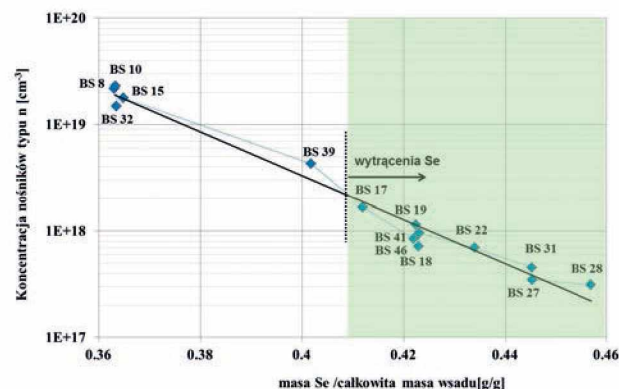
Najniższą średnią koncentrację nośników $n = 3,12 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ uzyskano w kryształach otrzymanym z cieczy o składzie $\text{Bi}_{1,55}\text{Se}_{3,45}$. Na Rys. 15 przedstawiona jest zależność koncentracji nośników w funkcji nadmiaru Se (masa Se/całkowita masa wsadu).

Na Rys. 16 przedstawiono rozkład koncentracji nośników wzdłuż kryształów. Przy małym nadmiarze Se ($\text{Bi}_{1,8}\text{Se}_{3,2}$) w początkowej części kryształu koncentracja nośników jest wysoka ($\sim 1,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) i zmienia się niewiele, po czym obserwuje się jej duży spadek do $\sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Przy dużej zawartości Se w cieczy BS-38 ($\text{Bi}_{1,80}\text{Se}_{3,20}$) i BS-31 ($\text{Bi}_{1,60}\text{Se}_{3,40}$) otrzymuje się kryształy o niskiej koncentracji nośników ($6 - 3$) $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ z niewielką jej zmianą wzdłuż kryształu. Zjawisko zmiany koncentracji

nośników wzdłuż kryształów związane jest z segregacją atomów Se, które w trakcie procesu krystalizacji przesuwane są w kierunku końca kryształu. Powoduje to obniżenie koncentracji V_{Se} , a więc obniżenie koncentracji nośników.

Problemem, który pojawia się przy zwiększeniu zawartości Se w cieczy są wytrącenia metalicznego Se w kryształach, obserwowane metodą rentgenowskiej analizy fazowej oraz EDX.



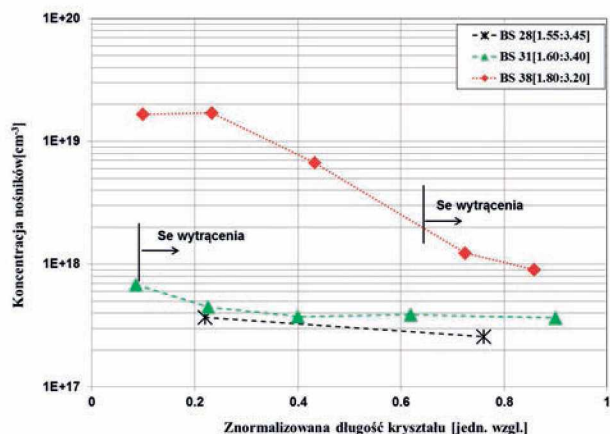
Rys. 15. Zależność średniej koncentracji nośników od masy selenu w cieczy.

Fig. 15. Average carrier concentration dependence on the selenium content in the melt.

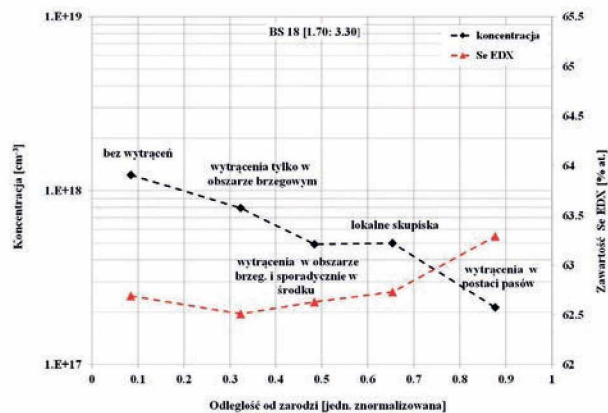
Nr próbek	Skład cieczy [bizmut : selen]	Typ przew.	ρ [ohmcm]	μ [cm^2/Vs]	n [cm^{-3}]	Uwagi
BS_8	$\text{Bi}_{2,00}\text{Se}_{3,00}$	n	$7,27 \times 10^{-4}$	396	$2,17 \times 10^{19}$	Skład stechiom.
BS_10	$\text{Bi}_{2,00}\text{Se}_{3,00}$	n	$4,81 \times 10^{-4}$	584	$2,30 \times 10^{19}$	
BS_32	$\text{Bi}_{2,00}\text{Se}_{3,00}$	n	$7,01 \times 10^{-4}$	700	$1,49 \times 10^{19}$	
BS_38	$\text{Bi}_{1,80}\text{Se}_{3,20}$	n	$3,35 \times 10^{-3}$	980	$7,99 \times 10^{18}$	Materiał bazowy I typu n ($n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) do kompensowania Ca na typ p o koncentracji $p = (1 \div 5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
BS_39	$\text{Bi}_{1,80}\text{Se}_{3,20}$	n	$3,35 \times 10^{-3}$	939	$4,29 \times 10^{18}$	
BS_17	$\text{Bi}_{1,75}\text{Se}_{3,25}$	n	$3,38 \times 10^{-3}$	1331	$1,42 \times 10^{18}$	
BS_18	$\text{Bi}_{1,70}\text{Se}_{3,30}$	n	$1,02 \times 10^{-2}$	1338	$7,21 \times 10^{17}$	
BS_19	$\text{Bi}_{1,70}\text{Se}_{3,30}$	n	$5,34 \times 10^{-3}$	1329	$1,15 \times 10^{18}$	
BS_41	$\text{Bi}_{1,70}\text{Se}_{3,30}$	n	$2,33 \times 10^{-2}$	1129	$9,57 \times 10^{17}$	
BS_46	$\text{Bi}_{1,70}\text{Se}_{3,30}$	n	$1,52 \times 10^{-2}$	1193	$8,42 \times 10^{17}$	Materiał bazowy II typu n ($n = (3 \div 7) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) do kompensowania Ca na typ p
BS_22	$\text{Bi}_{1,65}\text{Se}_{3,35}$	n	$1,51 \times 10^{-2}$	873	$6,96 \times 10^{17}$	
BS_27	$\text{Bi}_{1,60}\text{Se}_{3,40}$	n	$1,75 \times 10^{-2}$	1161	$3,49 \times 10^{17}$	
BS_31	$\text{Bi}_{1,60}\text{Se}_{3,40}$	n	$1,90 \times 10^{-2}$	884	$4,32 \times 10^{17}$	
BS_28	$\text{Bi}_{1,55}\text{Se}_{3,45}$	n	$1,92 \times 10^{-2}$	1137	$3,12 \times 10^{17}$	

* średnie wartości parametrów otrzymane zostały jako średnie arytmetyczne wyników pomiarów wykonanych na typowo wybranych 5 próbkach o różnych położeniach w kryształach.

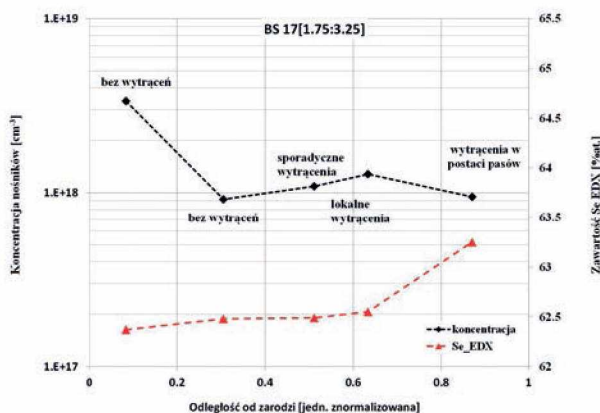
Tab. 3. Średnie wartości parametrów* w temperaturze pokojowej kryształów Bi_2Se_3 otrzymywanych z cieczy o różnej zawartości Se. Tab. 3. Mean value of the electrical parameters of Bi_2Se_3 crystals obtained from the melt with a different Se excess, measured at room temperature.



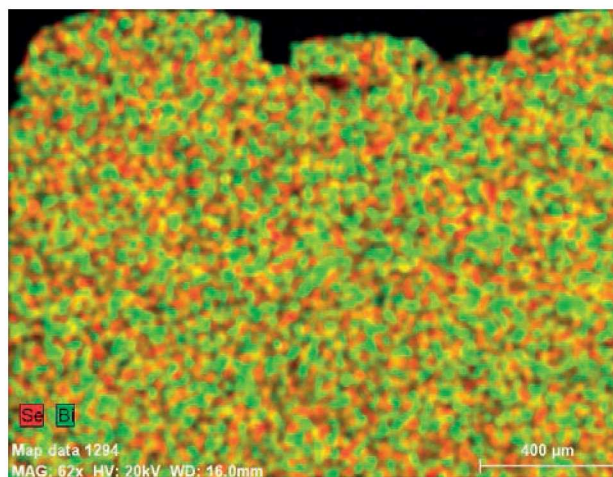
Rys. 16. Rozkład koncentracji nośników wzdluz kryształów Bi_2Se_3 wzrastających z cieczy o różnym nadmiarze selenu.
Fig. 16. Carrier concentration distribution along crystals grown from the melt with a different selenium excess.



Rys. 18. Rozkład koncentracji nośników i zawartości selenu wzdluz kryształu BS – 18.
Fig. 18. Carrier concentration and selenium content distribution along the BS – 18 crystal.



Rys. 17. Rozkład koncentracji nośników i zawartości selenu wzdluz kryształu BS – 17.
Fig. 17. Carrier concentration and selenium content distribution along the BS – 17 crystal.

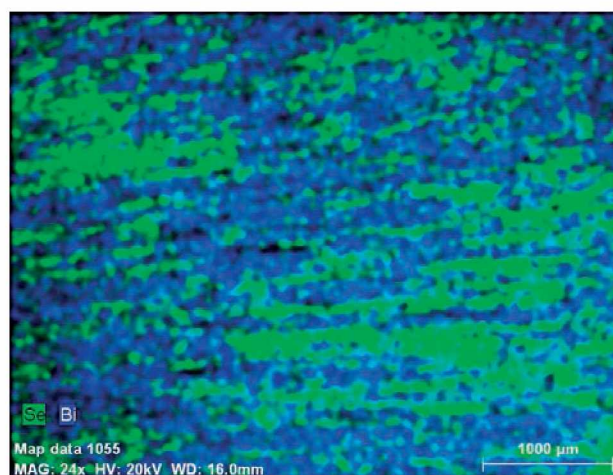


Rys. 19. Mapa EDX początkowej części kryształu BS nr 18 bez widocznych wytrąceń Se.
Fig. 19. EDX map for the front part of the BS - 18 crystal without visible Se precipitates.

Na Rys. 17 - 18 przedstawiony jest rozkład koncentracji nośników i zawartości Se wzdluz kryształów BS 17 i BS 18.

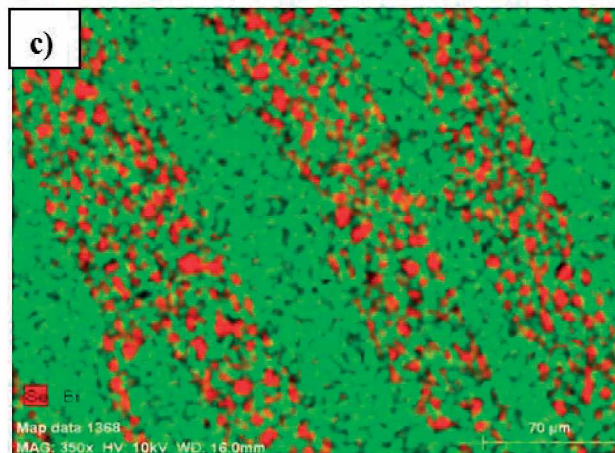
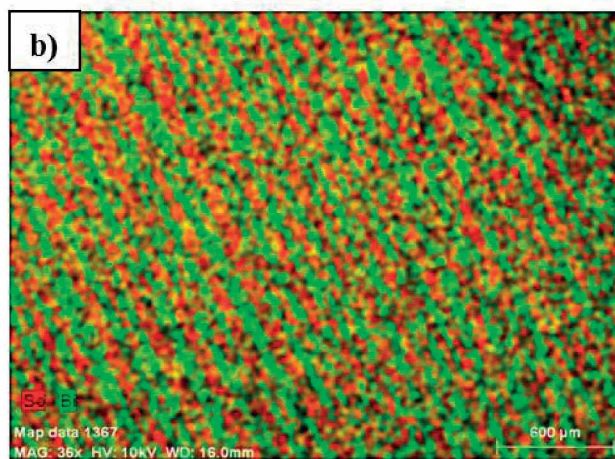
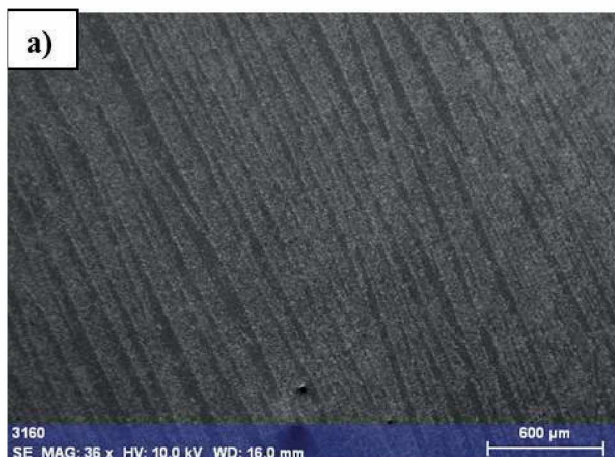
Na rysunkach tych zaznaczono także rodzaj obserwowanych wytrąceń selenowych. W częściach początkowych kryształów nie obserwuje się wytrąceń i do ok. połowy długości wytrącenia są sporadyczne. Większe wytrącenia pojawiają się powyżej 0.7 długości, natomiast w częściach końcowych są to duże pasy. Wpływ nadmiaru Se na strukturę przedstawiają mapy EDX (Rys 19 - 20) dla próbek wyciętych z różnych miejsc kryształu BS 18. W próbce z początkowej części kryształu (18/3) obserwuje się jednorodną fazę krystalicznego Bi_2Se_3 (Rys. 19). W końcowej części tego kryształu obserwuje się pogorszenie struktury krystalograficznej w wyniku wydzielenia metalicznego Se (Rys. 20).

W częściach końcowych niektórych kryształów o podobnym składzie obserwuje się regularne wytrącenia w przestrzeniach van der Waalsa między blokami kwintetów. Obraz tego typu wytrąceń pokazany jest na Rys. 21.



Rys. 20. Mapa EDX z końcowej części kryształu nr BS 18 z widocznymi wytrąceniami Se.
Fig. 20. EDX map for the tail part of the BS - 18 crystal with visible Se precipitates.

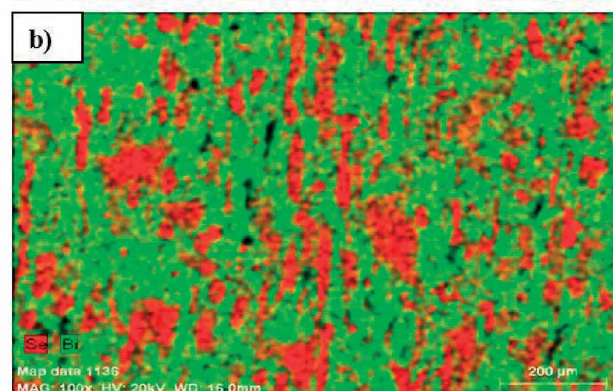
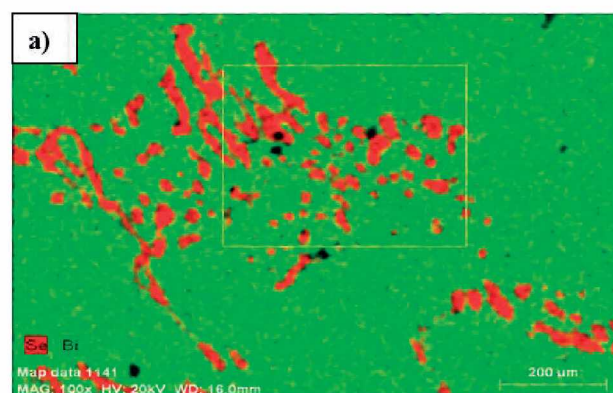
W kryształach o najwyższej zawartości Se - $\text{Bi}_{1,55}\text{Se}_{1,45}$ (kryształ BS 28 z Tab. 1) obserwuje się wydzielenia na całej długości kryształu. Na Rys. 22 przedstawiono obraz wytrąceń na początku i końcu kryształu BS 28. W obszarach brzegowych w końcowej części takiego kryształu obserwuje się duże defekty. Przykłady przedstawione są na Rys. 23 - 24.



Rys. 21. a) Obraz SEM z końcowej części kryształu Bi_2Se_3 nr 38 kryształu o składzie Bi:Se [1.81:3.19], b) Mapa EDX tej samej próbki, c) Mapa EDX tej samej próbki powiększona ~ 10 x.
Fig. 21. a) SEM cross section image for the tail part of the Bi_2Se_3 crystal no 38 with the Bi:Se [1.81:3.19] composition; b) EDX map of the same sample; c) EDX map for the same sample enlarged ~ 10 x.

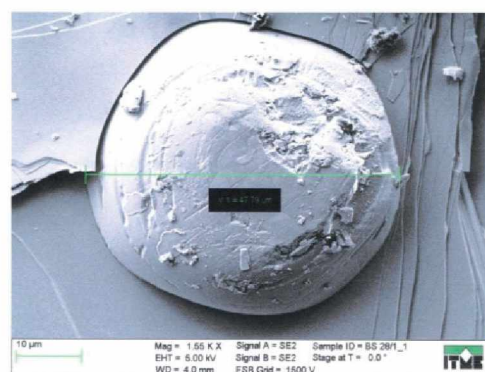
Tak duże wydzielenia dyskwalifikują zastosowanie materiału. Kryształy o dobrej jakości strukturalnej, bez wydzielen selenowych posiadają koncentrację nośników $n \geq 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Przykładowe dyfraktogramy z kryształów, w których metodą EDX obserwuje się wytrącenia selenowe pokazane są na Rys. 25 - 26. Dyfraktogram przedstawiony na Rys. 25 pochodzi z obszaru $\sim 0,7$ długości kryształu $\text{Bi}_{1,75}\text{Se}_{3,25}$ nr BS-17. Jest to obszar, w którym występują tylko lokalne skupiska wydzielen Se (Rys. 17). Przy niewielkich lokalnych wydzieleniach Se (Rys. 17) w obrazach XRD mogą



Rys. 22. Mapa EDX kryształu BS nr 28: a) początek kryształu; b) koniec kryształu.

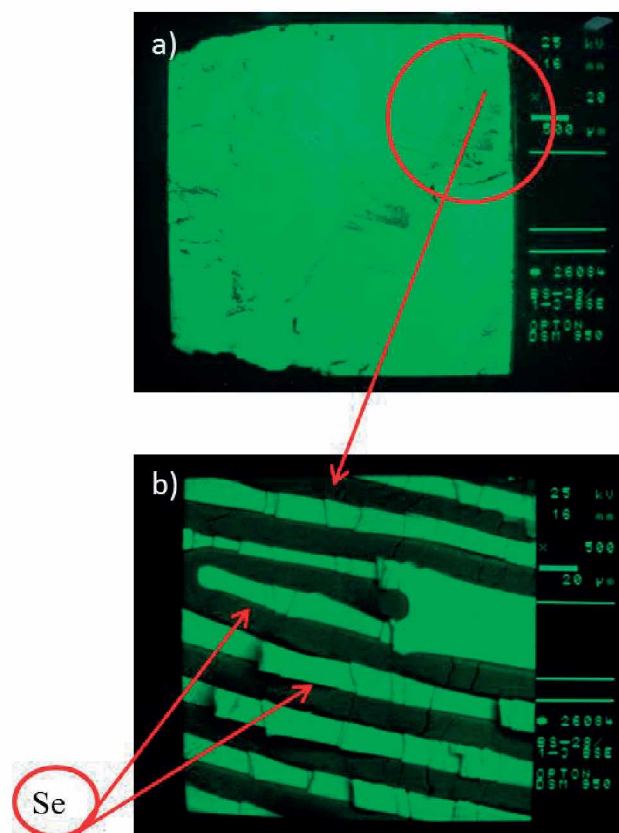
Fig. 22. EDX map of the Bi_2Se_3 crystal no 28: a) the front part of the crystal; b) the tail part of the crystal.



Rys. 23. Obraz SEM precypitatu Se wewnątrz bloków kwintetów kryształu Bi_2Se_3 nr 28 o składzie Bi:Se [1.55:3.45].

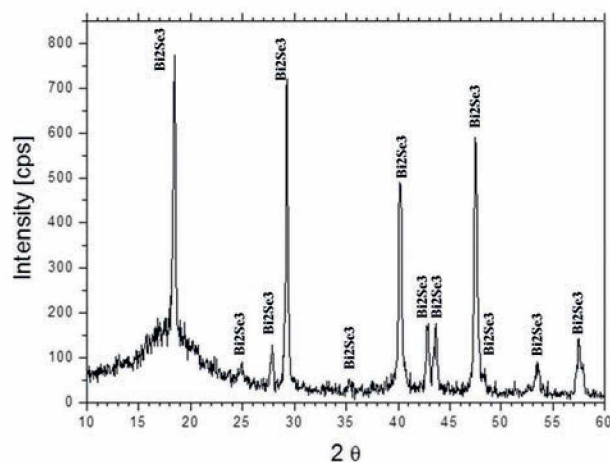
Fig. 23. SEM image of the Se precipitate inside quintuple blocks of the Bi_2Se_3 crystal no 28 with the Bi:Se [1.55:3.45] composition.

być one nieobserwowane. W obrazach XRD w końcowych częściach tych kryształów ($\sim 0,9$ długości) – Rys. 17 - 18, w których wydzielenia są większe, widoczne są wydzielenia metaliczne Se (dyfraktogram - Rys. 26) Badania metodą rentgenowską wykonane z obszarów początkowych do $\sim 0,7$ długości kryształów nie wykazały obecności wytrąceń. Natomiast na długości $\sim 0,9$ są one widoczne.



Rys. 24. Obraz SEM w brzegowej części na końcu monokryształu BS nr 28 a) x 20, b) x 500.

Fig. 24. SEM image of the tail part of the Bi_2Se_3 crystal no 28. Crystal enlarged a) 20 x, b) 500 x.



Rys. 25. Dyfraktogram z obszaru $\sim 0,7$ długości kryształu BS-18.
Fig. 25. X-ray diffractogram of the BS-18 crystal at ~ 0.7 of its length.

Ten efekt segregacji Se potwierdzają także badania przeprowadzone metodą EDX. W Tab. 4 przedstawione są wartości składu atomowego dla kryształu $\text{Bi}_{1,70}\text{Se}_{3,30}$ (BS18) dla próbek wycinanych na różnej długości tego kryształu.

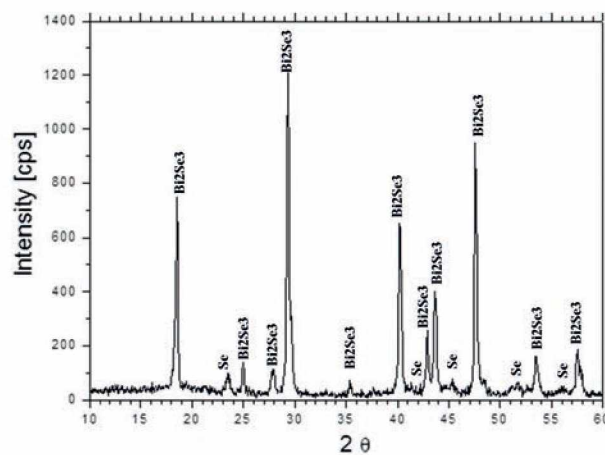
Na próbkach o koncentracji nośników $\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (próbka 18/7) wykonano pomiary parametrów elektrycznych: ρ , μ , n w funkcji temperatury w zakresie 10 – 300 K. Wyniki pomiarów przedstawione są na Rys. 27.

W obszarze temperatur $T < 30 \text{ K}$ obserwuje się wzrost rezystywności ze spadkiem temperatury. Podobne przebiegi obserwowano także w pracach [12 - 15] i jest to typowe dla materiałów o niskiej koncentracji nośników. Minimum to zmniejsza się ze wzrostem koncentracji nośników. Wzrost rezystywności w zakresie temperatur $T < 30 \text{ K}$ może być związany z aktywacją termiczną, co wskazywałoby na własności półprzewodnikowe i rokowałoby nadzieję, że dla takich kryształów można obserwować efekty związane z powierzchnią topologiczną. Spadek ruchliwości w tym zakresie temperatur oraz nieznaczny wzrost koncentracji nośników mogą wynikać z nieuwzględnienia w obliczeniach przewodnictwa hoppingowego. Problem ten jest przedmiotem dalszych badań. Ruchliwość nośników w tym materiale zmienia się w zakresie (1200 – 1600) cm^2/Vs

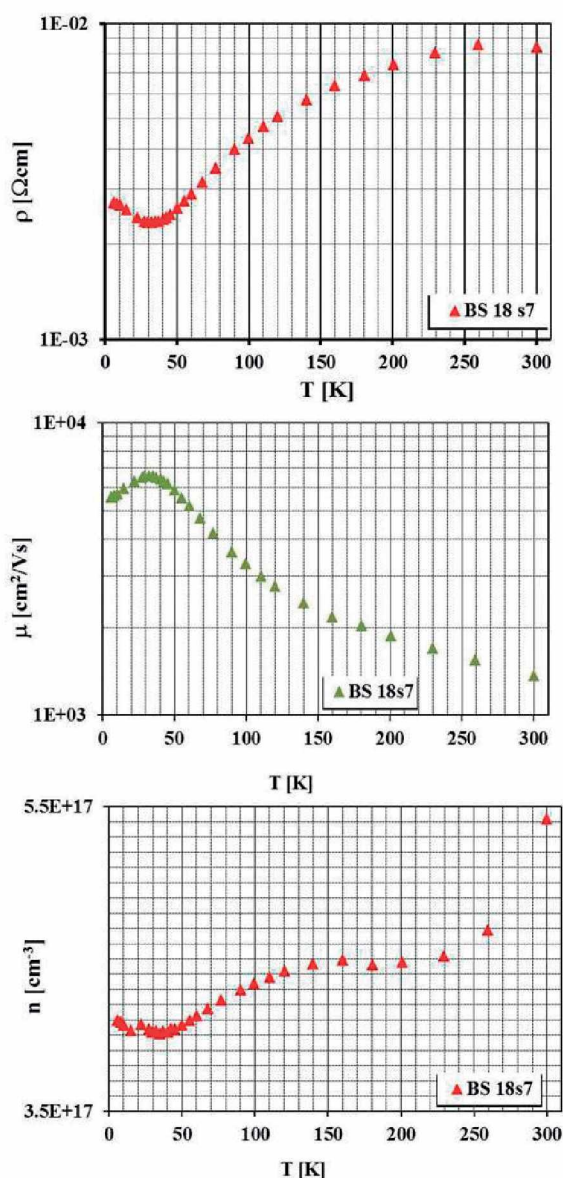
Miejsce pomiaru [jedn. znormalizowane]	Bi [% at]	Se [% at]
0,085	37,23	62,77
0,323	37,49	62,51
0,486	37,37	62,63
0,654	37,27	62,73
0,877	36,71	63,29

Tab. 4. Wyniki pomiarów zmian składu atomowego wzdłuż kryształu $\text{Bi}_{1,70}\text{Se}_{3,30}$ nr BS - 18 ocenione metodą EDX.

Tab. 4. Changes of atomic composition along the $\text{Bi}_{1,70}\text{Se}_{3,30}$ crystal no BS 18.



Rys. 26. Dyfraktogram z obszaru $\sim 0,9$ długości kryształu BS-18.
Fig. 26. X-ray diffractogram of the BS-18 crystal at ~ 0.9 of its length.



Rys. 27. Zmiany własności elektrycznych ρ , μ , n w funkcji temperatury dla kryształu Bi_2Se_3 – BS 18/7.

Fig. 27. Changes of electrical properties ρ , μ , n as a function of temperature for the Bi_2Se_3 – BS 18/7 crystal.

w temperaturze pokojowej. W temperaturze $T \sim 30$ K obserwuje się maksimum ruchliwości ~ 7000 cm^2/Vs . Tak wysokie wartości świadczą o dobrej jakości materiału. Kryształy Bi_2Se_3 typu n o niskiej koncentracji nośników mogą być materiałem wyjściowym do domieszkowania wapniem na typ p .

3. Podsumowanie

W pracy badano wpływ składu chemicznego cieczy Bi_2Se_3 na własności kryształów tego związku otrzymanych metodą Bridgmana. Kryształy wzrastające z cieczy o składzie stechiometrycznym charakteryzują się prawidłową strukturą i łatwą łupliwością.

Zwiększenie nadmiaru selenu w cieczy w stosunku do składu stechiometrycznego powoduje obniżenie koncentracji nośników z 2×10^{19} cm^{-3} do 2×10^{17} cm^{-3} w funkcji nadmiaru selenu. Rozpuszczalność atomów selenu w stałym związku Bi_2Se_3 jest ograniczona, dlatego powyżej pewnego stężenia obserwuje się w rosnących kryształach wydzielenia metalicznego Se, co pogarsza ich strukturę. W początkowych częściach kryształów (do ~ 0.7 długości) i do koncentracji $n \sim 1 \times 10^{18}$ cm^{-3} nie obserwuje się wytrąceń, lub ich ilość jest niewielka. Duże zagęszczenie obserwuje się powyżej 0,9 długości kryształu. Dlatego istotnym celem jest znalezienie granicy, przy której otrzymuje się materiał o możliwie najniższej koncentracji nośników bez wytrąceń, lub ich minimalnej ilości.

Biorąc pod uwagę, że wielkość struktur elementowych (np. tranzystory) posiada wymiary kilku μm^2 , a grubości bloków kwintetowych (Rys. 21) mają wymiar kilkudziesięciu nm istnieje możliwość wyboru próbek bez wytrąceń o dużej powierzchni, niezbędnych do badań aplikacyjnych.

Na podstawie wyników badań opisanych w niniejszej pracy wybrano optymalną technologię otrzymywania kryształów Bi_2Se_3 typu n o obniżonej koncentracji nośników (Tab. 3), która będzie wykorzystana dla wzrostu kryształów domieszkowanych wapniem.

Praca zrealizowana w ramach prac statutowych ITME oraz projektu badawczego finansowanego przez NCN UMO – 20011/03/B/St3/03362 z dn. 20.08.2012, 20.08.2012 – 19.08.2015.

Literatura

- [1] Hasan M. Z., Kane C. L.: *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82, 3045 - 3067
- [2] Ren Z., Taskin A. A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y.: *Physical Review B*, 2010, 82, 241306 (R)
- [3] Teweldebrhan D., Goyal V., Balandin A. A.: *Nano Lett.*, 2010, 10, 1209 - 1218
- [4] Seung Sae Hong, Kundhikanjana W., Cha J. J., Lai K., Kong D., Meister S., Kelly M. A., Zhi Xun Shen, and Yi Cui: *Nano Lett.* 2010, 10(8), 3118 - 3122
- [5] Hor Y. S., Checkelsky J. G., Qu D., Ong N. P., Cava R. J.: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72, 5, 572 – 576
- [6] Luo Y., Chen H., Li X., Gong Z., Wang X., Peng X., Mengdong He, Zhongzhi Sheng: *Materials Letters*, 2013, 105, 12 -15
- [7] Jia S., Ji H., Climent – Pascual E., Fuccillo M., Charles M. E., Xiong J., Ong N. P., Cava R. J., *Physical Review B*, 2011, 84, 235206 (R)
- [8] Hor Y. S., Richardella A., Roushan P., Xia Y., Checkelsky J. G., Yazdani A., Hasan M. Z., Ong N. P., Cava R. J.: *Physical Review B*, 2009, 79, 195208

- [9] Ren L. , Qi X., Liu Y., Hao G., Huang Z., Zou X., Yang L. , Li J., Zhong J.: *Journal of Material Chemistry*, 2012, 22, 4921
- [10] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.: *Science*, 22 October, 2004, 306, 666 - 669.
- [11] Hruban A., Materna A., Dalecki W., Strzelecka S., Piersa M., Jurkiewicz - Wegner E., Diduszko R., Romaniec M., Orłowski W.: *Acta Physica Polonica A v*, 2011, 120, No5, 950 - 953
- [12] Köhler H., Fabricius A.: *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1975, 71, 487
- [13] Butch N. P., Kirshenbaum K., Syers P., Sushkov A. B., Jenkins G. S., Drew H. D., Paglione J.: *Physical Review B*, 2010 , 81, 241301 (R)
- [14] Kim Y. S. , Brahlek M., Bansal N., Edrey E., Kapilevitch G. A. , Iida K., Tanimura M., Horibe Y., Sang – Wook Cheong, Oh S.: *Condensed Matter arXiv. Org<cond-mat> arXiv*, 1104 - 0913.
- [15] Analytis J. G., Jiun- Haw Chu, Chen Y., Coredor F., McDonald R. D., Shen Z. X., Fisher I. R.: *Physical Review B*, 2010, 81, 205407 (R)