

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**NANOSTRUKTURĒTU BISMUTA HALKOGENĪDU PLĀNO
KĀRTIŅU SINTĒZES UN TO STABILITĀTES NOTEIKŠANA
DAŽĀDĀS VIDĒS**

BAKALaura DARBS

Autors: **Maija Sjomkāne**

Studenta apliecības nr.: ms10112

Darba vadītājs: Dr.chem. Donāts Erts

Darba vadītāja: Dr.phys. Jana Andžāne.

RĪGA 2018

ANOTĀCIJA

Topoloģiskie izolatori (TI) ir materiāli, kuru virsma ir elektriski vadoša, bet to tilpums ir elektriski izolējošs. Lielākajai daļai topoloģisko izolatoru ir teicamas termoelektriskās īpašības. Tomēr, neskatoties uz pēdējo gadu straujo attīstību topoloģisko izolatoru jomā, TI pielietojumi praktiskās ierīcēs ir salīdzinoši jauna un neizpētīta nozare.

Šajā darbā, izmantojot bezkatalizatora fizikālo tvaiku iztvaicēšanu, tika sintezētas plānāras, neplānāras un ultraplānas bismuta (III) selenīda un bismuta (III) telurīda plānās kārtiņas. Tika izstrādāta jauna metode ultraplānu ($<15\text{ nm}$) plāno kārtiņu sintēzei.

Iegūtās nanostrukturētas plānās kārtiņas, kurām piemīt gan topoloģisko izolatoru, gan izteiktas termoelektriskās īpašības, tika raksturotas pēc to Zēbeka koeficientiem, elektriskās vadītspējas, lādiņnesēju kustīguma, lādiņnesēju koncentrācijas un jaudas faktora. Virsmas struktūra tika pētīta, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopu un atomspēku mikroskopu.

Papildus elektrisko un termoelektrisko īpašību raksturošanai, bismuta halkogenīdu plānajām kārtiņām tika noteikta elektrisko īpašību stabilitāte. Bismuta halkogenīdu elektriskās impedances atkarība no relatīvā mitruma tika noteikta gan inertā, gan ķīmiski aktīvā skābekļa atmosfērā.

Atslēgvārdi: topoloģiskie izolatori, termoelektriskie materiāli, bismuta selenīds, bismuta telurīds, Zēbeka koeficients, impedance, relatīvais mitrums.

ABSTRACT

In recent years a lot of different studies have been conducted in order to explore the fundamental properties of topological insulators (TIs). The bulk of a TI works as an insulator, its surface is conducting. Most topological insulators also exhibit excellent thermoelectric properties. However, the use of TI materials for practical device applications is still relatively undiscovered.

In this work catalyst free physical vapour deposition was used to synthesize planar, non-planar and ultrathin bismuth (III) telluride and bismuth (III) selenide thin films. A new method of synthesis was developed for the synthesis of ultrathin films.

The thin films, which are topological insulators with good thermoelectric properties are characterized in terms of their Seebeck coefficient, electrical conductance, mobility, and charge carrier density. The surface morphology is characterized using a scanning electron microscope and an atomic force microscope.

Additionally to characterizing the electric and thermoelectric properties of the thin films, their electrical stability is measured. The change in electrical impedance is measured with varied relative humidity in both inert and reactive atmospheres.

Key words: topological insulators, thermoelectric materials, bismuth selenide, bismuth telluride, Seebeck coefficient, impedance, relative humidity.

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	6
IEVADS	7
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1. 1 Topoloģiskie izolatori	8
1.1.1 2D topoloģiskie izolatori.....	8
1.1.2 3D topoloģiskie izolatori.....	10
1.2 Termoelektriskais efekts	11
1.2.1 Zēbeka efekts.....	13
1.2.2 Peltjē efekts	14
1.2.3 Tomsona efekts	14
1.3 Plānu kārtiņu raksturojums un iegūšanas metodes	14
1.3.1 Molekulārās plūsmas epitaksija	15
1.3.2 Ķīmisko tvaiku nogulsnešana	15
1.3.3 Fizikālo tvaiku nogulsnešana	16
1.4 Bismuta halkogenīdu īpašības	16
1.5 Bismuta halkogenīdu stabilitāte.....	17
1.6 Impedance	18
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	19
2.1 Bismuta halkogenīdu plānu kārtiņu sintēze	19
2.2 Pamatnes ietekme bismuta halkogenīdu plānu kārtiņu sintēzē.....	21
2.2.1 Vizla	21
2.2.2 Kvarca stikls.....	21
2.3 Paraugu raksturošana ar mikroskopijas metodēm	21
2.3.1 Skenējošais elektronu mikroskops (SEM)	21
2.3.2 Enerģijas dispersīvā rentgenstaru (EDX) spektroskopija.....	22
2.3.3 Atomspēku mikroskops (AFM)	23

2.4 Elektriskie mērījumi	24
2.5 Termoelektrisko īpašību mērījumi	25
2.6 Sistēma impedances stabilitātes noteikšanai atkarībā no relatīvā mitruma	26
2.6.1 Parauga sagatavošana	27
2.6.2 Relatīvā mitruma nodrošināšana	28
2.6.3 Relatīvā mitruma mērīšana kamerā	29
2.6.4 Impedances datu apstrāde	29
3. REZULTĀTI	31
3.1 Nanostrukturētu bismutu halkogenīdu plānu kārtiņu sintēžu metodiku izstrāde	31
3.1.1 Ultraplānas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas sintēze	31
3.1.2 Biezas planāras Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānās kārtiņas sintēze	32
3.1.3 Neplanāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas sintēze	32
3.2 Sintezēto bismuta halkogenīdu plāno kārtiņu raksturojums	33
3.2.1 Biezu planāru Bi_2Te_3 un Bi_2Se_3 plāno kārtiņu raksturojums	33
3.2.2 Neplanāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas raksturojums	34
3.2.3 Ultraplānas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas raksturojums	36
3.3 Elektriskās impedances stabilitātes noteikšana dažādās vidēs.	37
3.3.1 Biezu planāru Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plāno kārtiņu stabilitāte	38
3.3.2 Neplanāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas stabilitāte	40
3.3.3 Ultraplānas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas stabilitāte	42
SECINĀJUMI	46
PATEICĪBAS	47
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI	48
DALĪBA KONFERENCĒS	52
PIELIKUMS	53

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

TI – topoloģiskie izolatori

2D – divdimensionāls/a

3D – trīsdimensionāls/a

PVD – fizikālo tvaiku nogulsnešana

SEM - skenējošais elektronu mikroskops

AFM – atomspēku mikroskops

EDX – enerģijas dispersīvā rentgenstaru spektroskopija

RH – relatīvais mitrums

IEVADS

Pēdējā desmitgadē veikts liels skaits pētījumu, lai noteiktu topoloģisko izolatoru (TI) fundamentālās īpašības [1]. Topoloģiskie izolatori ir materiāli, kuru virsma ir elektriski vadoša, bet tā tilpums ir elektriski izolējošs [2]. Viens no iemesliem, kāpēc topoloģisko izolatoru izpēte ir aktuāla, ir jaunas iespējas termoelektrisku materiālu attīstībā, jo lielākajai daļai topoloģisko izolatoru ir novērotas arī izteiktas termoelektriskās īpašības [3]. Termoelektrisku materiālu spēja pārvērst siltuma enerģiju elektriskajā, neradot tādus videi kaitīgus un siltuma pārmaiņas izraisošus blakusproduktus kā metāns vai oglekļa dioksīds, varētu būt viens no videi draudzīgiem elektriskās enerģijas ģenerācijas veidiem, kas palīdzētu risināt šobrīd aktuālās enerģijas problēmas [4]. Tomēr, neskatoties uz pēdējo gadu straujo attīstību topoloģisko izolatoru izpētē, TI pielietojumi praktiskās ierīcēs ir salīdzinoši jauna un neizpētīta zinātnes nozare. TI pētījumi varētu palielināt šobrīd salīdzinoši zemo [4] termoelektrisko ģeneratoru efektivitāti [3].

Tādiem bismuta halkogenīdiem kā bismuta (III) telurīds (Bi_2Te_3) un bismuta (III) selenīds (Bi_2Se_3) piemīt gan topoloģisko izolatoru, gan termoelektrisku materiālu īpašība, kas izpaužas istabas temperatūrā [5], tāpēc tie ir perspektīvi izmantošanai industrijā un tiek plaši pētīti. Viens no veidiem, kā palielināt šo materiālu termoelektrisko efektivitāti, ir samazināt to izmēru kādā no dimensijām. Ja Bi_2Se_3 plāno kārtiņu biezumu samazinātu līdz 15 nm , to termoelektrisko efektivitāti varētu uzlabot pat par 8 reizēm, salīdzinot ar makromateriālu [5], [6].

Šī darba mērķis ir izstrādāt metodes, lai iegūtu planāras, neplanāras un ultraplānas nanostrukturētas Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānās kārtiņas, raksturot iegūtās plānās kārtiņas un noteikt to elektrisko stabilitāti dažādās vidēs.

Lai to sasniegtu, tika izvirzīti vairāki darba uzdevumi:

1. Izstrādāt sintēzes metodes planāru, neplanāru un ultraplānu (biezums $h < 15\text{ nm}$) nanostrukturētu Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plāno kārtiņu ieguvei;
2. Veikt plāno kārtiņu virsmas morfoloģijas raksturojumu, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) un atomspēku mikroskopu (AFM);
3. Raksturot plāno kārtiņu elektriskās un termoelektriskās īpašības, veicot Holla efekta mērījumus, nosakot Zēbeka koeficientu un aprēķinot jaudas faktoru;
4. Pētīt plāno kārtiņu elektrisko stabilitāti - noteikt relatīvā mitruma ietekmi uz plāno kārtiņu elektrisko impedanci gan inertā slāpekļa, gan ķīmiski aktīvā skābekļa vidē.

1. LITERATŪRAS APSKATS

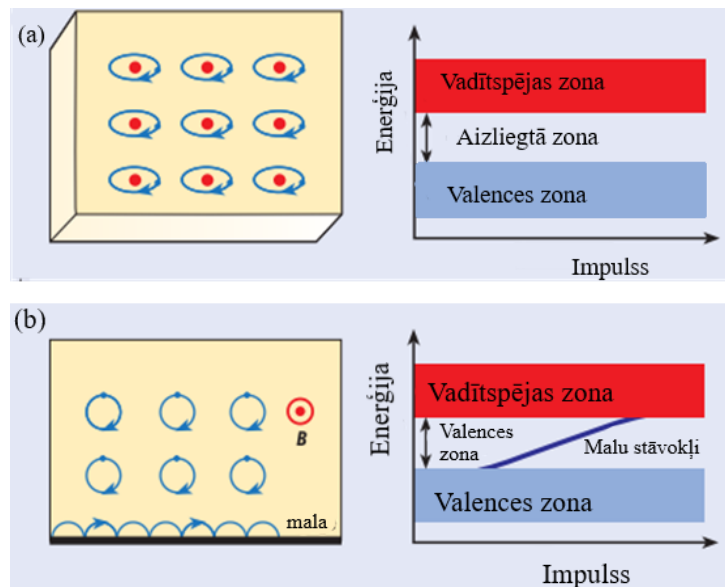
1.1 Topoloģiskie izolatori

Pēdējos 15 gados ir atklāta jauna elektrisko īpašību materiālu grupa – topoloģiskie izolatori. Topoloģiskie izolatori (TI) vispirms tika teorētiski paredzēti 2005. gadā [7] un tikai pēc tam pierādīti eksperimentāli 2007. gadā [8]. Topoloģiskie izolatori ir materiāli, kuri tilpumā ir elektriskie izolatori, bet to virsma (vai mala divdimensionālai (2D) sistēmai) ir elektriski vadoša. To varētu salīdzināt ar plastmasas vadu, kurš no ārpuses ir noklāts ar metālu, ar atšķirību, ka TI sastāv no viena un tā paša materiāla.

1.1.1 2D topoloģiskie izolatori

Tradicionāli elektriskais izolators ir materiāls, kurā Fermī enerģija atrodas starp valences zonas augstāko enerģijas robežu un vadāmības zonas zemāko enerģijas robežu. Elektrisko izolatoru raksturo plata aizliegtā zona, kas rodas no elektronu orbitāļu enerģiju kvantifikācijas [9] (skatīt attēlu 1.1(a)).

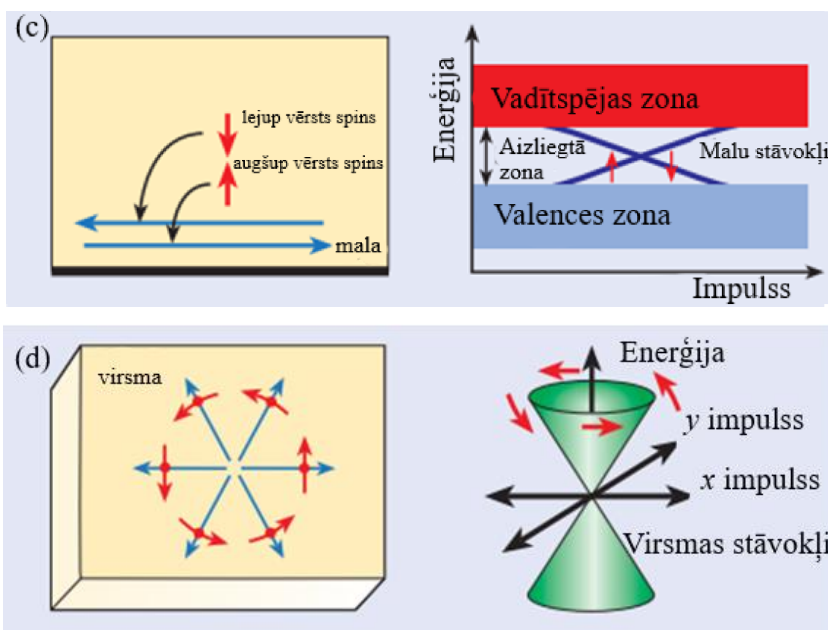
Lai paskaidrotu topoloģiskā izolatora darbības principus, izmanto analogiju ar kvantu Holla efektu. Divdimensionāla materiāla kvantu Holla stāvoklis iestājas, kad uz elektronu, kas atrodas uz robežvirsmas starp diviem pusvadītājiem, darbojas spēcīgs magnētiskais lauks. Šī lauka ietekmē uz elektroniem darbojas Lorenca spēks, kas izraisa to riņķveida kustību; elektroni kustas pa orbītām ar kvantificētu enerģiju, kas nozīmē, ka materiālam ir plata aizliegtā zona tāpat kā tradicionālā izolatorā. Bet uz sistēmas virsmas elektroni nevar veidot riņķveida kustību, tie “pārlec” orbītas, kas nozīmē, ka tiem nav kvantificējamās enerģijas, un līdz ar to aizliegtās zonas. Tātad elektroni uz sistēmas virsmas var vadīt elektrību (skatīt attēlu 1.1(b)). Kvantu Holla efekta gadījumā elektroni uz virsmas netiek izkliedēti tāpēc, ka tie nevar kustēties vairāk nekā vienā virzienā, izkliedes gadījumā elektroni maina virzienu, kas šajā gadījumā nav iespējams. Tas nozīmē, ka pat tad, ja uz materiāla virsmas ir defekti, elektroni netiek izkliedēti, un to enerģija netiek zaudēta (nepāriet siltumā) [2].



1.1. att. (a) Izolatoriem raksturīgā platā aizliegtā zona starp valences un vadībspējas zonām, tā izriet no atomu orbitāļu enerģijas kvantifikācijas (b) Kvantu Holla efekts, elektronu cirkulārā kustība magnētiskā lauka ietekmē uz malas tiek pārtraukta, izraisot elektronu “pārleķšanu” [10]

Atšķirībā no kvantu Holla stāvokļa, kas novērojams tikai stipra magnētiskā lauka klātbūtnē un pie ļoti zemām temperatūrām, topoloģiskajiem izolatoriem nav nepieciešams magnētiskais lauks, un tiem ir novērots kvantu Holla stāvoklim līdzīgas īpašības istabas temperatūrā. Mijiedarbība starp elektrona leņķisko momentu (spinu) un elektronu orbitālo kustību telpā nodrošina līdzīgu elektronu kustību uz virsmas kā magnētiskais lauks kvantu Holla stāvokļa gadījumā. Uz virsmas var pārklāties vadāmības un valences zonas. Ja šī pārklāšanās notiek pāra skaitu reizi, tad materiālam ir tradicionāla izolatora īpašības, jo tas topoloģiski vienāds ar tradicionālu izolatoru, bet, ja – nepāra, tad tam piemīt topoloģiskā izolatora īpašības [11]. Topoloģiskajā izolatorā (tāpat kā tradicionālajā) ir plata aizliegtā zona starp vadāmības un valences zonu tā tilpumā. Turpretī uz topoloģiskā izolatora virsmas šīs zonas pārklājas; elektroni ar augšup vērstu spinu pārvietojas vienā virzienā, kamēr elektroni ar lejupvērstu spinu pārvietojas pretējā virzienā [10]. Kvantu Holla efekta gadījumā visi elektroni pārvietojas vienā virzienā. Arī topoloģiskajos izolatoros kustība uz virsmas ir līdzīga, tikai notiek divos virzienos (2D gadījumā). Tā kā elektroni var kustēties divos virzienos tad to aizsardzībā no izkliedes svarīga loma ir laika apvērtes simetrijai, tā “pārslēdz” kustības virzienu un spina vērsumu, tādā veidā samainot divus pretējos kustības virzienus [9] (skatīt attēlu 1.2(c)). Tātad, līdzīgi kā Holla efekta gadījumā, elektroni netiek izkliedēti, ja uz virsmas ir

defekti. Atomiem ar augstu atoma skaitli, piemēram, dzīvsudrabam un bismutam ir augsta spina – orbītas mijiedarbība, jo elektroni šajos atomos pārvietojas ar ātrumu, kas tuvs gaismas ātrumam, tas nozīmē, ka uz elektroniem, kas pārvietojas materiālos ar augstu atomu skaitli darbojas lielāks spēks (tas atkarīgs no impulsa un spina). Populāras divdimensionālas topoloģisko izolatoru sistēmas ir $CdTe$, $HgTe$, $CdTe$ kvantu akas [12].



1.2 att. (c) Kvantu Holla stāvokļi vai uz 2D topoloģiskā izolatora malas notiek leļup un augšup vērstu elektronu kustības pretējos virzienos (d) Kustība uz 3D topoloģiskā izolatora var notikt visos virzienos gar tā virsmu. Energijas atkarības no impulsa 2D attēlojumā var redzēt Diraka konusu [10]

1.1.2 3D topoloģiskie izolatori

Trīsdimensionāliem (3D) topoloģiskajiem izolatoriem virsmas stāvokļus nevar vienkāršā veidā aprakstīt, izmantojot no spina atkarīgu magnētisko lauku, bet to virsmas stāvokļi ir ļoti līdzīgi 2D topoloģiskā izolatora malas stāvoklim. Uz 3D topoloģiskā izolatora virsmas elektroni var kustēties jebkurā virzienā gar virsmu, bet elektrona kustībai vienā virzienā ir noteikts elektrona spina un otrādi – noteiktam elektrona spinam atbilst kustība tikai vienā virzienā. 2D Zonu struktūrā ir lineāra enerģijas dispersija – Diraka konuss [12], [8] (skatīt attēlu 1.2.(d))

Pie 3D TI pieder bismuta halkogenīdu nanostrukturās, piemēram, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , citi bismuta savienojumi, piemēram, Bi_2Te_2Se , Bi_2Te_2S , un bismutu nesaturoši savienojumi, piemēram, Sb_2Te_3 , kuros ir spēcīgs spina-orbītas mijiedarbības radītais efekts [8]. Kā iepriekš

minēts, to virsma satur spin-polarizētus elektronus, virsmas enerģiju stāvokļu sadalījums veido Diraka konusus, un laika apvērse simetrija nosaka, ka elektroni uz virsmas netiek izkliedēti [2], [13].

Gan plānu kārtiņu [14], gan atsevišķu kristālu [15] topoloģisko izolatoru īpašību izpētē izmanto leņķisko fotoemisijas spektroskopiju (Angle resolved photoemission spectroscopy - ARPES). Ar tā palīdzību var iegūt materiāla elektronisko stāvokļu attēlojumu eksperimentāli. Ir pierādīta Diraka konusa esamība virsmas stāvokļiem [14], izmantojot ARPES.

1.2 Termoelektriskais efekts

Termoelektriskais efekts nodrošina materiāla spēju pārvērst siltumu elektriskā enerģijā un pretēji. Līdzsvara stāvoklī elektriskā lādiņa plūsma un termiskā (siltuma) enerģija nodrošina elektrisko potenciālu starpību starp zemākā un augstākā temperatūrā esošajiem attiecīgā materiāla objekta galiem. Citiem vārdiem, temperatūras gradients materiālā ierosina izmaiņas Fermi sadalījuma funkcijā $f(\mathbf{k})$, kas apraksta elektronu sadalījumu atļautajās enerģijas zonās atšķirīgiem viļņa vektoriem \mathbf{k} . Materiāla karstajā galā lielāks skaits lādiņnesēju tiek ierosināti virs Fermi enerģijas, bet aukstajā materiāla daļā lādiņnesēju skaits ar enerģiju lielāku par Fermi enerģiju samazinās. Temperatūras gradienta ierosinātās izmaiņas Fermi sadalījuma funkcijā rada elektrisko lādiņnesēju plūsmu materiālā, tas savukārt nodrošina elektriskā potenciāla starpību uz materiāla objekta galiem. [16]

Materiālu, kuros novērojams termoelektriskais efekts, spēja pārvērst siltuma enerģiju elektriskajā, neradot tādus videi kaitīgus un siltuma pārmaiņas izraisošus [17] blakusproduktus kā metāns vai oglekļa dioksīds, varētu būt viens no videi draudzīgiem elektriskās enerģijas ieguves veidiem, kas palīdzētu risināt šobrīd aktuālās enerģijas ieguves problēmas [4]. Šādus materiālus varētu izmantot arī, lai pārvērstu nelietderīgo siltuma enerģiju, kas rodas dažādās elektroierīcēs (vidēji 60% elektriskās enerģijas tiek pārvērsta siltumā [18]), piemēram, datoros, izmantojamā elektriskajā enerģijā, ko varētu lietot tajās pašās elektroierīcēs. Termoelektriskie materiāli jau tiek izmantoti satelītos un transportlīdzekļos, kuri tiek sūtīti ārpus Zemes atmosfēras, tiem nav kustīgu detaļu, kas varētu tikt sabojātas palaišanas procesā, un tie turpinās ražot elektrisko enerģiju, kamēr būs pieejams siltuma avots [19]. Tomēr to zemā efektivitāte enerģijas pārvēršanā padara tos nekonkurētspējīgus ar citiem pieejamiem risinājumiem, šobrīd termoelektrisko materiālu ģeneratoru efektivitāte ir aptuveni 25% no tradicionāla Karno siltumdzinēja [4].

Lai raksturotu termoelektrisko efektivitāti, tiek izmantots efektivitātei proporcionāls [4] bezdimensionāls raksturlielums ZT , kuru definē sekojoši:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{P}{\kappa} T \quad (1.1)$$

Vienādojumā (1.1) α ir Zēbeka koeficients, σ ir elektriskā vadāmība, κ – termiskā vadāmība (tā sevī ietver elektronu un fononu termisko vadāmību $\kappa = \kappa_e + \kappa_f$), T – absolūtā temperatūra, $P = \alpha^2 \sigma$ ir jaudas faktors, kas attiecīgi definēts kā Zēbeka koeficienta otrās pakāpes reizinājums ar elektrisko vadītspēju. Lai uzlaboto termoelektrisko efektivitāti, kuru vērtējam pēc koeficienta ZT , ir svarīgs augsts Zēbeka koeficients un elektriskā vadītspēja, bet zema termiskā vadītspēja.

Pēc Franca-Wīdemana likuma

$$\kappa = \kappa_f + \kappa_e = \kappa_f + L\sigma T \quad (1.2)$$

(kur L – Lorenca skaitlis un T – temperatūra) elektronu termiskā vadāmībā κ_e ir proporcionāla elektriskajai vadāmībai σ . Tas nozīmē, ka gan samazināt materiāla termisko vadītspēju κ , gan palielināt materiāla elektrisko vadītspēju σ ir sarežģīts uzdevums.

Turklāt Pisarenko sakarība [20] un īpatnējās vadītspējas formula

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.3)$$

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2 T}{m^*} \quad (1.4)$$

(kur k_B ir Boltcmana konstante, m^* ir efektīvās masas stāvokļu blīvums, h - Planka konstante, n – lādiņnesēju koncentrācija, e – elektrona lādiņš, μ – lādiņnesēju kustīgums) ierobežo vienlaicīgu Zēbeka koeficienta un elektriskās vadāmības palielināšanu [18]. Izmantojot sakarības (1.2), (1.3) un (1.4), mēs varam pārveidot vienādojumu (1.1) sekojoši

$$ZT = \frac{\frac{\alpha^2}{L}}{1 + \frac{\kappa_f}{\kappa_e}} \quad (1.5)$$

Redzams, ka, lai iegūtu iespējami augstāku ZT , ir svarīgi samazināt fononu termisko vadītspēju κ_f un palielināt elektronu termisko vadītspēju κ_e , jo tā ir proporcionāla elektriskajai vadītspējai. Materiāliem, kuriem $\frac{\kappa_f}{\kappa_e} \ll 1$, galvenais termoelektrisko efektivitāti noteicošais vienādojuma loceklis ir Zēbeka koeficients α .

Lai, neskatoties uz parametru savstarpējo atkarību, tomēr palielinātu termoelektrisko efektivitāti, tiek izmantotas dažādas tehnikas. Viena no tām ir legēt noteikta vairākuma

lādiņnesēja tipa (p vai n) materiālus, lai palielinātu lādiņnesēju koncentrāciju. Ja ir tikai viena veida lādiņnesējs (caurumi vai elektroni), tad Zēbeka koeficients noteiktā temperatūrā samazinās un elektriskā vadāmība pieaug [21]. Materiāls ar ļoti labām termoelektriskām īpašībām ir bismuta telurīds, kas var būt gan p, gan n tipa pusvadītājs [21]. Tā kā telurīds ir rets un dārgs materiāls [22], tad tiek pētīts bismuta telurīdam pēc kristāliskās struktūras līdzīgais [8] bismuta selenīds, tas ir n tipa materiāls, to leģē, lai mainītu tā tipu uz p, jo caurumu efektīvā masa ir lielāka nekā elektronu, kas uzlabotu bismuta selenīda Zēbeka koeficientu [16]. Ir svarīgi pētīt iespējamās leģētā materiāla koncentrācijas un tām atbilstošās elektriskās vadāmības un Zēbeka koeficienta vērtības, lai sasniegtu iespējami lielāku jaudas faktoru un termoelektrisko efektivitāti. Vēl viens veids, kā uzlabot termoelektrisko efektivitāti ir samazināt kādu no objekta dimensijām [16]. Samazinot nanostrukturētu plānu kārtiņu biezumu līdz 15 nm, noteiktiem materiāliem parādās izteiktas topoloģisko izolatoru īpašības, kas uz virsmas notiekošu orbitāļu hibridizācijas dēļ, palielina vadītspēju un tāpēc arī termoelektrisko efektivitāti raksturojošo ZT pat 8 reizes [5],[6]. Nanostrukturēti materiāli var samazināt termisko vadītspēju lielās fononu izkliedes dēļ uz struktūras malām [23], un, kā zināms, nanostrukturām ir lielāka virsmas laukuma/tilpuma attiecība, kas nodrošina lielāku virsmu, uz kuras notiek fononu izkliede.

Termoelektrisko efektu sīkāk iedala Zēbeka, Peltjē un Tomsona efektā.

1.2.1 Zēbeka efekts

Zēbeka efekts ir termiskās (siltuma) enerģija pārvēršanās elektriskajā enerģijā. Temperatūras gradienta ietekmē materiāla iekšienē notiek termiskā difūzija, kas rada daļiņu kustību. Temperatūras gradienta $\frac{dT}{dx}$, kur T – temperatūra un x – objekta koordināte, ietekmē uz daļiņām darbojas termiskais spēks $F = -S_{tr} \frac{dT}{dx}$ (kur S_{tr} – daļiņu transporta entropija). [Innovative thermol. grāmata] Materiālos, kas ir elektriskie vadītāji, notiek pretēju lādiņu uzkrāšanās vadītāja galos. Tas rada elektrisko lauku E_x . Līdzsvara stāvoklī šo temperatūras gradienta ietekmē darbojošos spēku kompensē elektrostatiskais spēks F_e . [16]

$$F = F_e \leftrightarrow -S_{tr} \frac{dT}{dx} = qE_x = -q \frac{dV}{dx} \quad (1.6)$$

(kur T – temperatūra, x – koordināte, E_x - elektriskais lauks, S_{tr} -daļiņu transporta entropija, V – spriegums, q - lādiņš). Pēc vienādojuma (1.7) definē termoelektrisko jaudu jeb Zēbeka koeficientu.

$$\alpha := -\frac{dV}{dT} \quad (1.7)$$

Negatīvs Zēbeka koeficients norāda, ka materiāls ir n tipa (vairākuma lādiņnesēji ir elektroni), bet pozitīvs, ka materiāls ir p tipa (vairākuma lādiņnesēji ir caurumi) [24].

1.2.2 Peltjē efekts

Peltjē efekts ir elektriskās enerģijas pārvēršana termiskajā enerģijā, tas novērojams, ja elektriskā strāva materiālā pārnēs arī termisko enerģiju [25]. Peltjē koeficients π tiek definēts [16] kā attiecība starp strāvas blīvumu U_x , kas pārnēs termisko enerģiju, un kopējo elektriskās strāvas blīvumu J_x :

$$\pi := \frac{U_x}{J_x} \quad (1.8)$$

1.2.3 Tomsona efekts

Ja elektriski vadošā materiālā Zēbeka koeficients nav konstants, bet veido Zēbeka koeficienta gradientu materiālā $\frac{d\alpha}{dx}$ (α – Zēbeka koeficients, x - koordināte), un, ja materiālā tajā pašā virzienā plūstoša strāva rada Peltjē efektu, tad vienlaicīgu šo fizikālo parādību kopumu sauc par Tomsona efektu. Šo mijiedarbību apraksta ar sakarību

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{J_x^2}{\sigma} + \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) - \mu J_x \frac{dT}{dx} \quad (1.9)$$

Tajā σ un κ ir attiecīgi elektriskā un termiskā vadītspēja, J_x – kopējais elektriskās strāvas blīvums, x – koordināta, Q – termiskā enerģija un μ – Tomsona koeficients. [16]

Zēbeka koeficientu α , Peltjē koeficientu π un Tomsona koeficientu μ saista sakarības (1.10) un (1.11). [16]

$$\pi = T\alpha \quad (1.10)$$

$$\mu = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.11)$$

1.3 Plānu kārtiņu raksturojums un iegūšanas metodes

Plāna kārtiņa tiek definēta kā kārtiņa ar biezumu robežās no 1 Å līdz 10 μ [26]. Ja kārtiņas biezums ir mērāms nanometru skalā, tad to sauc par divdemsionālu (2D) nanostruktūru. Plānām kārtiņām, īpaši 2D nanostruktūrām, virsmas laukuma/tilpuma attiecība ir lielāka nekā

makromateriāliem (materiāliem ar izmēriem visās dimensijās lielākiem par $1\ \mu m$). Lielāka materiāla virsmas laukuma/tilpuma attiecība, kā minētas nodaļā 1.2, uzlabo termoelektrisko efektivitāti.

Lielāku virsmas laukuma/tilpuma attiecību var arī izmantot ierīcēs, kurās ir svarīga apkārtējās vides mijiedarbība ar virsmu, piemēram, mitruma vai gāzu sensoros. Ir vairāki veidi, kā iegūt plānas kārtiņas. Lai iegūtu plānās kārtiņas, kuru biezums ir mazāks par $100\ nm$, parasti izmanto molekulārās plūsmas epitaksiju [26] vai ķīmisko vai fizikālo tvaiku nogulsnešanu [27].

1.3.1 Molekulārās plūsmas epitaksija

Lai izveidotu plāno kārtiņu, izmantojot molekulārās strūklas epitaksiju, atsevišķās, noslēgtās kamerās (tos sauc par Knudsenas šūnām) tiek karsēti izvēlēto ķīmisko elementu kristāli/pulveri, kamēr tie lēnām sāk iztvaikot, tad tie kondensējas un saliktu vielu gadījumā var reaģēt uz ārpus karsēšanas kameras novietotās plātnes (*wafēr* – *ang. val.*). Gan Knudsenas šūnas, gan plātne atrodas noslēgtā kamerā ar augstu vai ultraaugstu vakuumu ($10^{-8} - 10^{-12}\ Torr$). Molekulārās strūklas epitaksijai raksturīga ļoti lēna slāņa augšana (aptuveni $15\ nm/min$), kas nodrošina pārklājuma epitaksiālu (viens slānis aug virs otra, no grieķu val. *epi* – virs, *taxis* - izkārtojums) augšanu. Augstais sistēmas vakuums un lēnā augšana ļauj iegūt pārklājumus bez virsmas nevienmērīguma un piemaisījuma defektiem. Tā kā šai sistēmai vajadzīgs ļoti augsts vakuums un Knudsenas šūnu atvēršanai, kad tajā ievietotais elements sāk iztvaikot. Parasti izmanto datorizētus procesus un sensorus, molekulārā strūklas epitaksija ir ļoti dārga un, lēnās augšanas ātruma dēļ, laikietilpīga plāno kārtiņu iegūšanas metode. [28],[26]

1.3.2 Ķīmisko tvaiku nogulsnešana

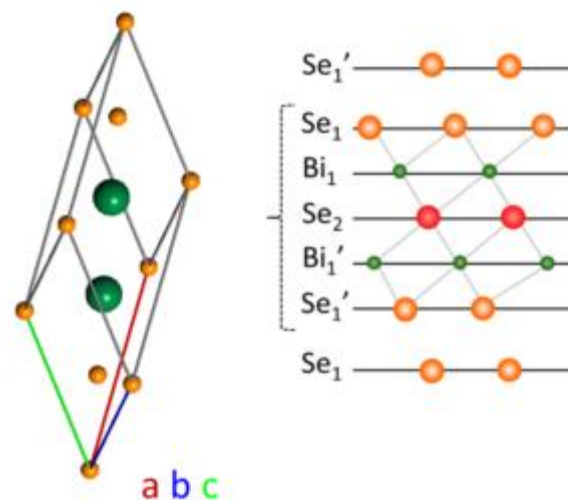
Ķīmisko tvaiku nogulsnešanai kā izejvielas izmanto gāzes. Tās siltuma, gaismas vai plazmas aktivētā vidē difūzijas rezultātā sajaucas un var reaģēt viena ar otru un ar pamatni. Kad ķīmiskā reakcija notikusi, tad ķīmisko tvaiku nogulsnešanās procesam izmantotā kamera tiek attīrīta ar inertiem gāzi. Ķīmisko tvaiku nogulsnešana parasti notiek augstās temperatūrās ($300 - 1200^\circ C$). Daudzas no ķīmisko tvaiku nogulsnešanā izmantojamajām gāzēm ir kodīgas, cilvēkiem indīgas, viegli uzliesmojošas un citādi bīstamas. Tās rada arī piemaisījuma defektus iegūtajās plānajās kārtiņās, turklāt lielākā daļa sintēzē izmantotās gāzes nenogulsnejas uz pamatnes, kas nozīmē, ka izejvielas netiek efektīvi izmantotas, un ķīmisko tvaiku nogulsnešanās metode ir salīdzinoši dārga [28],[29].

1.3.3 Fizikālo tvaiku nogulsnešana

Fizikālo tvaiku nogulsnešanā kā izejvielas izmanto saliktas vai vienkāršas cietas vielas, paaugstinātas temperatūras un samazināta spiediena vai plazmas ietekmē tās iztvaiko un kondensējas uz zemākā temperatūrā novietotās pamatnes, tādā veidā iegūstot plānu kārtiņu. Lai iegūtu plāno kārtiņu bez piemaisījumiem, parasti izmanto vidēju vakuumu ($1\text{ mTorr} - 25\text{ Torr}$). Šajā metodē svarīgs parametrs ir izmantotās pamatnes virsmas vienmērīgs biezums, jo raupja virsma apgrūtina vienmērīga biezuma plāno kārtiņu bez virsmas defektiem iegūšanu. Salīdzinot ar molekulāro strūklu epitaksiju un ķīmisko tvaiku nogulsnešanos, šī metode ir daudz lētāka, tomēr, tāpat kā ķīmisko tvaiku nogulsnešanā, ir grūti kontrolēt kārtiņas biezumu. Biezuma kontrolēšanai reizēm izmanto kvarca rezonatoru un kameru, kurā var atdalīt izejvielas un pamatni ar aizvaru. [28].

1.4 Bismuta halkogenīdu īpašības

Bismuta un VI grupas savienojumi ir pusvadītāju materiāli ar šauru aizliegtu zonu. To aizliegtā zona samazinās, palielinoties atoma skaitlim; bismuta sulfidam (Bi_2S) tā ir 1.2 eV , bismuta selenīdam (Bi_2Se_3) - 0.3 eV [11] un bismuta telurīdam (Bi_2Te_3) - 0.15 eV [1]. Bismuta (III) selenīda un telurīda kristāli pieder pie $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$ punktveida grupas (skatīt attēlu 1.3). To elementāršūna ir romboedriskā, sastāv no 5 atomiem. [8] Trigonālās ass virzienā veidojas piecslāņu joslas ($Se_1 - Bi_1 - Se_2 - Bi_1' - Se_1'$), tās ir savstarpēji saistītas ar Van der Vālsa spēkiem. Katra josla sastāv no 5 atomiem – 2 selēna atomiem (1.3 attēlā atzīmētiem ar Se_1 un Se_1'), 2 bismuta atomiem (1.3 attēlā apzīmētiem ar Bi_1 un Bi_1') un 1 selēna atoma (apzīmēta ar Se_2). Vienas piecslāņu joslas platumus ir aptuveni 1 nm [30]. Saite starp atomiem šajā piecslāņu joslā ir daudz stiprāka nekā saite starp šādām joslām, kuras ir saistītas kopā ar Van der Vālsa saitēm. Analogiskas piecslāņu joslas ir arī bismuta (III) telurīdam. [8] Bismuta telurīdu un selenīdu līdzīgi kā grafēnu salīdzinoši vājo saišu starp piecslāņu joslām dēļ ir iespējams atslāņot un iegūt dažus angstromu līdz dažus desmitus nanometrus plānas kārtiņas[31].



1.3 att. Bi_2Se_3 kristāliskā struktūra (elementāršūna un sānskats piecslāņu joslai) [30]

Kā minēts 1.1.2 nodaļā, tādi bismuta halkogenīdi kā bismuta selenīds un bismuta telurīds pieder pie 3D topoloģiskajiem izolatoriem [9],[8]. Bismuta selenīda un telurīda spēcīgā spina-orbitu mijiedarbība nodrošina lielu aizliegtās zonas platumu. Bismuta selenīda makromateriālam ir augstākais zināmais topoloģiskajam izolatoram piemītošais aizliegtās zonas platumus [11]. Aizliegtās zonas salīdzinoši ar citiem topoloģiskajiem izolatoriem lielais platumus nozīmē, ka topoloģiskā izolatora īpašības novērojamas arī istabas temperatūrā, tas ir svarīgi, ja patur prātā to potenciālo pielietojumu elektriskās ierīcēs. Tas padara to izpēti daudz vienkāršāku un pieejamāku. Turklāt gan bismuta selenīdam, gan telurīdam piemīt vienkāršākā iespējamā virsmas stāvokļu struktūra – Diraka konuss. [8]

Salīdzinoši ar citiem pusvadītājiem šaurā aizliegtā zona un augstā lādiņnesēju koncentrācija ir vislabāk piemērota, lai iegūtu augstu termoelektrisko efektivitāti [32]. Bismuta telurīds un bismuta selenīds ir visplašāk izmantotie termoelektriskie materiāli [33]. Tipiski šo materiālu ZT vērtības ir no 0.8 līdz 1.1 [33]. Bismuta telurīda termoelektriskā efektivitāte ir augstāka nekā bismuta selenīda [21], un tas jau tiek izmantots dažādās industriālās iekārtās [22], tomēr tas ir rets un dārgs materiāls [22], tāpēc pēdējos 10 gadus tiek aktīvi pētīta bismuta selenīda termoelektrisko īpašību uzlabošana, to leģējot un mēģinot mainīt Bi_2Se_3 no n-tipa uz p-tipa pusvadītāju [34], [16].

1.5 Bismuta halkogenīdu stabilitāte

Pēdējos gados ir attīstījušās tehnoloģijas un tikušas papildinātas zināšanas par to, kā iegūt noteiktas topoloģijas nanostruktūras. Zinot, ka pieprasījums pēc dažādu ierīču sastāvdaļu izmēra samazināšanās arvien aug un turpinās augt eksponenciāli (pēc Mūra likuma [35]), tad

nanostuktūrām ir daudz potenciālu pielietojumu. Tos jau izmanto tranzistoros [36]. Cits nanostruktūru potenciāls pielietojumiem ir jaunu sensoru izveidošanā.

Bismuta halkogenīdu potenciāls pielietojums stabilitāte un to pielietojums sensoros ir vēl salīdzinoši jauna un neizpētīta zinātnes joma. Zinātnieku grupa Ksiamenas universitātē Ķīnā ir pētījusi Bi_2Te_3 plānu kārtiņu, kas sintezētas ar ķīmisko (*solvothermal* – *ang. val.*) metodi, vadītspējas izmaiņu pie atšķirīgām spiediena vērtībām un impedances izmaiņu pie atšķirīgām relatīvā mitruma vērtībām. Ir iegūts, ka vadāmība konkrētajam bismuta telurīda paraugam mainījās no 5.7 pS līdz 10.2 pS, gaisa spiedienam pieaugot no 10 Pa līdz 10 kPa. Slāpekļa vidē, mainot spiedienu tajā pašā intervālā, ir iegūts, ka vadītspēja mainījās no 0.67 pS līdz 10.2 pS. Iegūts, ka impedance mainās no 100 kΩ līdz 3 kΩ, relatīvo mitrumu mainot no 11% līdz 98% [37]. Ir pētīta arī bismuta sulfīda (Bi_2S) nanovadu stabilitāte un iegūts, ka argona atmosfērā to pretestība mainās par 50%, mainot relatīvo mitrumu no 10 līdz 85%. Iegūtā pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā mitruma ir aprakstīta ar kvadrātisku funkciju, kurai minimums ir pie 30% relatīvā mitruma [38], [39]. Pēc darba autorei pieejamās informācijas, līdzīgi pētījumi par Bi_2Se_3 plānām kārtiņām vai citām Bi_2Se_3 nanostruktūrām nav publicēti.

1.6 Impedance

Impedance ir elektriskās ķēdes spēja pretoties elektriskās strāvas plūsmai. Atšķirībā no pretestības, impedances vērtība ir atkarīga no maiņsprieguma frekvences, un strāvas un sprieguma signāli var nebūt vienā fāzē [40].

Elektrisko impedanci parasti nosaka, nodrošinot uz parauga konstantu maiņspriegumu, un mērot strāvas stiprumu. Sprieguma izteiksme pēc laika ir sinusoīda $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ (V_0 – amplitūda, ω – leņķiskā frekvence, t - laiks). Nomērītā strāvas izteiksme pēc laika ir aprakstāma ar $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$, strāva ir fāzē nobīdīta par ϕ , un tai ir cita amplitūda - I_0 . [41]

Impedanci aprēķina kā sprieguma un strāvas stipruma dalījumu.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (1.12)$$

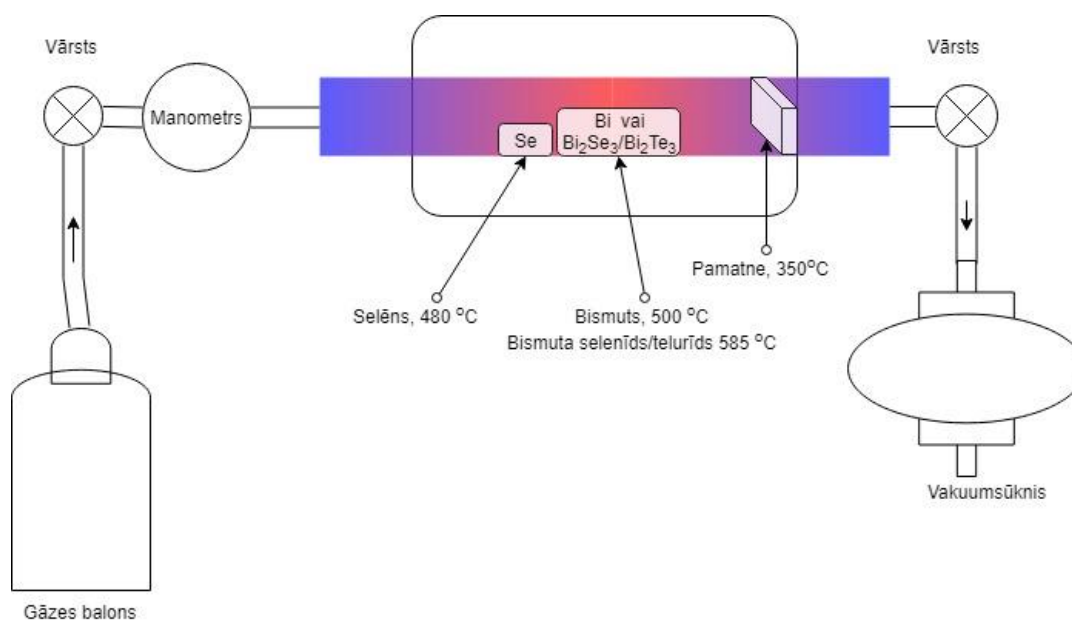
Izmantojot Eilera formulu ($e^{j\phi} = \cos \phi + j \sin \phi$) impedanci iespējams izteikti kā kompleksu funkciju no Z_0 un fāzes nobīdes ϕ .

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{e^{j\omega t}}{e^{j\omega t - \phi}} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (1.13)$$

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1 Bismuta halkogenīdu plānu kārtiņu sintēze

Tā kā fizikālo tvaiku nogulsnešanās metode ir lētāka, un ar lielāku plāno kārtiņu augšanas ātrumu, tāpēc piemērotāka industriālai izmantošanai nekā citas nanostrukturētu plāno kārtiņu iegūšanas metodes, tad šajā darbā plāno kārtiņu sintēzei tika izmantota fizikālo tvaiku nogulsnešana. Lai plānās kārtiņas būtu ķīmiski tīrākas un bez defektiem, tad sintēzes procesā neizmanto katalizatoru. Darbā plāno kārtiņu sintēzē tika izmantota “MTI Corp” krāsns “GSL-1100X-LD” (maksimālā temperatūra 1200°C). Sintēze notiek kvarca caurulē. Lai tajā noteiktu vakuuma kvalitāti, sistēmai tiek pievienots manometrs. Krāsns savienota ar slāpekļa gāzes balonu un otrā pusē ar vakuumsūkni gāzu plūsmu un nepieciešamā vakuuma nodrošināšanai (skatīt 2.1. attēlu).



2.1. att. Plānu kārtiņu, izmantojot bezkatalizatora PVD, sintēzes iekārtas shēma

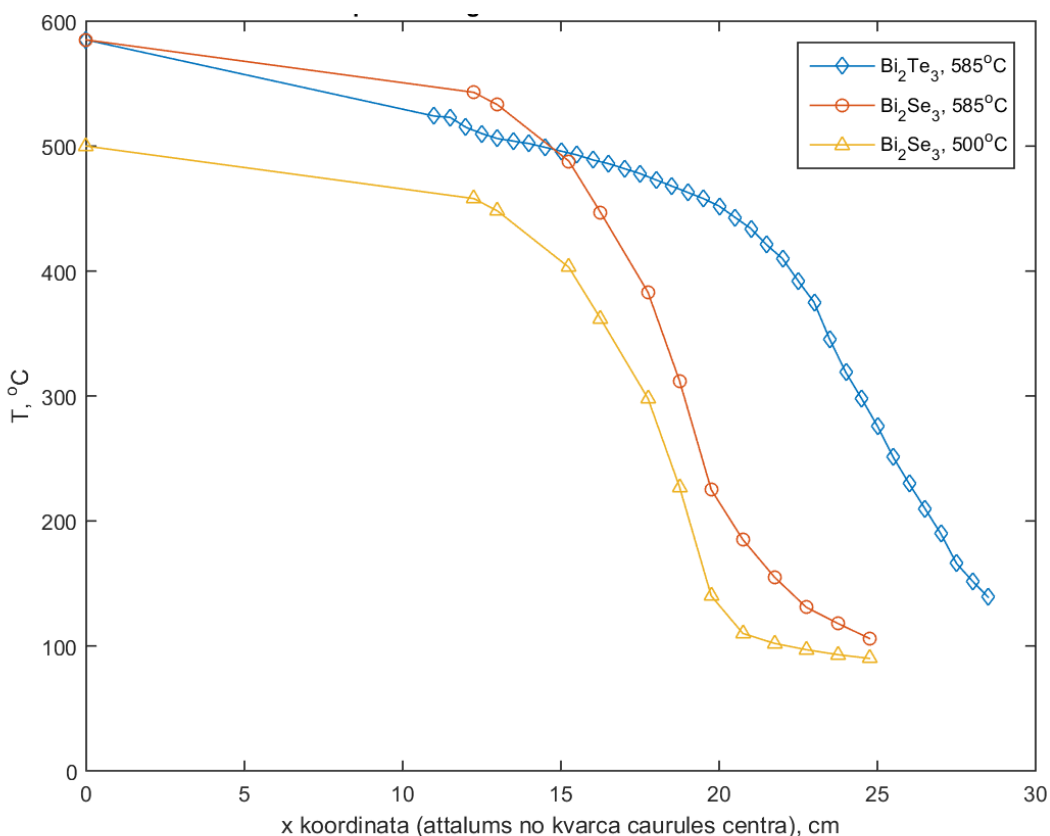
Sintēzēm tika izmantotas *Sigma Aldrich* izejvielas ar tīrību 99.99% (selēna un telūra pulveris, bismuta, bismuta (III) selenīda un bismuta (III) telurīda kristāli). Pamatnēm tika izmantota *Agar Scientific* dabiskā vizla un kvarca stikls. Pirms ievietošanas krāsnī izejvielas nosver, izmantojot analītiskos svarus *XR 205SM-DR* (maksimālais apjoms 200g, precizitāte 0.01 mg).

Pirms sintēzes procesa uzsākšanas kvarca caurule ar tajā ievietotām izejvielām un pamatni tiek rūpīgi noslēgta ar silikona gumijas blīvēm un nerūsējošā tērauda ventiļiem, lai tajā nepaaugstinātos spiediens. Veicot sintēzi, kvarca caurulē ir jānodrošina vidējs vakuums no

80 *mTorr* līdz 300 *mTorr* (precīzāki parametri atkarīgi no izvēlētajā sintēzes metodes). Pēc caurules vakuuma izolācijas pārbaudes un pirms sintēzes procesa uzsākšanas, caurule tiek 3 minūtes ventilēta ar slāpekli 100 *Torr* spiedienā, lai izvairītos no atmosfērā esošā skābekļa.

Nanostrukturētu plānu kārtiņu iegūšanai tika modificēta avotā [42] aprakstītā divpakāpju bezkatalizatora PVD metode Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 nanovadu un nanolentu sintēzei. Parametru (izejvielu tips un izvietojums, procesa laiki un temperatūras, procesa spiediens) modifikācijas un attīstītās sintēzes metodes aprakstītas rezultātu sadaļā (nodaļās 3.1, 3.2 un 3.3).

Tā kā sintēzes process atkarīgs no pamatnes un izejvielu temperatūras, tad tika noteikts temperatūras gradients kvarca caurulē. Tas palīdzēja labāk noteikt, kur kvarca caurulē ievietot pamatni, lai tā būtu vēlamajā temperatūrā, kura var iegūt plānu kārtiņu ar vēlamo ($Bi:Se = Bi:Te = 2:3$) stehiometriju (temperatūras gradientu skatīt 2.2. attēlā).



2.2. att. Temperatūras sadalījums kvarca caurulē dažādiem sintēzes procesiem.

2.2 Pamatnes ietekme bismuta halkogenīdu plānu kārtiņu sintēzē

Ir novērots, ka pamatnes izvēle būtiski ietekmē bismuta halkogenīdu kristālu augšanas procesus [43], [44]. Šajā darbā planāru un neplanāru plāno kārtiņu sintēzē ir izmantotas vizlas un kvarca stikla pamatnes.

2.2.1 Vizla

Vizla ir kristālisks silikātu materiāls ar monoklīnu kristālisko struktūru. Vizlas pamatnes ir atomāri gludas, ķīmiski inertas, termiski stabilas, lokanas un ar dielektriskām īpašībām. Vizlas ir piemērota pamatne termoelektrisku pārklājumu sintēzei un tos raksturojošiem mērījumiem. Vizlai ar bismuta selenīdu un bismuta telurīdu ir laba kristāliskā saderība, kas rada labvēlīgus apstākļus Van der Vālsa epitaksiālai bismuta selenīda un telurīda augšanai [45]. Van der Vālsa eptiaksiālā augšana dod iespēju iegūt planārus pārklājumus, tāpēc vizla ir uzskatīta par piemērotu pamatni, lai iegūtu ultraplānus Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 pārklājumus. Par plāno kārtiņu pamatni tiek izmantota gan mākslīgā $[KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2]$, gan dabīgā vizla. Šajā darbā bismuta halkogenīdu plānās kārtiņas tika sintezētas uz lētākās un tāpēc perspektīvākās pielietojumiem industrijā - dabiskās vizlas $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$.

2.2.2 Kvarca stikls

Kvarca stikls $[SiO_2]$ ir amorfs materiāls. Tas ir ķīmiski inerts, termiski stabils un ar dielektriskām īpašībām. Tā kā kvarca stikls sastāv tikai no silīcija un skābekļa, tad tas atvieglo plāno kārtiņu stehiometrijas noteikšanu ar EDX (par EDX rakstīts nodaļā 2.3.2). Tā kā kvarcs ir amorfs, tad tas nenodrošina epitaksiālu bismuta halkogenīdu augšanu, un uz kvarca virsmas fizikālo tvaiko nogulsnešanās procesā veidojas dažādi orientētas nanostruktūras [44].

2.3 Paraugu raksturošana ar mikroskopijas metodēm

2.3.1 Skenējošais elektronu mikroskops (SEM)

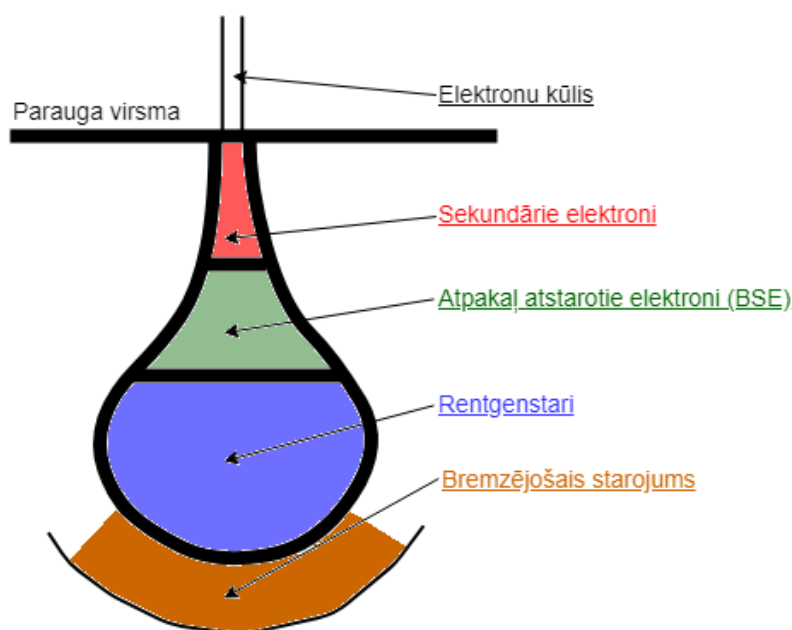
Lai raksturotu bismuta halkogenīdu kārtiņu virsmas topogrāfiju un uz tām esošo struktūru morfoloģiju, darbā tika izmantots SEM (*Hitachi FE-SEM S4800*). SEM ir lielāka izšķirtspēja ($d = 1\text{ nm}$) nekā optiskajiem mikroskopiem (izšķirtspēja $d = 0.2\text{ mm}$) [26]. Tas ļauj paraugus

apskatīt daudzas reizes lielākā palielinājuma. Tā kā pētāmie bismuta halkogenīdu paraugi ir elektrību vadoši un nav organiski vai magnētiski, tad SEM ir piemērots to virsmas struktūru raksturošanai.

SEM darbībā tiek izmantots virzīts elektronu kūlis, kas mijiedarbojas ar uz parauga virsmas esošajiem atomiem. Izmantotajā Hitachi S4800 elektronu kūlis tiek iegūts ar auksto lauka emisiju – katodam, kas ir volframa adata, tiek pielikts stiprs elektriskais lauks, tādā veidā no tā “izraujot” elektronus. Lai iegūto elektronu kūli padarītu paralēlu un fokusētu to uz parauga virsmas, tiek izmantotas divas cirkulāras elektromagnētiskās lēcas un viena diafragma. Ar safokusēto elektronu staru tiek skenēta parauga virsma, lai iegūtu attēlu. [28]

Elektronu un parauga virsmas mijiedarbības rezultātā detektoros tiek uztverti sekundārie un atpakaļ atstarotie (*back scattered* – ang. val.) elektroni. Vairāk sekundāro elektronu nonāk detektorā, ja virsmas ir nelīdzena, padarot attēlu gaišāku tur, kur parauga virsma ir nelīdzena. Atpakaļ atstarotie elektroni ir ar lielāku enerģiju, un iespiežas paraugā dziļāk (skatīt 2.5. attēlu).

Šajā darbā attēlu uzņemšanai atkarībā no parauga topogrāfijas tika izmantots 2 – 7 kV spriegumus.



2.3. att. SEM detektoros uztvertie elektroni

2.3.2 Enerģijas dispersīvā rentgenstaru (EDX) spektroskopija

Plāno kārtiņu elementanalīzei un stehiometrijas novērtēšanai tika izmantots iepriekš aparastītajā skenējošajā elektronu mikroskopā iebūvētais enerģijas dispersīvais rentgenstaru (EDX) detektors *Bruker Quantax* ar izšķirtspēju 1.23 eV.

Augstās enerģijas elektronu kūlis no parauga “izsit” elektronu no orbitāles ar zemāku enerģiju, tad no augstākas enerģijas orbitāles cits elektrons pārvietojas uz atstāto “caurumu”, ieņemot enerģētiski izdevīgāku stāvokli, enerģijas starpība starp augstākās enerģijas un zemākās enerģijas orbītu tiek izdalīta rentgenstaru veidā. Katram atomam elektronu struktūra ir atšķirīga, tāpēc iespējams iegūt materiāla ķīmisko sastāvu. Ierosinātā elektrona, kam ir negatīvs lādiņš, un atoma kodola, kam ir pozitīvs lādiņš, mijiedarbības rezultātā, rodas bremsējošais starojums. [26] Izmantotajam elektronu kūlim ir pietiekami liela enerģija, lai tas iespiestos paraugā pāris mikrometru dziļumā. Tā kā sintezēto bismuta halkogenīdu plānās kārtiņas ir ne biezākas kā 150 nm , tad EDX spektroskopija parāda arī pamatnes sastāvu (skatīt 2.5. attēlu).

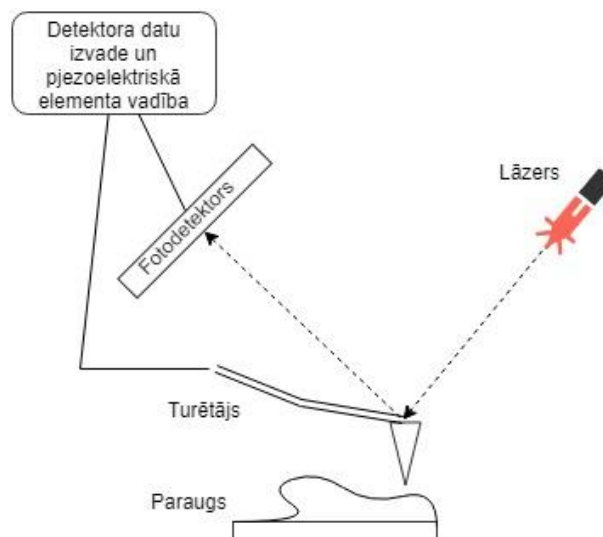
Šajā darbā elementu ķīmiskais sastāvs un stehiometrija tika noteikti $10 \times 10\ \mu\text{m}$ lieliem parauga laukumiem pie $15 - 20\text{ kV}$ spriegumiem.

2.3.3 Atomspēku mikroskops (AFM)

Precīzai plāno kārtiņu biezuma un virsmas topoloģijas raksturošanai tika izmantots atomspēku mikroskops (*Asylum Research MFP-3D*). Atomspēku mikroskops apskata paraugu, pār to izvēlētajā režīmā pārvietojot adatu, kuras kustību nodrošina pjezoelektriski kristāli.

Lai iegūtu attēlu, kas satur informāciju par parauga virsmas reljefu, adata tiek nosptiprināta turētājā (*cantilever-angļu val.*), uz kuru raida lāzera staru, tas tālāk tiek uzverts ar fotodetektoru. Mainoties parauga augstumam, adata noliecas, tādā veidā mainot lāzera stara virzienu, tas ļauj iegūt informāciju par parauga virsmu. [26] (Skatīt 2.4. attēlu.)

Šajā darbā attēli tika uzņemti $20 \times 20\ \mu\text{m}$ un $5 \times 5\ \mu\text{m}$ lieliem parauga laukumiem punktēšanas (*tapping-angļu val.*) režīmā, izmantojot silīcija adatu ar 7 nm rādiusu.



2.4. att. Atomspēku mikroskopa darbības shēma

2.4 Elektriskie mērījumi

Lai noteiktu lādiņnesēju koncentrāciju, elektrisko vadāmību, īpatnējo vadītspēju un kustīgumu, tika izmantota Holla efekta mērīšanas sistēma *HMS59000*, kas darbojas *Van der Pauw* konfigurācijā. *Van der Pauw* konfigurāciju bieži izmantot pusvadītāju elektrisko īpašību noteikšanai [46].

Kad caur elektriski vadošu materiālu plūst strāva, un perpendikulāri strāvas plūšanas virzienam ir pielikts magnētiskais lauks, tad lādiņnesēju trajektorijas Lorenca spēka ietekmē noliecas, radot potenciālu starpību (Holla spriegumu), kas ir perpendikulārs pieliktajam elektriskajam laukam. [40] Holla koeficientu un Holla spriegumu definē sekojoši - $V_H = \frac{IB}{qn h}$ un $R_H = -\frac{1}{nq}$, kur I – strāvas stiprums, B – magnētiskā lauka intensitāte, q – elektriskais lādiņš, n – lādiņnesēju koncentrāciju un h – parauga biezums. Pretestību aprēķina pēc Oma likuma, strāva plūst no A uz B (ar A, B, C, D secīgi apzīmē mērāmā parauga 4 stūrus), potenciālu starpība tiek mērīta starp C un D - $R = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}$, nosaka pretestību, strāvai plūstot pretējā virzienā (no B uz A) un tad abos virzienos starp C un D , potenciālu starpību mērot starp A un B , no iegūtajām 4 vērtībām, izrēķina vidējo aritmētisko vērtību R_1 . Analogiski iegūst vērtību R_2 , kurā strāva plūst no B uz C un spriegums tiek mērīts starp D un A , kā arī pretējā virzienā un abos virzienos uz pretējās malas. [47]

Īpatnējā pretestība tiek noteikta, izmantojot *Van der Pauw* formulu [46]

$$e^{-\frac{\pi R_1 h}{\rho}} + e^{-\frac{\pi R_2 h}{\rho}} = 1 \quad (2.1)$$

No īpatnējās pretestības nosaka īpatnējo vadītspēju.

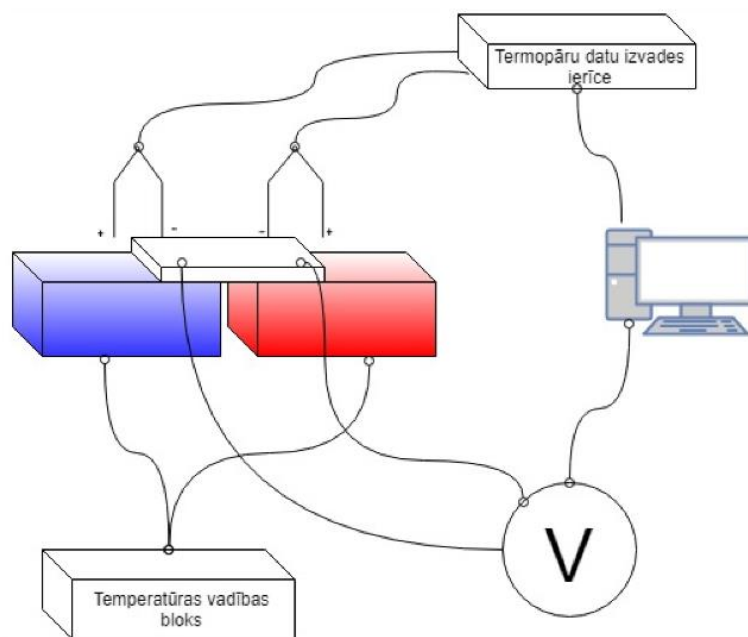
Holla spriegumu nosaka, pieliekot magnētisko lauku gan vienā, gan divos pretējos virzienos $V_{H,AC} = V_{AC} - \frac{V_{AC,1} - V_{AC,2}}{2}$, analogiski iegūst vēl 3 Holla sprieguma vērtības, no tām aprēķina vidējo aritmētisko V_H . Ja V_H ir pozitīvs, tad vairākuma lādiņnesēji ir caurumi, un materiāls ir p-tipa, ja V_H ir negatīvs, tad vairākuma lādiņnesēji ir negatīvi, un materiāls ir n-tipa. No iegūtās Holla sprieguma vērtības aprēķina lādiņnesēju koncentrāciju. Tā kā mērījumi tiek veikti starp visiem 4 parauga stūriem, tad ir svarīgi, ka parauga elektriskās īpašības ir līdzīgas visos virzienos, un tas ir homogēns.

Lai sagatavotu bismuta halkogenīdu plānās kārtiņas mērījumiem, $10 \times 10 \text{ mm}$ lielam paraugam tā stūros ar elektriski vadošu sudrablīmi (*Elpro*) tiek uzklāti $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$ lieli elektrodi, kas nodrošina omisku kontaktu ar pārklājuma virsmu (skatīt 2.5. attēlu). Mērījumi tiek veikti istabas temperatūrā.

2.5 Termoelektrisko īpašību mērījumi

Paraugu Zēbeka koeficienta noteikšanai tika izmantota Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtā veidota iekārta (skatīt attēlā 2.5 redzamo shēmu), kas sastāv no:

- 1) diviem Peltjē elementiem, kuru temperatūru kontrolē ar temperatūras vadības bloku,
- 2) diviem termopāriem, kas mēra temperatūru pretējās parauga malās un termopāru datu izvades iekārtas, kas savienota ar datoru datu saglabāšanai,
- 3) voltmetra *HP34401A*, kas reģistrē potenciālu starpību starp parauga malām (arī voltmetrs savienots ar datoru datu saglabāšanai).



2.5 att. Zēbeka koeficienta noteikšanai izmantotās iekārtas shēma.

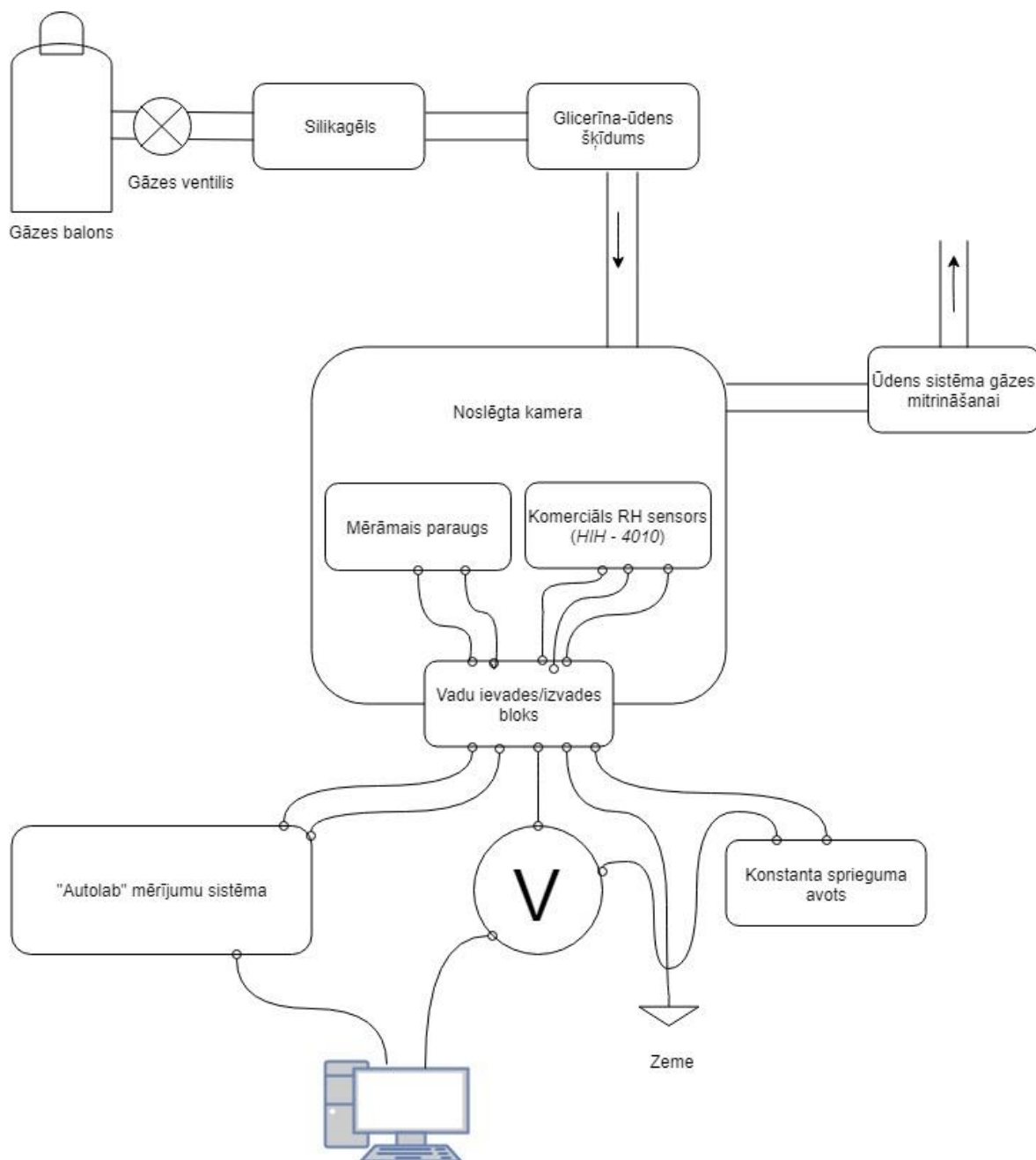
Mērāmais paraugs tiek novietots tā, lai puse no tā atrastos uz viena no Peltjē elementiem, kuru uztur $70^{\circ}C$, un puse uz Peltjē elementa, kuru uztur $20^{\circ}C$ temperatūrā. Temperatūras, kuras izmanto Zēbeka koeficienta aprēķināšanā tiek mērītas uz parauga virsmas. Zēbeka koeficientu aprēķina pēc formulas $\alpha = -\frac{dV}{dT} = \frac{V_k - V_a}{T_a - T_k}$, kur T_a ir temperatūra parauga aukstākajā galā, T_k – karstajā galā, atbilstoši apzīmētas arī spriegumu vērtības. Zēbeka koeficienta noteikšanā izmantotā iekārta ir kalibrēta. Kalibrēšanai tika izmantots etalons (*Standard Reference Material 3451*), kas tika nomērīts tādos pašos apstākļos, kādos tika veikti iegūto plāno kārtiņu mērījumi. Dotā un nomērītā etalona Zēbeka koeficientu vērtības tika salīdzinātas savā starpā, un tika iegūts kalibrācijas koeficients, kas tika ņemts vērā plāno kārtiņu Zēbeka koeficienta mērījumos.

Negatīvs Zēbeka koeficients norāda, ka materiāls ir n tipa (vairākuma lādiņnesēji ir elektroni), bet pozitīvs, ka materiāls ir p tipa (vairākuma lādiņnesēji ir caurumi) [24].

2.6 Sistēma impedances stabilitātes noteikšanai atkarībā no relatīvā mitruma

Lai noteiktu impedances izmaiņu plānajām kārtiņām dažādās vidēs atkarībā no relatīvā mitruma, tika izveidota iekārtu sistēma. Tā sastāv no noslēgtas kameras, kurā ir vadu sistēma un komerciāls mitruma sensors. Kamerai ir gāzes pievads un gāzes izvads. Kamerā esošais

paraugs ir savienots ar impedances mērījumos izmantoto iekārtu "Autolab". Mitruma sensors ir savienots ar voltmetru un konstantu sprieguma avotu un ir iezemēts. (Skatīt 2.6. attēlu.)

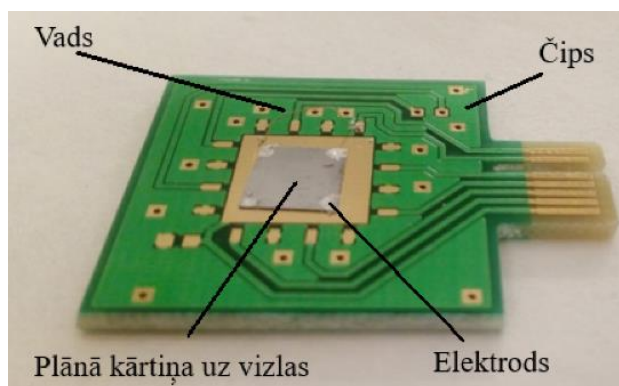


2.6. att. Impedances mērījumu atkarības no relatīvā mitruma mērīšanas sistēmas shēma

2.6.1 Parauga sagatavošana

Paraugu pielīmē pie integrālās shēmas (čipa), savienojot uz parauga virsmas esošos elektrodus un attiecīgās shēmas vadošās daļas ar alumīnija (*Goodfellow, d = 0.025 mm*)

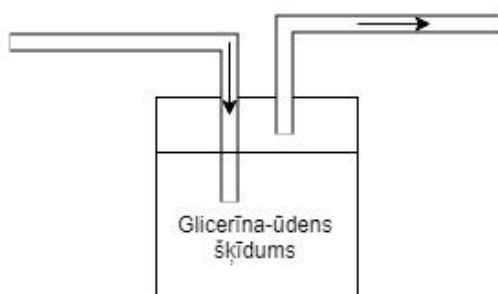
vadiem (skatīt 2.7. attēlu). Šādas integrālās shēmas tiek izmantotas, lai paraugu kamerā vienkāršāk varētu nomainīt; tas tiek ievietots kamerā esošajā kontaktligzdā.



2.7. att. Impedances mērījumiem sagatavota parauga attēls

2.6.2 Relatīvā mitruma nodrošināšana

Lai kamerā nodrošinātu relatīvo mitrumu robežās no 10 līdz 90 %, tiek izmantots dažādu masas attiecību glicerīna – ūdens šķīdums. [48] Gāze ieplūst traukā esošajā glicerīna-ūdens šķīdumā, pēc tam gāze ar nepieciešamo relatīvu mitrumu izplūst ārā (skatīt 2.8. attēlu).



2.8 att. Gāzes plūsma caur glicerīna-ūdens šķīdumu noslēgtā traukā

Lai aprēķinātu kādi tilpumi glicerīna un ūdens ir jāpievieno šķīdumā nepieciešamā mitruma iegūšanai tika izmantotas zemāk esošās sakarības [48].

$$RH = - \frac{\left(\frac{G_w + 383}{383}\right)^{12.4} - 19.9}{0.189} \quad (2.2)$$

$$G_v = \frac{G_w \cdot W_T}{100 \cdot 1.262} \quad (2.3)$$

$$H_v = \frac{(100 - G_w) W_T}{100 \cdot 1.0} \quad (2.4)$$

RH -relatīvais mitrums [%], G_w -glicerīna masas daļa [%], G_v – glicerīna tilpums [ml], W_T – kopējais svars, H_v – ūdens tilpums. Ja kopējais $W_T = 50\text{ g}$, tad, lai iegūtu vajadzīgās relatīvā mitruma vērtības, darbā tika izmantotas zemāk redzamās tilpumu vērtības. Vērtības ir izvēlētas tādas, lai glicerīna tilpums paliktu nemainīgs un šķīdumam vajadzīgā mitruma iegūšanai varētu tikai pievienot nepieciešamo tilpumu ūdens (izmantotās tilpuma vērtības skatīt pielikumā P.1. tabulā).

2.6.3 Relatīvā mitruma mērīšana kamerā

Tā kā iepriekš aprakstītā glicerīna-ūdens šķīduma sistēma ir ļoti jūtīga uz neliela daudzuma ūdens tilpuma izmaiņām, un ir grūti nodrošināt precīzu glicerīna tilpumu (glicerīna augstās viskozitātes dēļ daļa tā paliek uz mērcilindra sienām), tad precīzai relatīvā mitruma, kurā atrodas mērāmais paraugs, noteikšanai tika izmantots komerciālais sensors *HIH – 4010*.

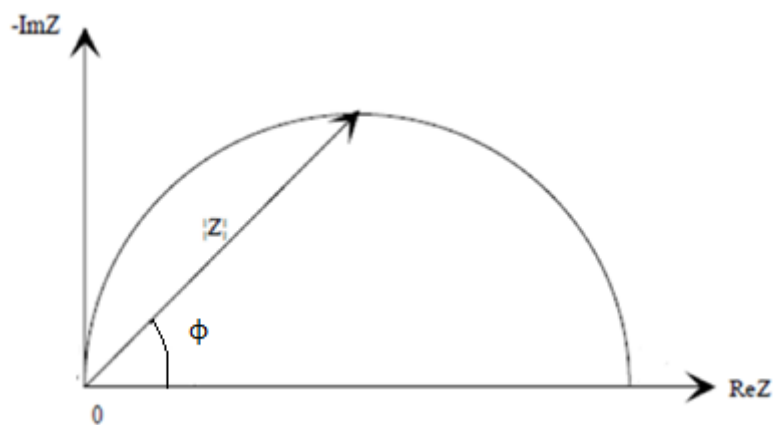
Mitruma sensors tika savienots ar konstantu sprieguma avotu, kura spriegums tika turēts robežās no 4.98 līdz 5.02 V. Sprieguma vērtību nolasīšanai tika izmantots voltmētrs (*HP34401A*). Relatīvais mitrums ir atkarīgs no pieliktā sprieguma un temperatūras, un to aprēķina pēc sakarības:

$$RH = \frac{\frac{V_{out}}{V_{supply}} - 0.16}{0.0062 \cdot (1.0546 - 0.00216 \cdot T)} \quad (2.5)$$

(kur V_{out} ir no voltmetra nolasītā vērtība [V], V_{supply} ir pieliktā sprieguma vērtība [V] un T – temperatūra Celsija grādos). [49]

2.6.4 Impedances datu apstrāde

Impedances spektri uzņemti un attēloti Nīkvista (*Nyquist*) grafikos. Nīkvista grafiks var būt daļa no riņķa līnijas, pilna riņķa līnija vai vairāku riņķu līniju daļas. Tas atkarīgs no parauga ekvivalentās shēmas, kas var sastāvēt gan no paralēli, gan ķēdē, gan kombinēti saliktiem kopēju impedanci raksturojošiem lielumiem. Šie elementi ir elektroķīmiskā kapacitāte, elektriskā kapacitāte, induktivitāte, pretestība u.c. Uz asīm ir attēlota impedances reālā un imaginārā daļa. Nīkvista grafika punkti ir impedances reālās un imaginārās vērtības pie noteiktām frekvencēm. Kopējo impedanci aprēķina kā vektora garumu $Z_0 = |\mathbf{Z}| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2}$, leņķis starp \mathbf{Z} un reālās impedances asi ir fāzes leņķis ϕ (skatīt 2.9. attēlu).



2.9. att. Nīkvista shēma. Uz asīm attēlota reālā un imaginārā impedance.

Elektiskās impedances spektri uzņemti, izmantojot potenciostatu *Autolab PGSTAT 30*. Uzsākot mērījumus, paraugs 5 minūtes tiek turēts mērījumu veikšanai izvēlētajā vidē ar konstantu gāzes plūsmu. Mērījumi veikti pie potenciālu starpības $V_0 = 0.5 V$. Spektru iegūšanai izmantots sinusoidāls maiņspriegums ar frekvencēm robežās no $200 kHz$ līdz $40 Hz$. Iegūtie dati apstrādāti, izmantojot programmu *Frequency Response Analysis (FRA)*.

3. REZULTĀTI

3.1 Nanostrukturētu bismutu halkogenīdu plānu kārtiņu sintēžu metodiku izstrāde

Šajā darbā ar bezkatalizatora PVD metodi tika iegūtas atšķirīgas topogrāfijas un morfoloģijas plānās kārtiņas. Tika mainīti tādi avotā [42] aprakstītās sintēzes parametri kā spiediens, izejvielas un pamatnes temperatūra, pati izejviela (tika izmantotas gan atsevišķas ķīmiskās vielas, gan to savienojumi) un pamatne, lai izstrādātu metodi, ar kuru iespējams iegūt vēlamās topogrāfijas plānās kārtiņas.

Tika izstrādātas 3 dažādas metodes plānu kārtiņu sintēzei.

Tika sintezētas biezas (biezums $h > 15 \text{ nm}$), utraplānas ($h < 15 \text{ nm}$) un neplanāras (ar dažādos virzienos orientētām nanostrukturam uz virsmas) Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānās kārtiņas.

Tehnoloģija utraplānu ($h < 15 \text{ nm}$) bismuta selenīda plāno kārtiņu sintēzei ar bezkatalizatora fizikālo tvaiku nogulsnešanu ir izstrādāta (pēc darba autorei pieejamās informācijas) pirmo reizi.

3.1.1 Ultraplānas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas sintēze

Par sintēzes izejvielām tiek izmantots bismutu un selēnu: katrai sintēzei tiek izmantoti 3 vidēja izmēra bismuta kristāli ar kopējo masu $m_{Bi} = 0.14 \text{ g}$ un selēna pulveris ar kopējo masu $m_{Se} = 0.10 \text{ g}$. Nosvērtās izejvielas tiek ievietotas kvarca laiviņās. Bismuts tiek novietots krāsns centrā, un sintēzes laikā tas ir 500°C temperatūrā. Selēns ir novietots krāsns centrā 3 cm tālāk no pamatnes nekā bismuts, 480°C temperatūrā. Vizlas pamatne ir novietota vertikāli 350°C temperatūrā (2.1. att. eksperimentālajā daļā). Ja pamatne novietota pārāk augstas temperatūras apgabalā, tad empīriski ir noteikts, ka uz tās nogulsnejas vairāk bismuta, ja zemākā – vairāk selēna. Sintēzes rezultātā pareiza stehiometrija ($Bi:Se = 2:3$) vai procentuāli (40:60) tiek novērota apgabalā, kurā pamatnes temperatūra ir $(350 \pm 20)^\circ\text{C}$.

Ultraplānas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas sintēzei tiek nodrošināts vakuums, ko raksturo spiediens robežās no 90 līdz 100 $mTorr$. Vispirms krāsns centra temperatūra no istabas temperatūras 10 minūšu laikā vienmērīgā ātrumā tiek palielināta līdz 500°C , tad tiek nodrošināta konstanta 500°C temperatūra 1 minūti. Kad temperatūra caurulē ir 470°C , vakuumsūkņi tiek izslēgti, un kvarca caurule tiek piepildīta līdz atmosfēras spiedienam, tāda

veidā pārtraucot tajā notiekošo nogulsnešanās procesu. Pēc parauga dabiskas atdzišanas līdz istabas temperatūrai, to var izņemt no kvarca caurules turpmākai izpētei un raksturošanai.

3.1.2 Biezas planāras Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānās kārtiņas sintēze

Biezai Bi_2Se_3 plānās kārtiņas sintēzei uz keramikas tīģeļa tiek iesvērti 4 bismuta selenīda kristāli ar kopējo masu $m_{Bi_2Se_3} = 0.09\text{ g}$ vai bismuta telurīda sintēzei bismuta telurīda pulveris ar masu $m_{Bi_2Te_3} = 0.09\text{ g}$. Tiek nodrošināts vakuums robežās no 280 līdz 300 Torr. Vizlas pamatne tika novietota horizontāli $(310 \pm 20)^\circ C$ temperatūrā (skatīt 2.2. att. eksperimentālajā daļā, Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 sintēzei tiek izmantotas kvarca caurules ar atšķirīgiem garumiem). Pēc vakuuma nodrošināšanas un kvarca caurules ventilācijas ar slāpekli, krāsns 45 minūšu laikā palielinot temperatūru ar konstantu ātrumu $((12 - 18)^\circ C \cdot \text{min}^{-1})$ tika uzkaršēta līdz $585^\circ C$ temperatūrai, tad 15 minūtes temperatūra tiek uzturēta konstanta. Šajā sintēzes procesa fāzē izejviela iztvaiko, un tās tvaiks vienmērīgi izplatās pa visu kvarca cauruli. Kad temperatūra kvarca caurulē samazinās, notiek tvaika nogulsnešanās, par kristalizācijas centriem izmantojot nevienmērīgas vizlas struktūras uz tās virsmas [42]. Pēc tam, līdzīgi kā ultraplāna bismuta selenīda sintēzē, $470^\circ C$ temperatūrā tiek ielaista slāpekļa gāze, nodrošinot kvarca caurulē atmosfēras spiedienu un apstādinot tajā notiekošo nogulsnešanās procesu. Par plānās kārtiņas pamatni izmanto vizlu, uz kuras notiek Van der Vālsa epitaksiāla augšana [42], un var iegūt planāru plāno kārtiņu.

3.1.3 Neplanāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas sintēze

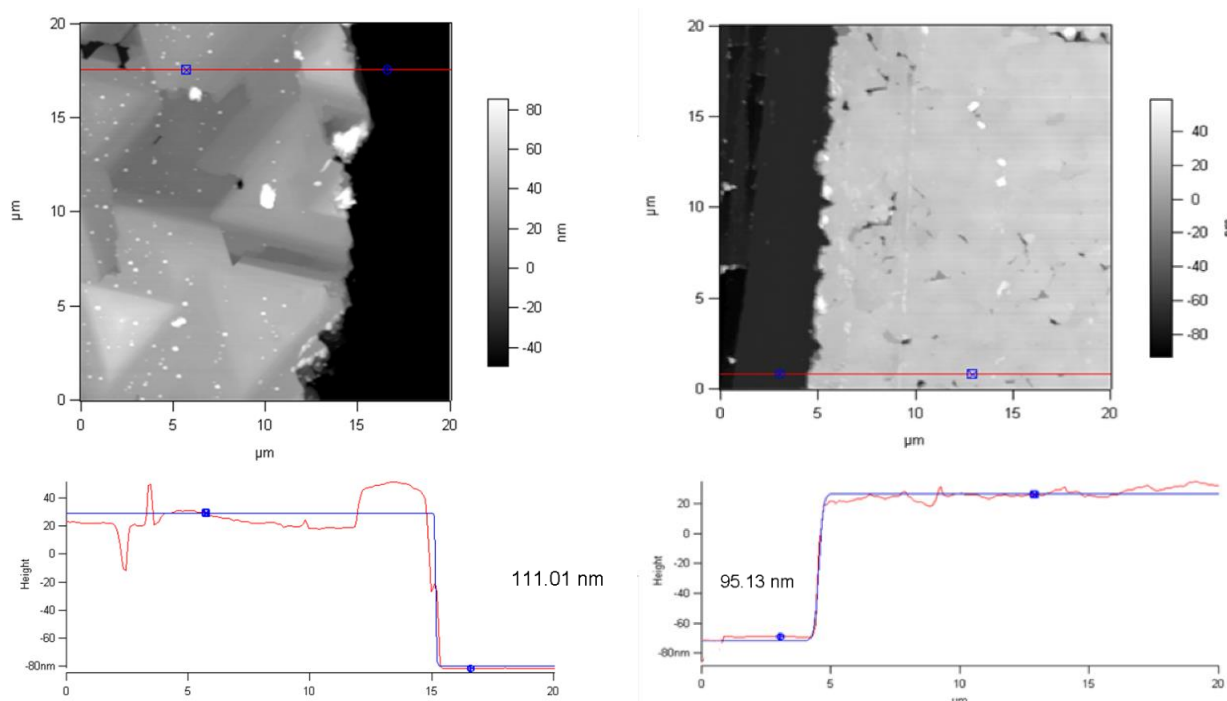
Biezai bismuta selenīda plānās kārtiņas sintēzei uz kvarca stikla pamatnes, tāpat kā sintēzes metodē aprakstītā nodaļā 3.1.2, tiek iesvērti 4 bismuta selenīda kristāli un novietoti krāsns centrā $585^\circ C$ temperatūrā. Lai iegūtu neplanāru bismuta selenīda plāno kārtiņu, sintēzes procesa karsēšanas posmu sāk pie spiediena $p_o = 300\text{ mTorr}$. Vienmērīgi 30 minūšu intervālā paaugstina temperatūru līdz $500^\circ C$, tad uztur to konstantu 15 minūtes, dabiski atdzēsē līdz $470^\circ C$ temperatūrai, pie kuras, tāpat kā iepriekš aprakstītajās sintēzēs, kvarca caurulē tiek ielaista slāpekļa gāze. Tā kā kvarca stikls ir amorfs, tad plānās kārtiņas augšana nenotiek epitaksiāli, un tās virsma ir noklāta ar dažādos virzienos orientētām nanostruktūrām.

3.2 Sintezēto bismuta halkogenīdu plāno kārtiņu raksturojums

Izmantojot iepriekš aprakstītās sintēzes metodes, ir iegūtas dažādu vēlamu topoloģiju Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānās kārtiņas. Šajā sadaļā tiek raksturota šo plāno kārtiņu uz virsmas esošo struktūru morfoloģija, stehiometrija, termoelektriskās un elektriskās īpašības. Neplanārā plānā kārtiņa un ultraplānā Bi_2Se_3 plānā kārtiņa tiek salīdzinātas pēc jaudas faktora un citiem raksturlielumiem ar biezu planāru Bi_2Se_3 plāno kārtiņu.

3.2.1 Biezu planāru Bi_2Te_3 un Bi_2Se_3 plāno kārtiņu raksturojums

Bismuta selenīda un bismuta telurīda stehiometrija tika noteikta ar EDX spektroskopiju. Iegūtajā plānajā kārtiņa bismuta un selēna masas daļu attiecība $Bi:Se$ procentuāli ir $(39 \pm 6):(61 \pm 7)$, un bismuta un telūra masas daļu attiecība $Bi:Te$ procentuāli ir $(42 \pm 6):(58 \pm 6)$. Tā kā kļūdu robežās bismuta selenīds ir vēlamajā $(40:60)$ stehiometrijā, tad secina, ka ir iegūtās bismuta selenīda un telurīda kārtiņas ir aprakstāmas ar ķīmiskajām formulām Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 . Ir iegūt 95 nm bieza Bi_2Te_3 plānā kārtiņa un 110 nm bieza Bi_2Se_3 plānā kārtiņa (skatīt attēlu 3.1).



3.1 att. AFM biezuma mērījumi, Bi_2Se_3 (pa kreisi), Bi_2Te_3 (pa labi).

3.1 tabulā ir apkopotas Bi_2Te_3 un Bi_2Se_3 plāno kārtiņu topoloģiskās, elektriskās un termoelektriskās īpašības, kur h - biezums, n – lādiņnesēju koncentrācija, μ - kustīgums, σ – īpatnējā vadītspēja, α – Zēbeka koeficients un P – jaudas faktors.

3.1. tabula

Bi_2Te_3 un Bi_2Se_3 topoloģiskās, elektriskās un termoelektriskās īpašības raksturojoši lielumi

Materiāls	Pamatne	Virsmas morfoloģija	h, nm	$n, \times 10^{18} cm^{-3}$	$\mu, cm^2(V \cdot s)^{-1}$	$\sigma, \times 10^2 S \cdot cm^{-1}$	$\alpha, \mu V \cdot K^{-1}$	$P, \mu Wm^{-1}K^{-2}$
Bi_2Te_3	Vizla	Tetraedri	95	-8.49	148	2.01	-330	21
Bi_2Se_3	Vizla	Tetraedri	110	-2.94	246	1.16	-247	7

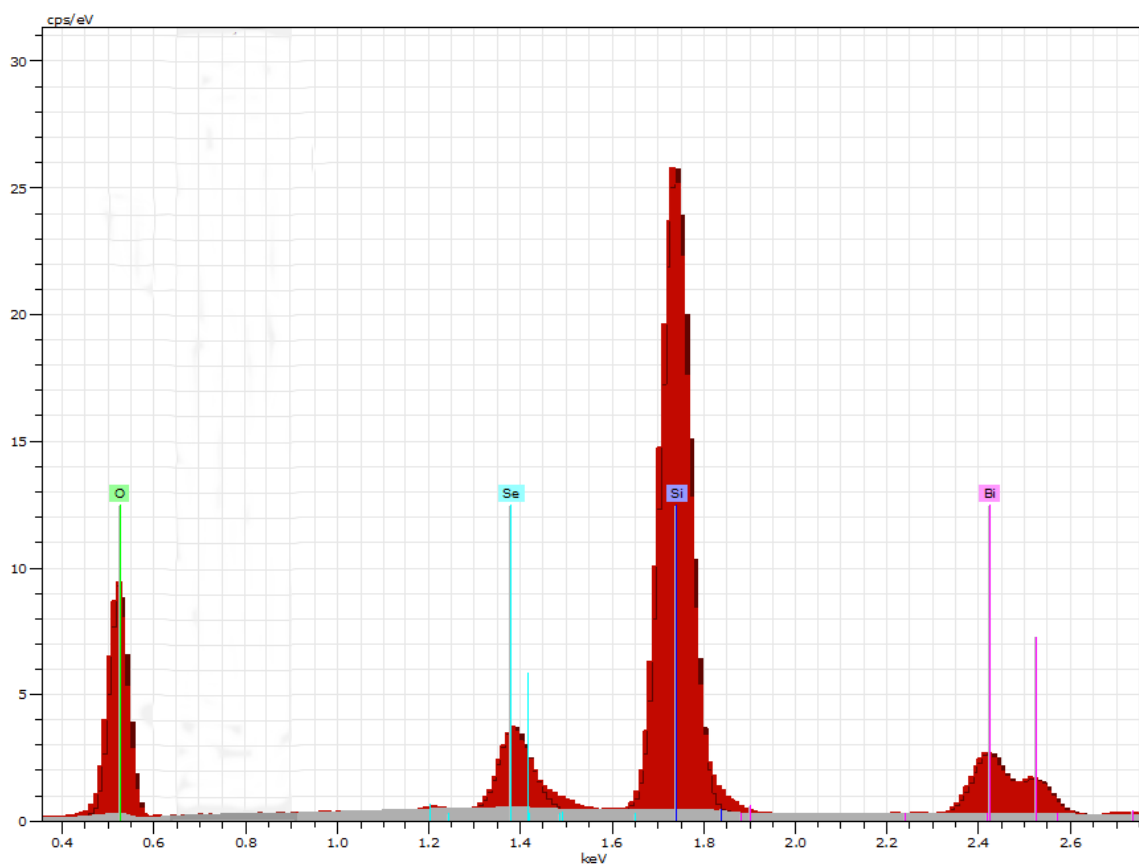
Iegūtais jaudas faktors $P_{Bi_2Te_3} = 21 \mu Wm^{-1}K^{-2}$ Bi_2Te_3 plānajai kārtiņai ir 3 reizes lielāks par iegūto jaudas faktoru $P_{Bi_2Se_3} = 7 \mu Wm^{-1}K^{-2}$ līdzīga biezuma h Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai.

Tā kā Bi_2Te_3 ir izteiktākas termoelektriskās īpašības nekā Bi_2Se_3 [8], tad iegūtā jaudas faktora atšķirība sakrīt ar literatūrā pieejamo informāciju. Īpatnējā vadītspēja ir tieši proporcionāla lādiņnesēju koncentrācijai un lādiņnesēju kustīgumam [18], Bi_2Te_3 lādiņnesēju koncentrācija ir aptuveni 4 reizes lielāka nekā Bi_2Se_3 , bet Bi_2Te_3 kustīgums ir tikai 2 reizes mazāka nekā Bi_2Te_3 , tātad Bi_2Te_3 īpatnējā vadītspēja ir divas reizes lielāka nekā Bi_2Se_3 īpatnējā vadītspēja. Zēbeka koeficientu atšķirības, kas skaidrojamas ar lielāku caurumu skaitu Bi_2Te_3 , kuriem ir lielāka efektīvā masa, kas tieši proporcionāla Zēbeka koeficientam. Tā kā jaudas faktors tieši proporcionāls īpatnējai vadītspējai un Zēbeka koeficienta kvadrātam, un Bi_2Te_3 gan īpatnējā vadītspēja, gan Zēbeka koeficients ir lielāki nekā šie paši raksturlielumi Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai, tad tas izskaidro Bi_2Te_3 un Bi_2Se_3 jaudas faktoru vērtību atšķirības.

Abas iegūtās plānās kārtiņas ir n-tipa – to nosaka pēc vairākuma lādiņnesēju koncentrācijas zīmes (nodaļa 2.4 un 2.5).

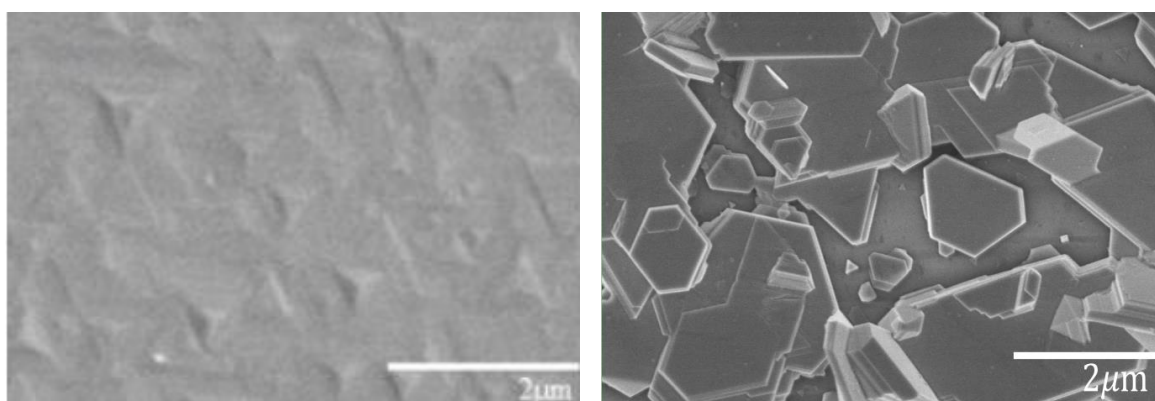
3.2.2 Neplanāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas raksturojums

Neplanāras plānās kārtiņas stehiometrija tika noteikta ar EDX spektroskopiju. Tika iegūts, ka bismuta selenīda plānās kārtiņas uz kvarca masas daļu attiecība $Bi:Se$ procentuāli ir $(40 \pm 4: 60 \pm 3)$. Attēlā 3.2 parādīts uzņemtais spektrs, tajā redzami silīcija, skābekļa, bismuta un selēna maksimumi.

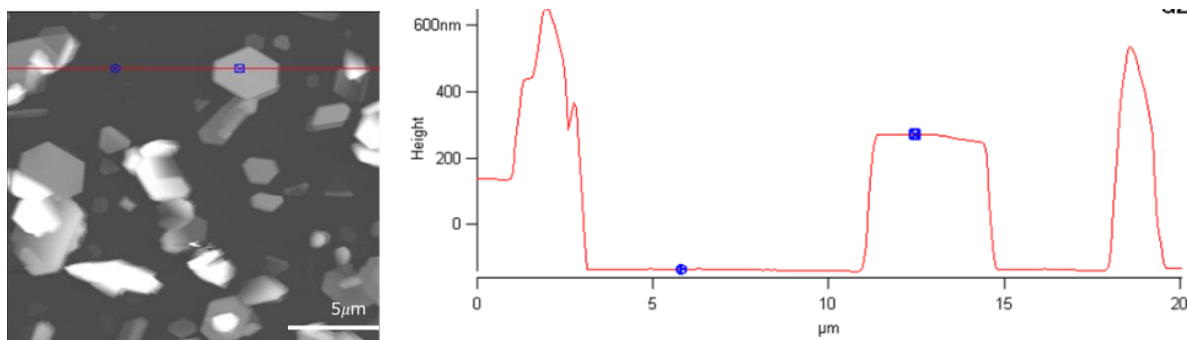


3.2.att. Bi_2Se_3 plānās kārtiņas EDX spektra maksimumi.

Uz planāra pārklājuma virsmas ar SEM var novērot tetraedrālas struktūras, bet, ņemot vērā, ka kvarca stikls ir amorfs, tad uz kvarca stikla veidojas telpā dažādi orientētas nanostruktūras [44]. Dažādu uz virsmas esošu nanostruktūru attālums līdz plānās kārtiņas virsmaļ var būt robežās no 200 līdz 600 nm , tas atkatīgs no plāksnīšu orientācijas telpā (skatīt 3.3 un 3.4. attēlu).



3.3. att. Bi_2Se_3 planāras (pa kreisi) un neplanārs (pa labi) plānās kārtiņas virsmas SEM attēli



3.4. att. Neplanāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas augstuma profils

3.2. tabula

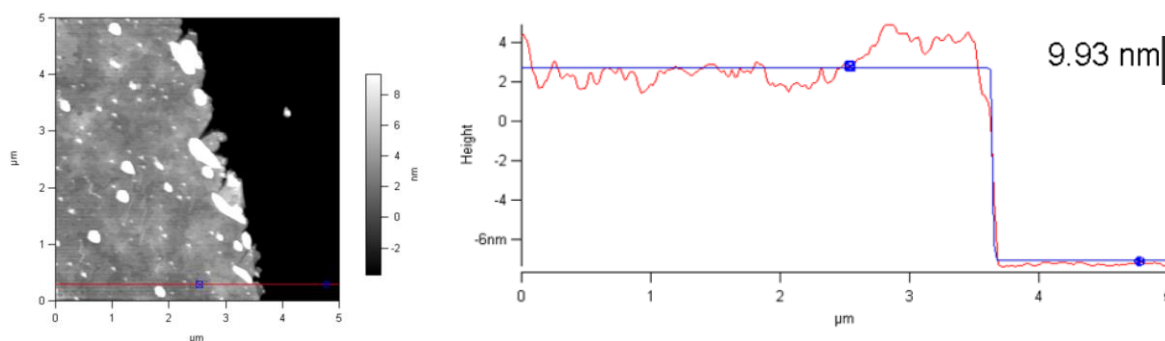
Planāru un neplanāru Bi_2Se_3 plāno kārtiņu topologiskās elektriskās un termoelektriskās īpašības raksturojoši lielumi

Materiāls	Pamatne	Virsmas morfoloģija	h, nm	$n, \times 10^{18} cm^{-3}$	$\mu, cm^2(V \cdot s)^{-1}$	$\sigma, \times 10^2 S \cdot cm^{-1}$	$\alpha, \mu V \cdot K^{-1}$	$P, \mu W m^{-1} K^{-2}$
Bi_2Se_3	Kvarca stikls	Heksagonālas plāksnītes, nanostrukturāras	5 – 600 nm	-1.16	614	1.82	-274	15
Bi_2Se_3	Vizla	Tetraedri	110	-2.94	246	1.16	-247	7

Salīdzinot planāru un neplanāru Bi_2Se_3 plāno kārtiņu jaudas faktoros redzams, ka neplanārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai jaudas faktors ir lielāks nekā planārajai plānajai kārtiņai ($P_{neplanārs} = 15 > 7 = P_{planārs}$). Šis rezultāts parāda, ka, kā minēts literatūrā [20], [16] materiālu nanostrukturēšana ir derīgs veids termoelektriskās efektivitātes palielināšanai, tomēr iegūtais jaudas fakors ir mazāks nekā bismuta telurīda jaudas fakors ($P_{Bi_2Te_3} = 21 > 15 = P_{Bi_2Se_3,neplanārs}$).

3.2.3 Ultraplānas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas raksturojums

Ar jauno attīstīto tehnoloģiju ultraplānu Bi_2Se_3 plāno kārtiņu sintēzei (skatīt 3.1.1), tika iegūtas vairākas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas ar biezumiem no 6 līdz 15 nm. Tālākai pētniecībai un raksturošanai tika izvēlēta viena ar vidēju biezumu (10 nm). (Skatīt 3.5. attēlu.)



3.5. att. Ultraplānas plānās kārtiņas virsmas Bi_2Se_3 AFM attēls

Uz ultraplānās Bi_2Se_3 plānās kārtiņas redzamas aptuveni 2 nm biezas nanostruktūras (skatīt 3.5. attēlu).

Parauga stehiometrijas noteikšanai tika uzņemti EDX spektri, kuros parādīts, ka paraugā bismuta un selēna masas daļu attiecība procentuāli ir $(33 \pm 15) : (67 \pm 12)$. Tā kā plānā kārtiņa ir tikai 10 nm bieza, tad to veidojošo ķīmisko elementu masas daļas attiecība tika noteikta ar lielāku kļūdu. Tas ir skaidrojams ar to, ka EDX detektorā tiek uztverts vājāks plāno kārtiņu raksturojošs rentgenstaru signāls un salīdzinoši lielāks pamatni raksturojošs signāls. Tā iemesls, kā minēts nodaļā 2.3.2, ir tāds, ka aktīvākā rentgenstaru izstarošana notiek no dažu mikrometru dziļuma. Tā kā ir mazāk informācijas par plānās kārtiņas sastāvu, tad to veidojošo elementu masas daļām ir novērojamas lielākas kļūdas. Tā kā plānā kārtiņa ir elektriski vadoša, un ar AFM mikroskopu uzņemtajos attēlos tā ir vienmērīga un saaugusi, tad secina, ka ir iegūta vēlamā 2:3 stehiometrija.

3.3 Elektriskās impedances stabilitātes noteikšana dažādās vidēs.

Tā kā topoloģiskie izolatori un termoelektriskie materiāli paredzēti izmantošanai un jau tiek izmantoti ierīcēs dažādos apstākļos un vidēs [36], [50], tad ir svarīgi pētīt šo materiālu stabilitāti tajās. Kā stabilitātes faktors tika izvēlēta elektriskā impedances, jo tā labi apraksta uz virsmas notiekošo procesu kopumu un uz tās esošo nanostruktūru robežvirsmu ietekmi. Šajā darbā noteikta nodaļā 3.2 raksturoto plāno kārtiņu stabilitāte skābekļa un slāpekļa vidēs ar relatīvā mitruma izmaiņām intervālā no 10 līdz 80%. Šāds relatīvo mitrumu diapazons tika izvēlēts, jo tas reprezentē dabisku vidi šo materiālu izmantošanā.

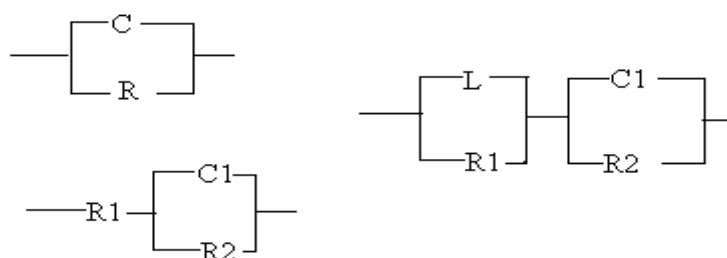
Mērījumi tika veikti frekvenču diapazonā no 50 Hz līdz 200 kHz . Tika iegūti impedances spektri, kuros impedances vērtība pie noteiktas frekvences tika aprēķināta pēc nodaļā 2.4.6. aprakstītās formulas $Z_0 = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2}$. Tika salīdzinātas impedances izmaiņas

atkarībā no relatīvā mitruma pie vairākām maiņsprieguma frekvencēm (50 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100kHz un 200 kHz).

Rezultātu izvērtējumā tiek izmantots impedances izmaiņu salīdzinājums pie augstākās apskatītās frekvences un zemākās apskatītās frekvences (pielikumā grafiki arī citām apskatītajām frekvencēm).

Iegūtās impedances vērtības tiek normalizētas pret impedanci 10% relatīvajā mitrumā (RH), šo attiecību definē kā jutību ($Z/Z_{10\%}$).

Impedances spektra (Nīkvista grafika) raksturīgāko elementu formulas, kuras ir lietotas optimizējot spektru elementu vērtības: $(L_1R_1)(R_2C_1)$, $R_1(R_2Q_1)$, $R_1(R_2C_1)$ vai R_2C_1 (skatīt 3.6. attēli).



3.6. att. Ekvivalentās shēmas

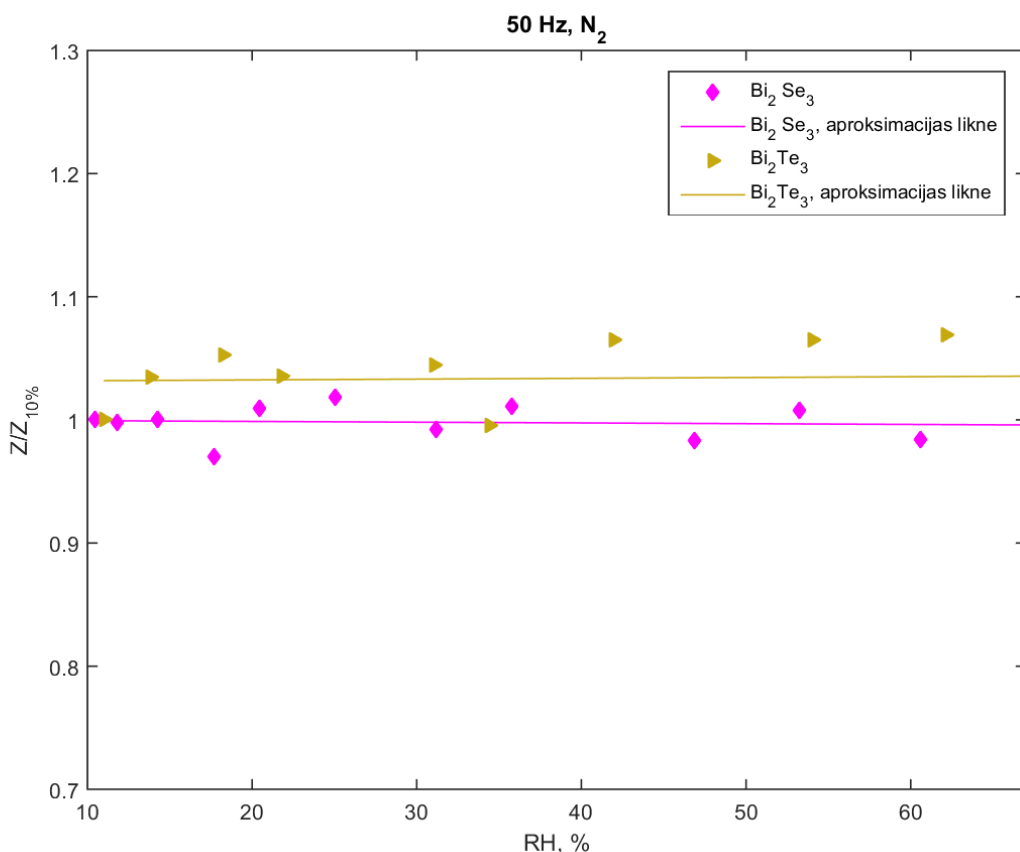
3.3.1 Biezu planāru Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plāno kārtiņu stabilitāte.

Attēlā 3.7. ir redzama impedances relatīvā izmaiņa atkarībā no relatīvā mitruma slāpekļa atmosfērā, ja maiņsprieguma frekvence ir 50 Hz. Ir redzams, ka 110 nm biežā Bi_2Se_3 plānā kārtiņa ir stabila nomērītajā relatīvā mitruma izmaiņas diapazonā, relatīvā impedance mainās ne vairāk kā par 0.05 jeb 5% pie 50 Hz frekvences un ne vairāk kā par 1% pie 200 kHz frekvences. Impedances izmaiņas atšķirība 50 Hz (skatīt 3.7. attēlu) un 200 kHz (skatīt 3.8.attēlu) frekvencēm liecina, ka relatīvā mitruma izmaiņu ietekmē uz plānās kārtiņas notiekošie procesi ir lēni un labāk novērojami pie zemākām frekvencēm.

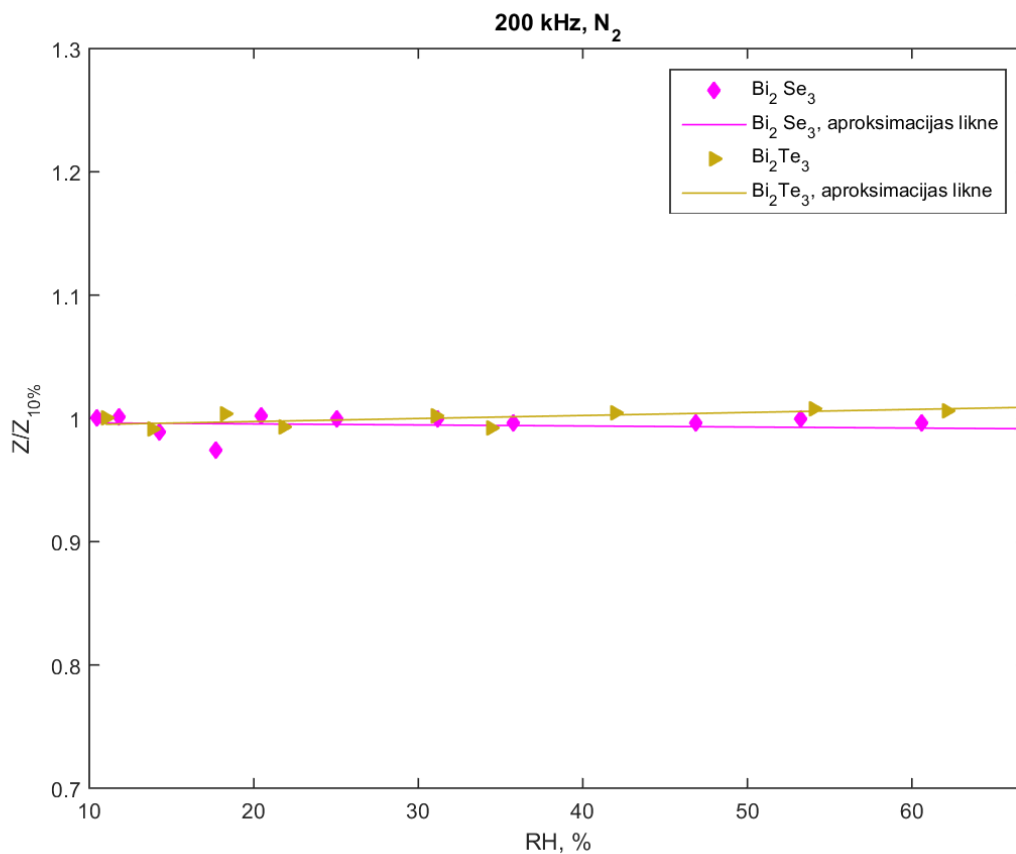
Iegūtais rezultāts, ka Bi_2Te_3 plānā kārtiņa ir stabila un tās elektriskā impedance nemainās atkarībā no RH, atšķiras no pētījuma [37], kurā Bi_2Te_3 plānajai kārtiņai ir novērota impedances samazināšanās līdz pat 100 reizēm tādā pašā relatīvā mitruma diapazonā.

No impedances spektru analīzes redzams (skatīt tabulu P.2. pielikumā), ka biežās planārās Bi_2Se_3 plānajās kārtiņās ar biežumu 110 nm polarizācijas pretestība inertā atmosfērā praktiski nav atkarīga no RH – 7.05 un 7.02 $k\Omega \cdot cm^2$ attiecīgi pie maza un liela mitruma. Skābekļa

atmosfērā novērojama neliela pretestības pazemināšanās, palielinot relatīvo mitrumu: attiecīgi no $7.27 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pie maza RH līdz $6.88 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pie liela RH. Precīzi aprēķināmais kapacitātes lielums ap 100 pF liecina, ka paraugu virsma ir granulēta, kas apstiprina SEM un AFM attēlos novēroto (skatīt 3.1. attēlu). Šīm kārtiņām impedances spektru aprakstīšanai (izņemot lielu RH slāpekļa atmosfērā) nepieciešams ņemt vērā arī pretestību R_1 , taču šī parametra vērtības ir vismaz 10 reizes mazākas par pretestības R_2 vērtībām, ir ar lielu kļūdu un ir robežās $0.3 - 0.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.



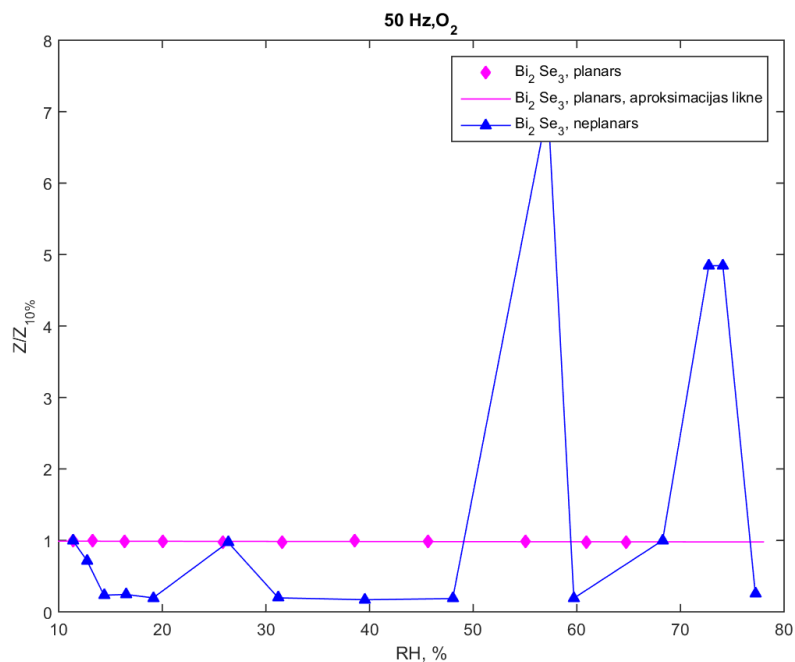
3.7.att. Normalizētas impedances izmaiņa pēc relatīvā mitruma biezām planārām Bi_2Se_3 (110 nm) un Bi_2Te_3 (95 nm) plānajām kārtiņām ar 50 Hz maiņsprieguma frekvenci slāpekļa atmosfērā.



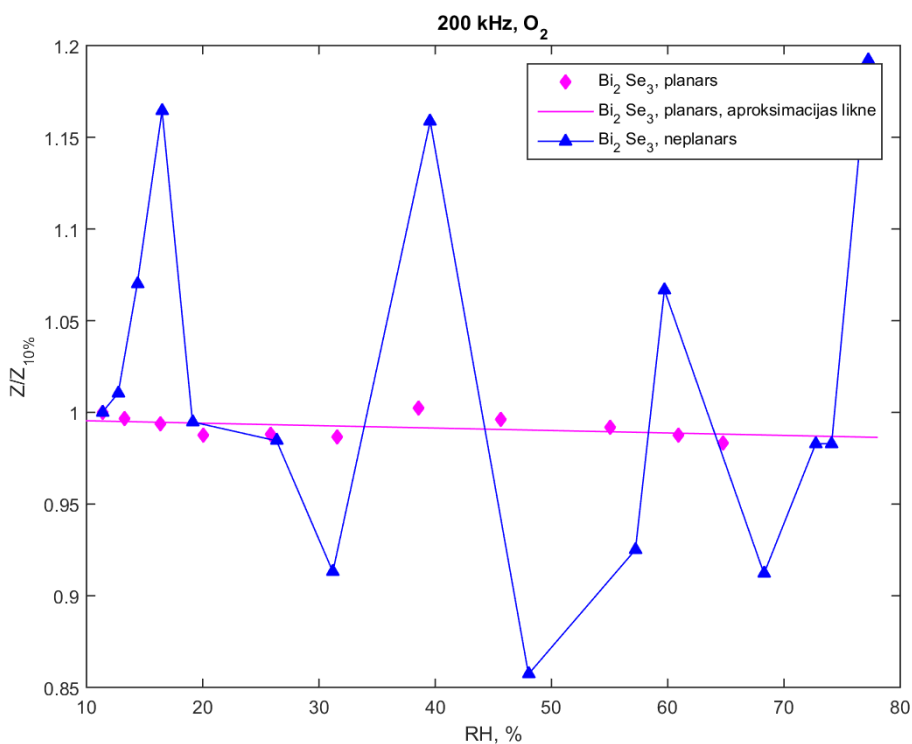
3.8.att. Normalizētas impedances izmaiņa pēc relatīvā mitruma biezām planārām Bi_2Se_3 (110 nm) un Bi_2Te_3 (95 nm) plānajām kārtiņām ar 200 kHz maiņsprieguma frekvenci slāpekļa atmosfērā.

3.3.2 Neplanāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas stabilitāte

Attēlos 3.09 un 3.10 ir redzama neplanāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas jutības atkarība no relatīvā mitruma. Tā ir salīdzināta ar planāras Bi_2Se_3 plānās kārtiņas jutību. Neplanārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ar dažādos virzienos orientētām nanostrukturām uz tās virsmas lielākās virsmas laukuma/tilpuma attiecības dēļ tiek novērota lielāka jutība uz vides izmaiņām. Neplanārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ir novērota rezistīva pārslēgšanās (skatīt 3.9 un 3.10. attēlu). Tā kā uz neplanāras plānās kārtiņas ir daudz izaugumu (nanostrukturū), tad uz tiem uzkrājas lādiņš, kurš mēdz spontāni izlādēties [39].



3.9. att. Normalizētas impedances izmaiņas atkarība no relatīvā mitruma neplanārai un planārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ar 50 Hz maiņsprieguma frekvenci O_2 atmosfērā

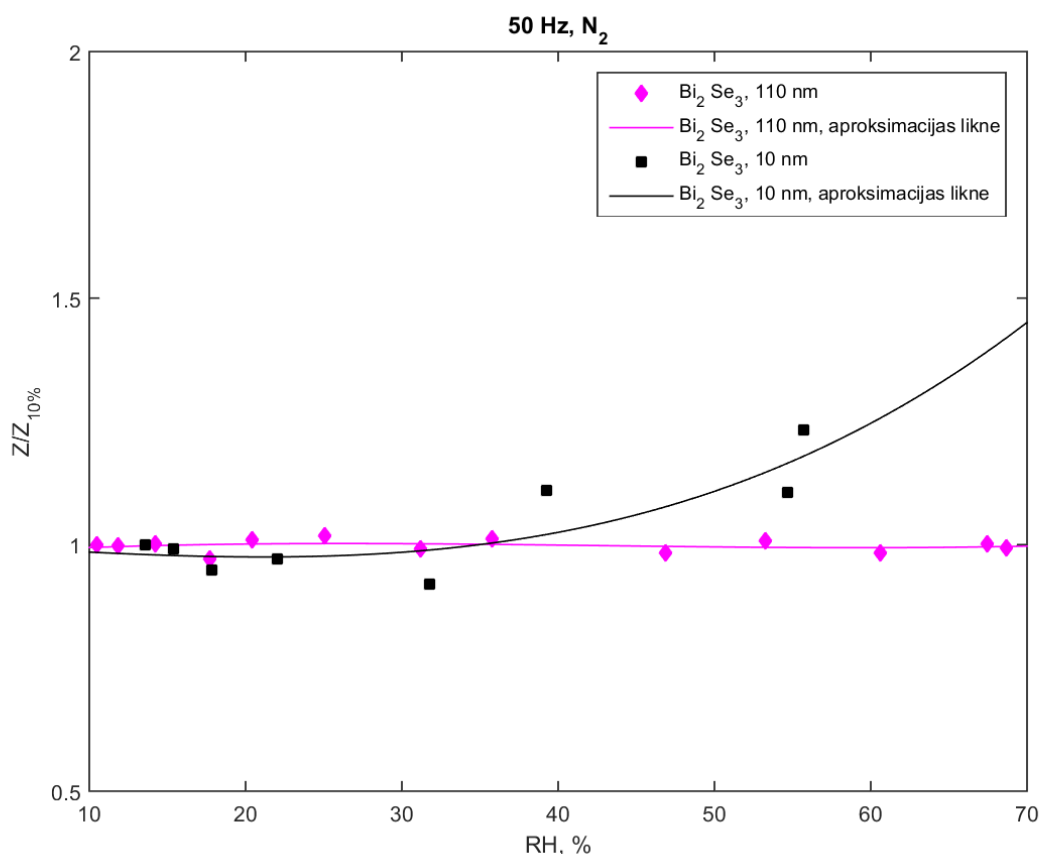


3.10. att. Normalizētas impedances izmaiņas atkarība no relatīvā mitruma neplanārai un planārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ar 200 kHz maiņsprieguma frekvenci O_2 atmosfērā

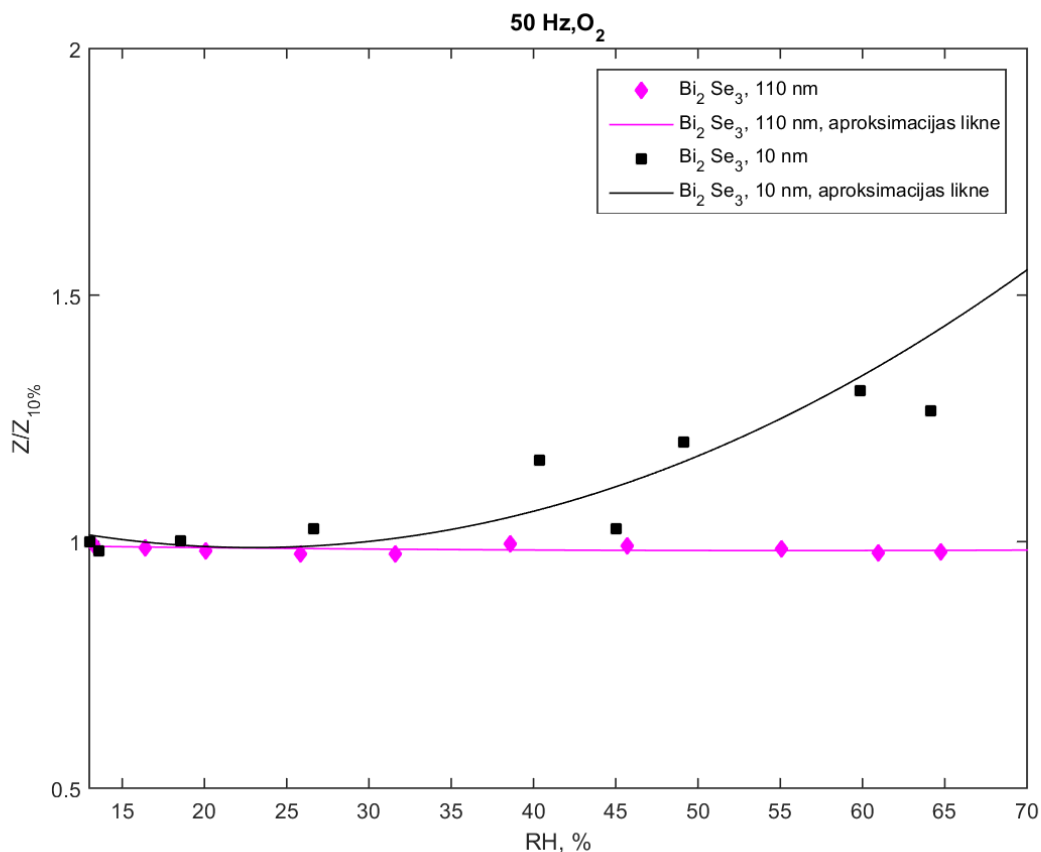
3.3.3 Ultraplānās Bi_2Se_3 plānās kārtiņas stabilitāte

Lai novērtētu ultraplānās Bi_2Se_3 plānās kārtiņas impedances stabilitāti, tā tiek salīdzināta ar biezu stabilu Bi_2Se_3 plāno kārtiņu pie dažādām frekvencēm gan slāpekļa (N_2), gan skābekļa (O_2) atmosfērās (attēli 3.8, 3.9, 3.10 un 3.11).

Attēlā 3.8 un 3.9 ir redzams, ka ultraplānai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai pie maiņsprieguma frekvences 50 Hz palielinās impedance līdz pat 50% mērīto RH diapazonā (10 līdz 70%) gan O_2 , gan N_2 atmosfērā. To var skaidrot ar to, ka ultraplānai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ir lielāka virsmas laukuma/tilpuma attiecība nekā biežai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai, un ideālos topoloģiskajos izolatoros tikai virsma ir elektriski vadoša.



3.11.att. Normalizētas impedances izmaiņas atkarība no relatīvā mitruma ultraplānai un biežai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ar 50 Hz maiņsprieguma frekvenci N_2 atmosfērā

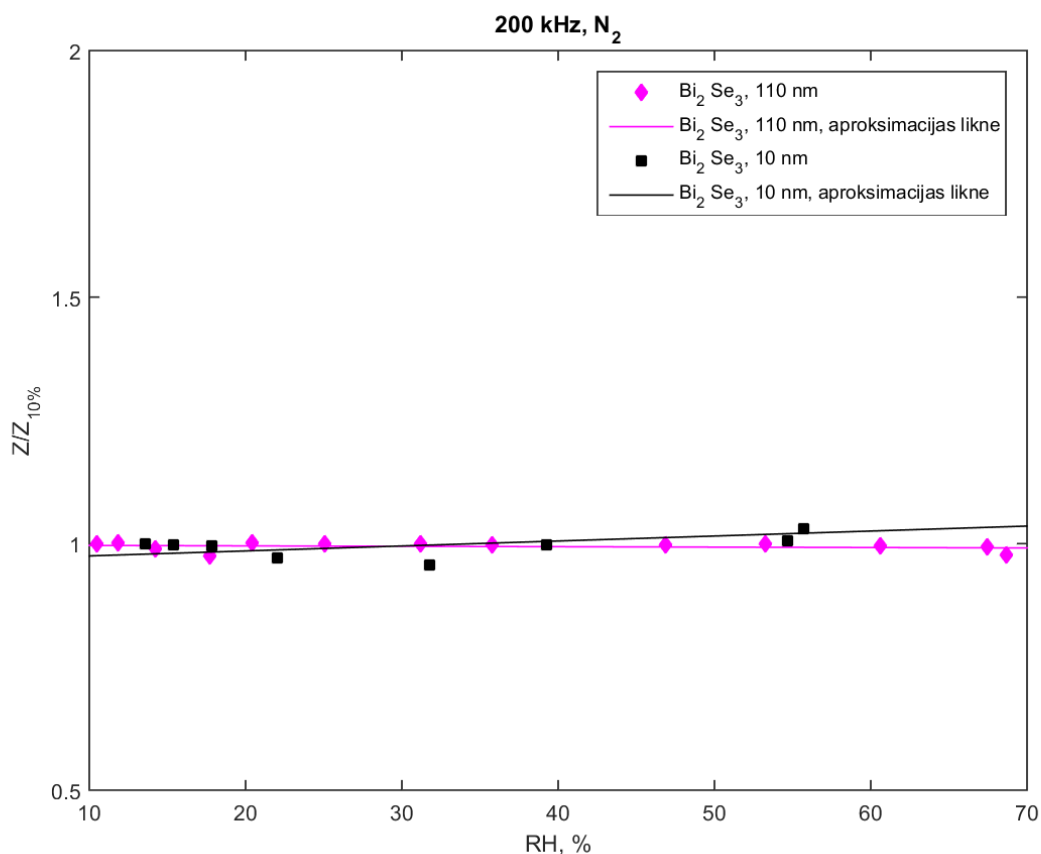


3.12. att. Normalizētas impedances izmaiņas atkarība no relatīvā mitruma ultraplānai un biežai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ar 50 Hz maiņsprieguma frekvenci O_2 atmosfērā

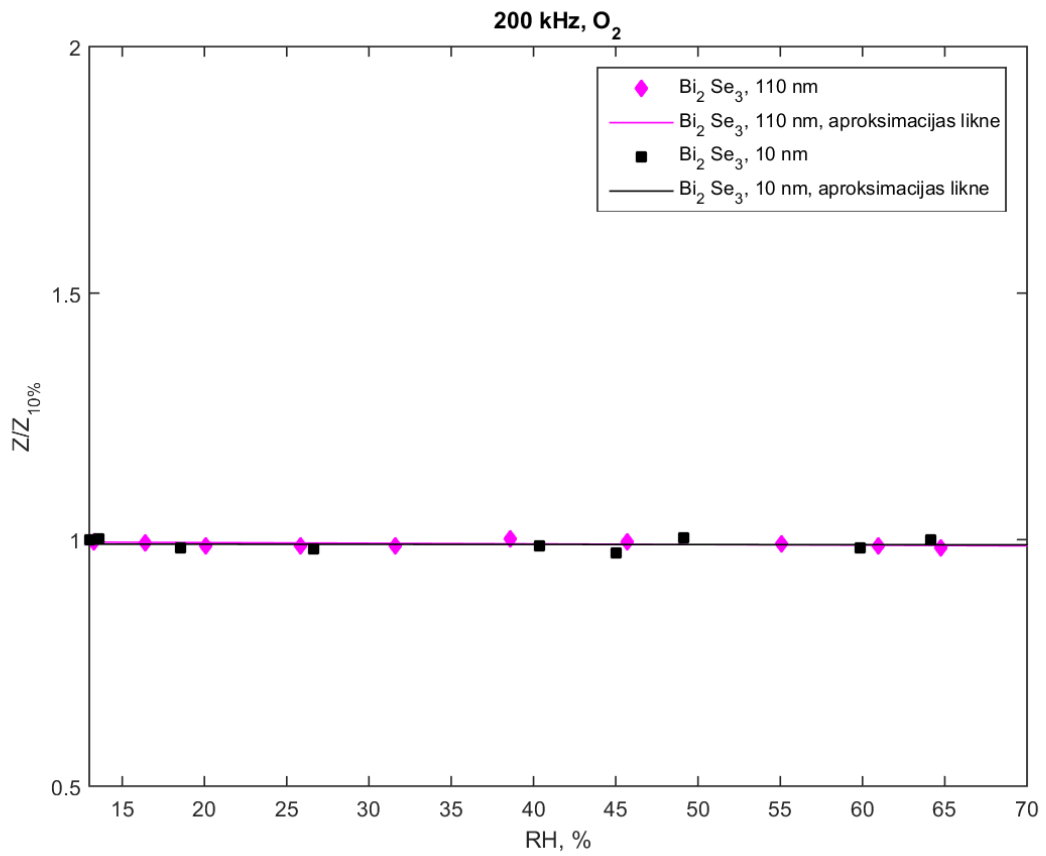
Attēlā 3.10 un 3.11 redzams, ka impedance pie 200 kHz frekvences ir stabila. Šī stabilitāte novērota gan O_2 , gan N_2 atmosfērā. Stabilitāte pie lielākām frekvencēm liecina par to, ka uz virsmas notiekošie procesi relatīvā mitruma ietekmē, tāpat kā uz Bi_2Te_3 plānās kārtiņas virsmas, ir lēni. Tika salīdzināta relatīvā mitruma ietekme O_2 un N_2 atmosfērā (skatīt attēlus 3.8 un 3.9, 3.10 un 3.11). Attēlos 3.8 un 3.9 redzams, ka jūtība abās atmosfērās ir vienāda, jo gan N_2 , gan O_2 atmosfērā impedance palielinās par 50%, palielinot RH no 10 līdz 70%.

Impedances spektru analīze (skatīt tabulu P.2 pielikumā) parāda, ka parauga kapacitāte C_1 ir ap 120 pF un ir tuva bieža parauga šī elementa kapacitātei, kas norāda, ka abi paraugi ir ar līdzīgu granulētības pakāpi. Salīdzinot ar biežām kārtiņām, ultraplānai kārtiņai novērojams izteikts polarizācijas pretestības pieaugums, palielinoties mitrumam gan slāpekļa, gan skābekļa atmosfērā. Slāpekļa atmosfērā R_2 pieaug no 10.86 pie maziem RH līdz 18.47 $k\Omega \cdot cm^2$ pie lieliem RH. Skābekļa vidū šis pieaugums attiecīgi ir no 16.74 līdz 28.4 $k\Omega \cdot cm^2$. Visiem ultraplānajiem paraugiem jāņem vērā arī pretestība R_1 , kuras vērtības pieaug, pieaugot RH. Šis pieaugums

skābekļa atmosfērā ir attiecīgi no $259 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pie maziem RH līdz $691 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pie liela RH. Slāpekļa atmosfērā šis pieaugums ir attiecīgi no $265 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pie maziem RH līdz $302 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pie liela RH. Kā redzams, skābekļa atmosfērā šis pieaugums ir lielāks. Jāatzīmē, ka impedances spektru analīzē inertā atmosfērā pie maziem mitrumiem ir jāņem vērā indukcijas elements L_1 . Tāpat kā biezākām kārtiņām, arī ultraplānu kārtiņu gadījumā ir jāņem vērā, ka elementu R_1 un L_1 lomas izvērtēšanai jāveic papildus analīzes.



3.13. att. Normalizētas impedances izmaiņas atkarība no relatīvā mitruma ultraplānai un biezai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ar 200 kHz maiņsprieguma frekvenci O_2 atmosfērā



3.14. att. Normalizētas impedances izmaiņas atkarība no relatīvā mitruma ultraplānai un biežai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ar 200 kHz maiņsprieguma frekvenci N_2 atmosfērā

SECINĀJUMI

1. Tika izstrādāta jauna sintēzes metode ultraplānu Bi_2Se_3 plāno kārtiņu bezkatalizatora PVD sintēzei, ar kuru tika konsekventi iegūtas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas ar biezumu no 6 līdz 15 nm.
2. Neplanārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai ar vidējo biezumu 300 nm iegūts divas reizes lielāks jaudas faktors nekā biežai planārai (110 nm) Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai.
3. Novērots, ka gan planāru, gan neplanāru, gan ultraplānu Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plāno kārtiņu jūtība ir vienāda skābekļa un slāpekļa vidē.
4. Novērots, ka biežu (95, 110 nm) planāru plāno kārtiņu elektriskā impedances ir stabila, t.i., nav atkarīga no relatīvā mitruma un vides.
5. Novērots, ka ultraplānajām kārtiņām ($h = 10\text{nm}$) ar lielāku virsmas laukuma/tilpuma attiecību nekā biežām plānajām kārtiņām ir lielāka jūtība uz vides izmaiņām.
6. Bi_2Se_3 plānās kārtiņas ar dažādos virzienos orientētām nanostrukturām uz tās virsmas novēro rezistīvo pārslēgšanos, ko varētu skaidrot ar lādiņu uzkrāšanos uz atsevišķām nanostrukturām un to spontānu izlādi.

PATEICĪBAS

Darba autore izsaka pateicību darba vadītājiem **Janai Andžānei** un **Donātam Ertam** par iespēju izstrādāt bakalaura darba pētījumus fantastiskā vidē, par sniegto atbalstu tad, kad liekas, ka nedēļām jau nekas nesanāk, un Janas nebeidzamo optimisma devu.

Tāpat arī paldies **Raimondam Meijam** par takas atrašanu datu mežā!

Paldies **Leldei Švinkai** un **Malvīnei Neldai Strakovai** par dienišķiem atgādinājumiem, ka viss būs labi, diskusijām nakts vidū par elektronu tramvajiem, par kafijām un šokolādes fondu, par atbalstu grūtos brīžos un satriecošu smieklu devu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] **M. Z. Hasan, C. L. Kane** “Colloquium : Topological insulators,” *Reviews of Modern Physics*, 2010.
- [2] **J. Asboth, L. Oroszlany, A. Palyi** "Topological insulators," *Lecture Notes in Physics*, 2016
- [3] **Y. Xu**, “Thermoelectric Effects and Topological Insulators,” *Chinese Physics B*, pp. 1–15, 2016.
- [4] **J.-C. Zheng**, “Recent advances on thermoelectric materials,” *Frontiers of Physics in China*, vol. 3, no. 3. p. 12, 2011.
- [5] **N. Xu, Y. Xu, and J. Zhu**, “Topological insulators for thermoelectrics,” *Quantum Mater.*, no. June, pp. 1–9, 2017.
- [6] **Y. Sun et al.**, “Atomically Thick Bismuth Selenide Freestanding Single Layers Achieving Enhanced Thermoelectric Energy Harvesting,” *Journal of the American Chemical Society*, pp. 16–19, 2012.
- [7] **C. L. Kane and E. J. Mele**, “Z₂ topological order and the quantum spin hall effect,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 14, pp. 3–6, 2005.
- [8] **H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang**, “Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface,” *Nature Physics*, vol. 5, no. 6, pp. 438–442, 2009.
- [9] **F. Ortmann, S. Roche, and S. O. Valenzuela**, “Topological Insulators. Fundamentals and perspectives," *Wiley*, 2015.
- [10] **C. Kane and J. Moore**, “Topological insulators,” *Physics World*, vol. 24, no. 2. pp. 32–36, 2011.
- [11] **J. E. Brom**, “Growth and characterization of bismuth selenide thin films by chemical vapor deposition,” *The Pennsylvania State University*, 2014.
- [12] **Y. Ando**, “Topological Insulator Materials,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 82, pp. 1–32, 2013.
- [13] **J. E. Moore**, “The birth of topological insulators,” *Nature*, vol. 464, no. 7286. pp. 194–198, 2010.
- [14] **Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang & Shou-Cheng Zhang**, “Topological insulators in Bi₂Se₃ Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface”, *Nature Physics*, vol.5, pp. 438-442, 2009.
- [15] **J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, I. M. Vishik, Z. X. Shen, B. Bi**, “in-situ Angle

- Resolved Photoemission Spectroscopy," *Applied Physics Letters*, pp. 3–6, 2018.
- [16] **Howard E. Katz, Theodore O. Poehler**, "Innovative Thermoelectric Materials: Polymer, Nanostructure and Composite Thermoelectrics," John Hopkins University, USA: Imperial College Press, 2016
- [17] **Sir John Houghton** "Global Warning: The Complete Briefing," *Cambridge University Press*, pp. 409–412, 2015
- [18] **X. Zhang and L.-D. Zhao**, "Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity," *Journal of Materiomics*, vol. 1, no. 2. pp. 92–105, 2015.
- [19] **Yong Xu**, "Thermoelectric effects and topological insulators", *Chinese Physics B*, vol.25, No. 11, 2016
- [20] **A. Bulusu and D. G. Walker**, "Review of electronic transport models for thermoelectric materials," *Superlattices and Microstructures*, vol. 44, no. 1. pp. 1–36, 2008.
- [21] **H. J. Goldsmid**, "Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation," *Materials*, vol. 7, no. 4. pp. 2577–2592, 2014.
- [22] **X. H. Ji, X. B. Zhao, Y. H. Zhang, B. H. Lu, and H. L. Ni**, "Synthesis and properties of rare earth containing Bi₂Te₃ based thermoelectric alloys," *Materials in Science in Semiconductor Processing*, vol. 387, pp. 282–286, 2005.
- [23] **K. Kadel, Latha Kumari, WZ Li, Jian Yu Huang, Paula P. Provencio**, "Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi₂Se₃ Nanostructures", *Nanoscale Research Letters*, 2011.
- [24] **N. Auparay**, "Room Temperature Seebeck Coefficient Measurement of Metals and Semiconductors," *Advanced Materials*. pp. 1–7, 2013.
- [25] **S. B. Riffat and X. Ma**, "Thermoelectrics: A review of present and potential applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, no. 8. pp. 913–935, 2003.
- [26] **C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani**, "Nanoscience. Nanotechnologies and Nanophysics," *Springer*, 2007.
- [27] **K. Seshan**, "Handbook of thin-film deposition processes and techniques," *William Andrew Publishing New York*, 2001.
- [28] **Marc J. Madou**, "Fundamentals of Microfabrication and nanotechnology" *CRC Press, Vol II*, 2011 .
- [29] **K. L. Choy**, "Chemical vapour deposition of coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 48, no. 2. pp. 57–170, 2003.
- [30] **G. Kunakova**, "Elektronu transports bismuta halkogenīdu nanovadu virsmas slānī un tilpumā," *Latvijas Universitāte*, 2015.

- [31] **D. Teweldebrhan, V. Goyal, and A. A. Balandin**, “Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1209–1218, 2010.
- [32] **G. S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid**, "Thermoelectrics. Basic principles and New Material Developments," *Springer*, 2001
- [33] **G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer**, “Complex thermoelectric materials”, *Nature materials*, vol.7, February 2008.
- [34] **X.Shi**, “p -type Bi₂Se₃ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 19. p. 195208, 2009.
- [35] **R. R. Schaller**, "Moore's Law: past, present and future," *IEEE Spectrum*, 2016
- [36] **S. Cho, N. P. Butch, J. Paglione, and M. S. Fuhrer**, “Insulating Behavior in Ultrathin Bismuth Selenide Field Effect Transistors,” *Nanoletters* pp. 1925–1927, 2011.
- [37] **B. Liu, W. Xie, Y. Wang, D. Cai, D. Wang, L. Wang, Y. Liu, Q. Li, T. Wang,** “Surrounding Sensitive Electronic Properties of Bi₂Te₃ Nanoplates—Potential Sensing Applications of Topological Insulators,” *Nature Scientific Reports*, vol. 4, no. 1, p. 4639, 2015.
- [38] **G. Kunakova, R.Meija, I. Bite, J.Prikulis, J.Kosmaca, J.Varghese, J.D.Holmes, D.Erts** ”Sensing properties of Bi₂S₃ nanowire arrays," *Physics Scripta*, Vol 90, No 9 2015.
- [39] **R. Meija, G. Kunakova, J. Prikulis, J. M. Varghese, J. D. Holmes, and D. Erts**, “Relative Humidity Dependent Resistance Switching of Bi₂S₃ Nanowires,” vol. 2017, 2017.
- [40] **Alex Chao**, "Handbook of Accelerator Physics and Engineering" *World Scientific Pub Co Inc.*, 1999.
- [41] **L. Drive**, "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy" *Gamry Instruments*, 2009.
- [42] **J. Andzane, G. Kunakova, S. Charpentier, V. Hrkac, L. Kienle, M. Baitimirova, T. Bauch, F. Lombardi, D. Erts**, “Catalyst-free vapour-solid technique for deposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ nanowires/nanobelts with topological insulator properties”, *Nanoscale*, vol. 7, pp. 15935-15944, September 2015.
- [43] **O. Concepción Díaz, O. de Melo Pereira, A. Escobosa Echavarría**, “Substrate influence on preferential orientation of Bi₂Te₃ layers grown by physical vapor transport using elemental Bi and Te sources,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 198, pp. 341–345, 2017.
- [44] **J. Andzane, K. Buks, M. Zubkins, M. Baitimirova, M. Romanova, K. Bieza, M. Marnuza, M. Bechalany, D. Erts**, “Substrate- and synthesis related variations in

morphology , electronic and thermoelectrical properties of Bi₂Se₃ nanostructures deposited by catalyst-free vapour-solid technique," *vĕl nepublicĕts*

- [45] **M. T. Vaughan, S. Guggenheim** "Elasticity of Muscovite and Its Relationship to Crystal Structure," *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1986
- [46] **L. J. van der Pauw**, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips Technical Review*, vol. 20. pp. 220–224, 1958.
- [47] **Y. Tochigi**, "Service Manual," *Sharp Corporation*, 2012.
- [48] **C. F. Forney and D. G. Brandl**, "Control of Humidity in Small Controlled-environment Chambers using Glycerol-Water Solutions," *Hort Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 52–54, 1992.
- [49] **T. Yamamoto**, "Humidity Sensors," *Hyomen Kagaku*, vol. 5, no. Special, pp. 255–261, 1984.
- [50] **J. Yang and T. Caillat**, "Thermoelectric Materials for Space," *MRS Bulletin*, vol. 31, 2017.

DALĪBA KONFERENCĒS

Darba rezultāti tika publicēti šādās konferencēs.

1. LU 76. konference. Ķīmiskā fizikas institūta un Fizikas un matemātikas fakultātes apvienotā apakšsekcija “Nanoelektronika, nanotehnoloģijas radiācijas procesi”,

02.02.2018 Rīga

M. Sjomkāne, E. Kauranenes, M. Baltimirova, A. Nečiporenko, P. Anšics, J. Andžāne, D. Erts

“Ultraplānu Bi_2Se_3 kārtiņu sintēze uz dažādām virsmām”

Prezentācija

Darba rezultāti tiks publicēti šādās konferencēs

1. Starptautiskā konference “Advanced materials and nanotechnologies,” 27-31.08.2017
Palanga, Lietuva.

M. Sjomkāne, L. Švinka, R. Meija, J. Andžāne, D. Erts

“Environmental stability of bismuth chalcegonide thin films with different thickness and morphology”

Stenda referāts

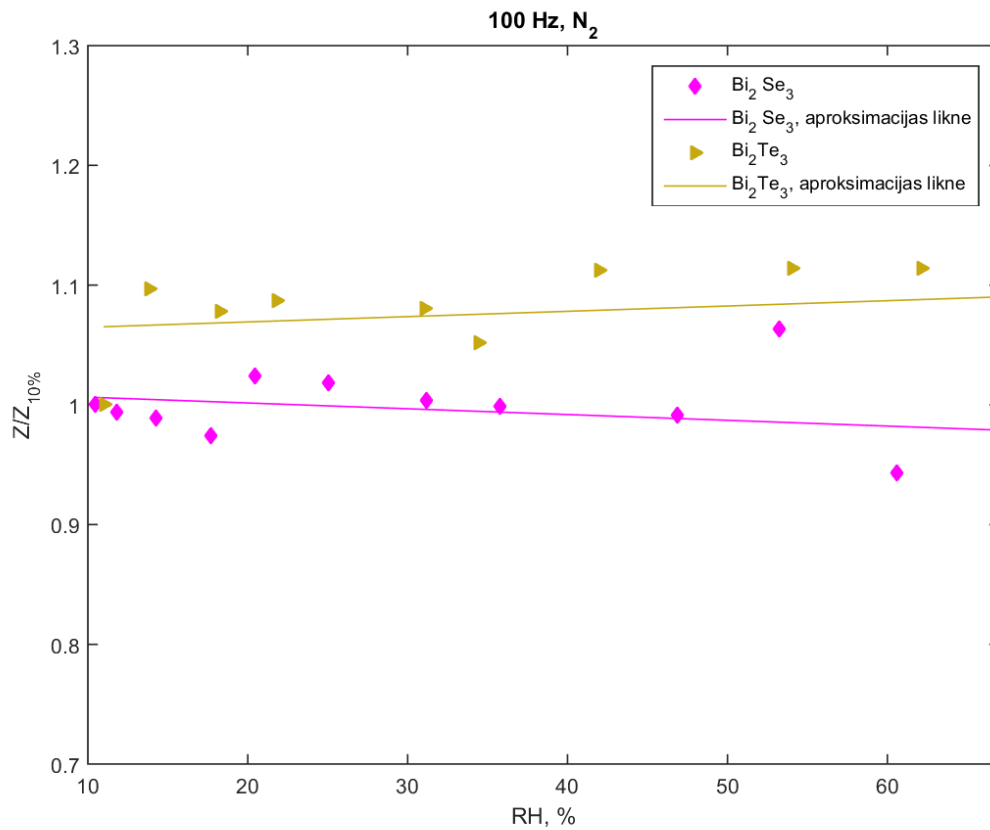
Noteiktā RH iegūšanai izmantotie ūdens un glicerīna tilpumi

<i>RH, %</i>	<i>G_v, ml</i>	<i>H_v, ml</i>
10	40.6	0.0
15	40.6	0.8
20	40.6	2.0
25	40.6	3.3
30	40.6	4.8
35	40.6	6.5
40	40.6	8.4
45	40.6	10.5
50	40.6	13.0
55	40.6	16.0
60	40.6	19.6
65	40.6	24.0
70	40.6	29.7
75	40.6	37.4
80	40.6	48.3
85	40.6	65.7
90	40.6	98.6

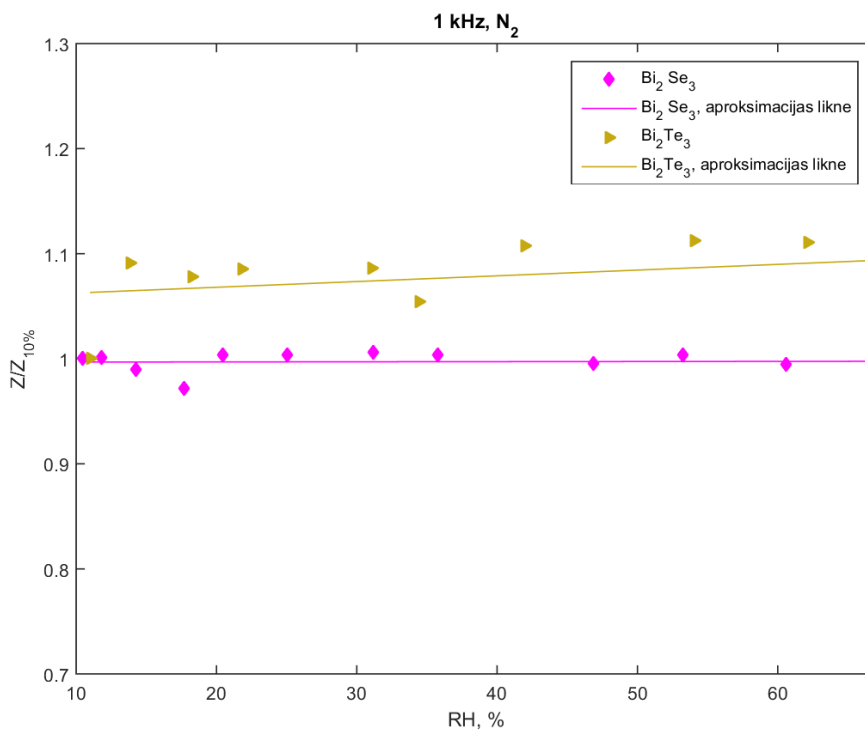
Aprēķinātie impedanci raksturojošie lielumi

Impedances spektrs	<i>L, H</i>	<i>R₁, Ω</i> <i>· cm⁻²</i>	<i>R₂, kΩ · cm⁻²</i>	<i>C1, pF · cm⁻²</i>
1. BiSe biezs O ₂ mazs rh	0,12e-02 (51%)	593 (46%)	7,27 (0.4%)	105 (8%)
2. BiSe biezs O ₂ liels rh		285 (52%)	6,88 (2%)	98 (5%)
3. BiSe biezs N ₂ mazs rh	0,13e-02 (37%)	590 (39%)	7,05 (0,3%)	106 (7%)
4. BiSe biezs N ₂ liels rh			7,02 (0,3%)	90 (1,7%)
5. BiSe ultrapl. O ₂ mazs rh		259 (33%)	16,74 (0,5%)	112 (1.2%)
6. BiSe ultrapl. O ₂ liels rh		691 (38%)	28,40 (1,4%)	120 (2,9%)
7. BiSe ultrapl. N ₂ mazs rh	0,31e-04 (78%)	265 (19%)	10,86 (0,6%)	112 (2,1%)
8. BiSe ultrapl. N ₂ liels rh		302 (97%)	18,47 (1,7%)	118 (4,1%)
9. BiSe kvarc O2 11%			36.4 (1.5)	109 (2.5)
10. BiSe kvarc O2 74%		0..20	0.005 (2.3%)	248 (15%)
	Uz šķērsriezumu			

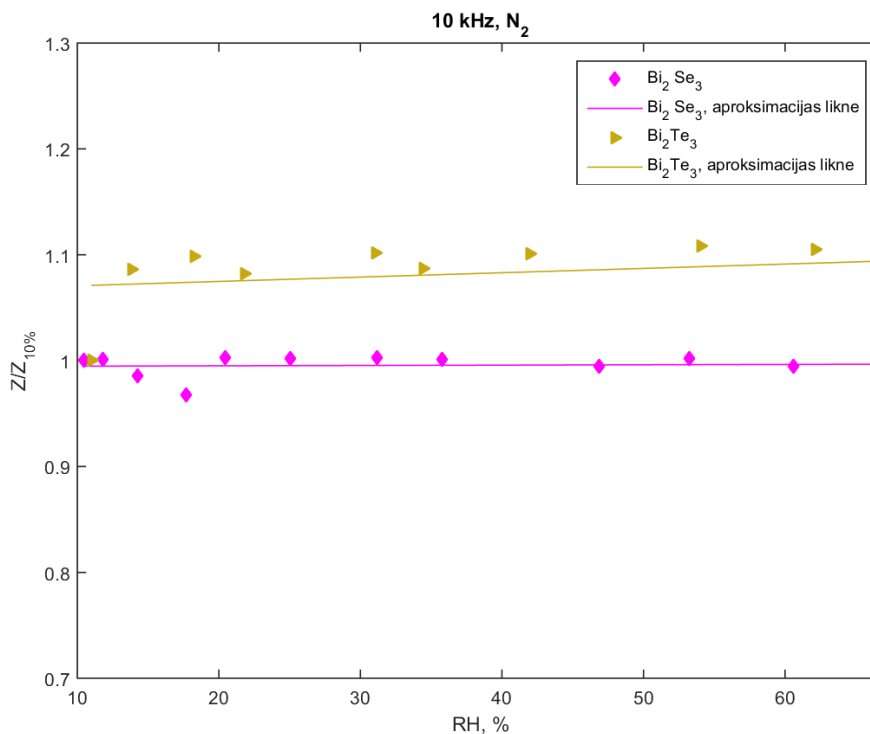
11. BiSe kvarc N2 11%	0.23e-7 (50%)		0.001 (1.1%)	2.1 μ F (2.5%)
12. BiSe biezs N2 maz rh			0.070 (0.4%)	8.88 μ F (1.6%)
13. BiSe biezs O2 maz rh		0.01 (71%)	0.003 (4.5)	1.89 μ F (4.6%)
14. BiSe kvarc O2 74%		0.02 (50%)	0.005 (1.9%)	2.49 μ F (1.5%)



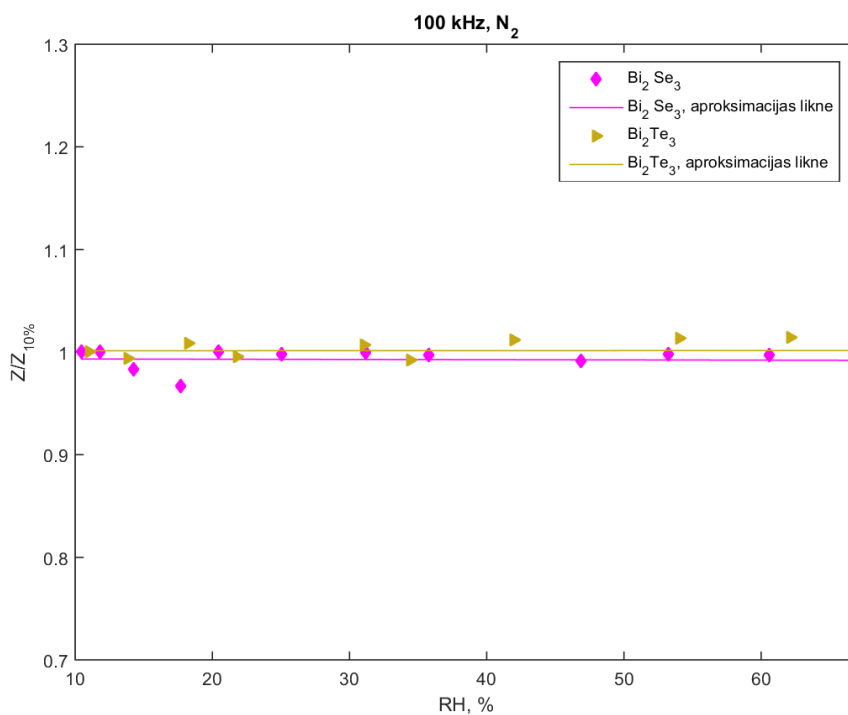
P. 3. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH planārām Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānajām kārtiņām pie frekvences 100 Hz.



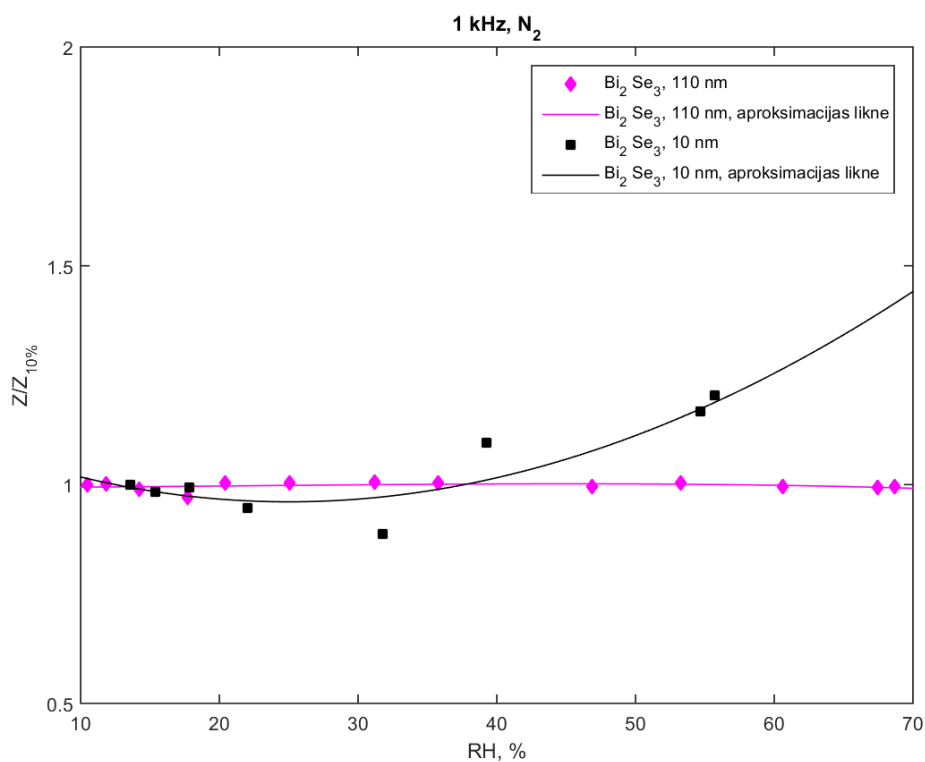
P. 1. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH planārām Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānajām kārtiņām pie frekvences 1k Hz.



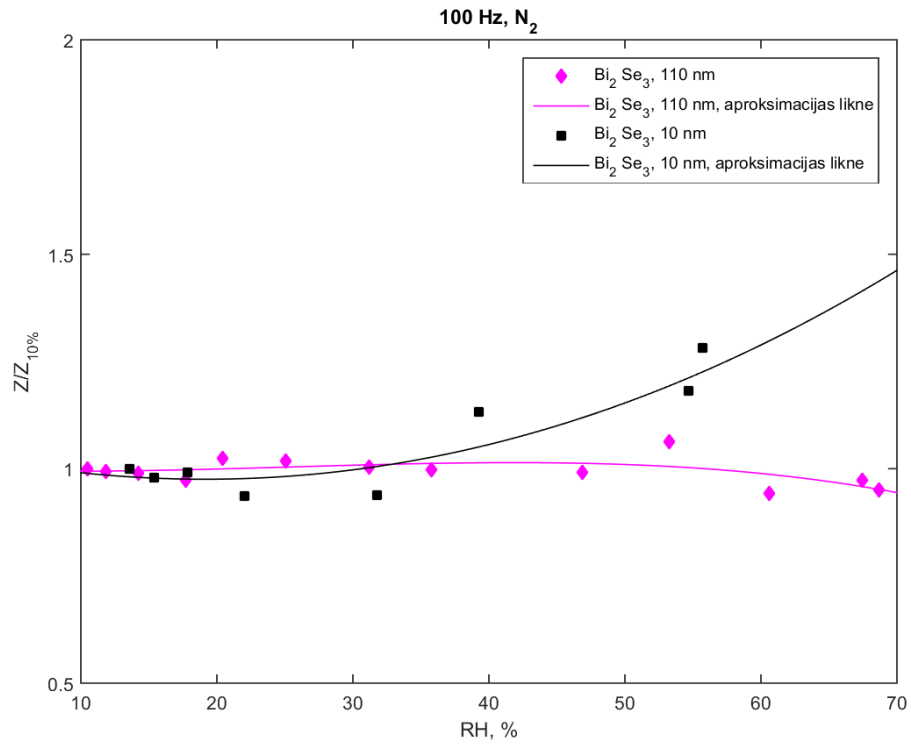
P. 2. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH planārām Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānajām kārtiņām pie frekvences 10kHz.



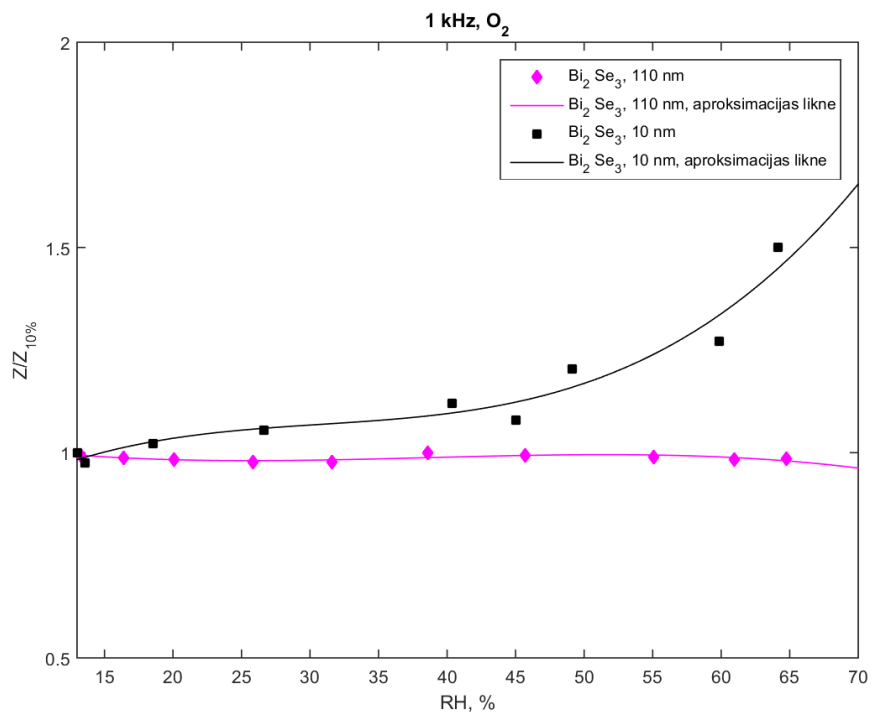
P. 4. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH planārām Bi_2Se_3 un Bi_2Te_3 plānajām kārtiņām pie frekvences 100 kHz.



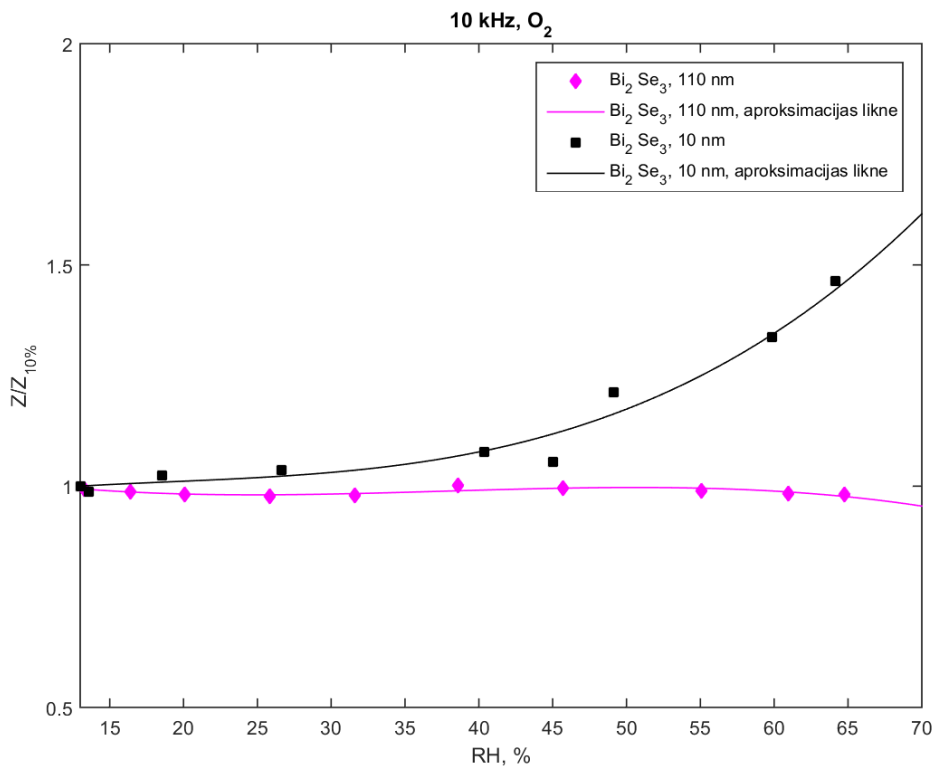
P. 5. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH ultraplānai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai pie frekvences 1 kHz.



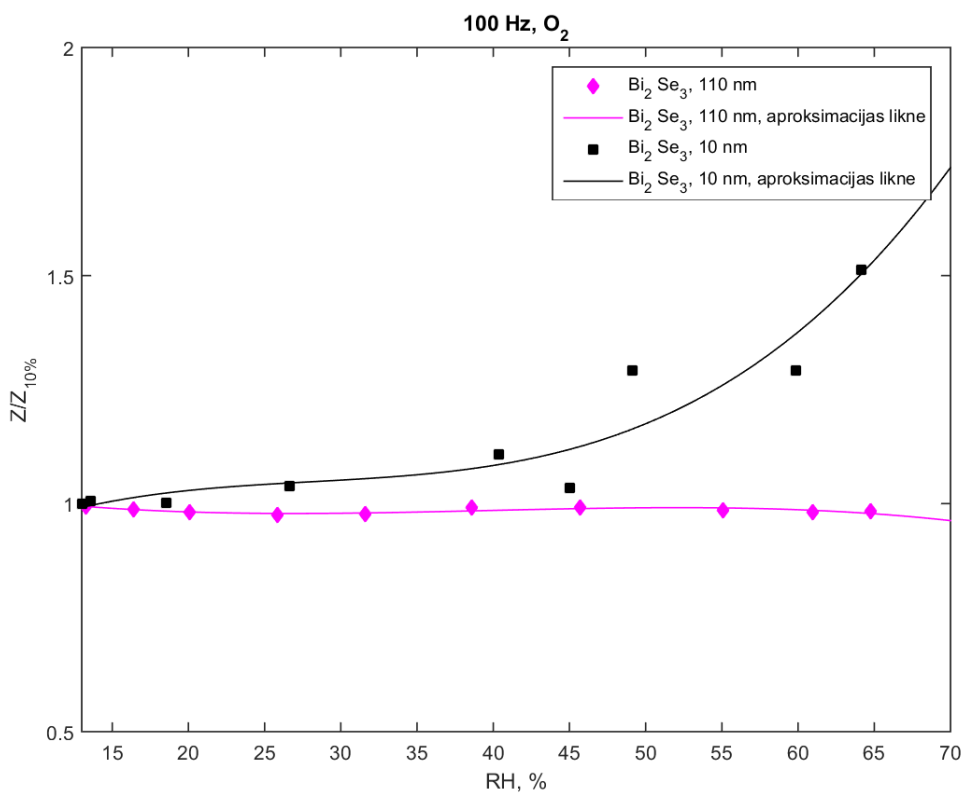
P. 6. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH ultraplānai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai pie frekvences 100 Hz.



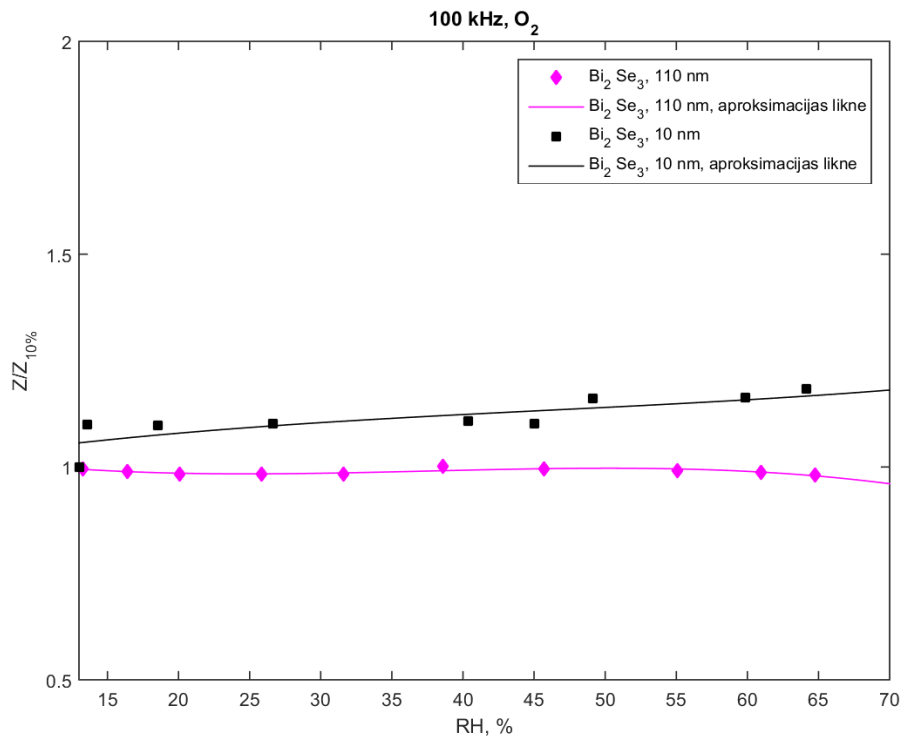
P. 8. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH ultraplānai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai pie frekvences 1kHz.



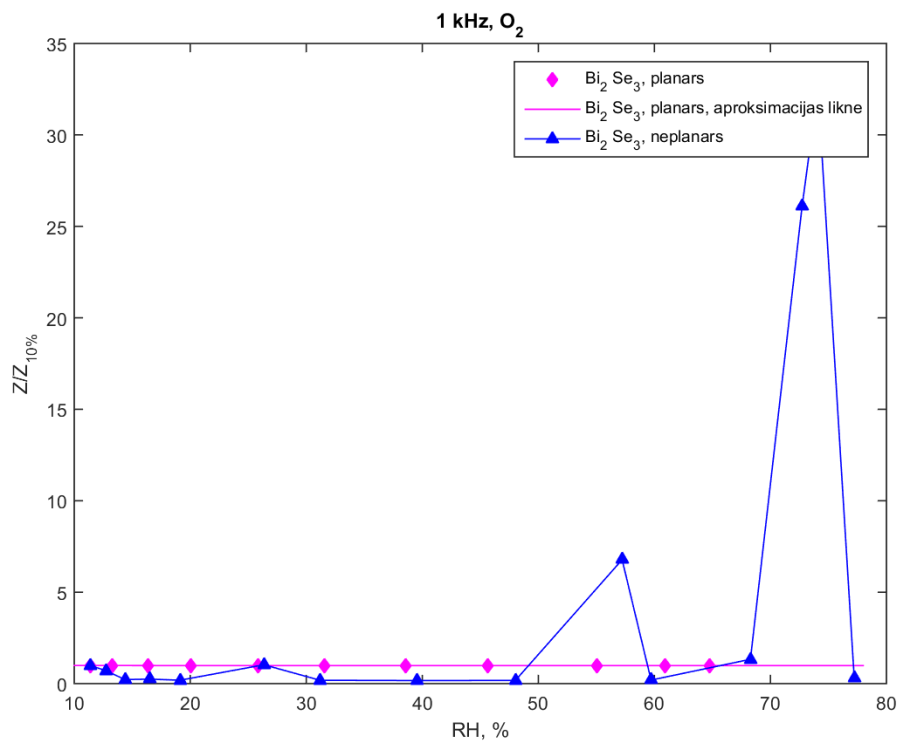
P. 9. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH ultraplānai Bi_2Se_3 plānajai kārtīņai pie frekvences 10 kHz.



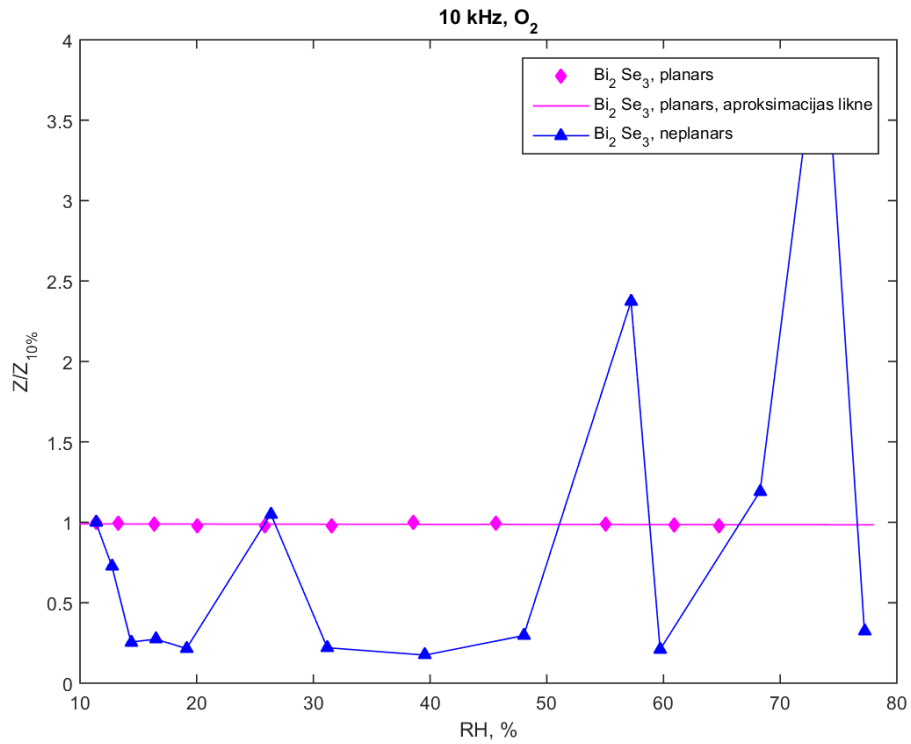
P. 10. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH ultraplānai Bi_2Se_3 plānajai kārtīņai pie frekvences 100 Hz.



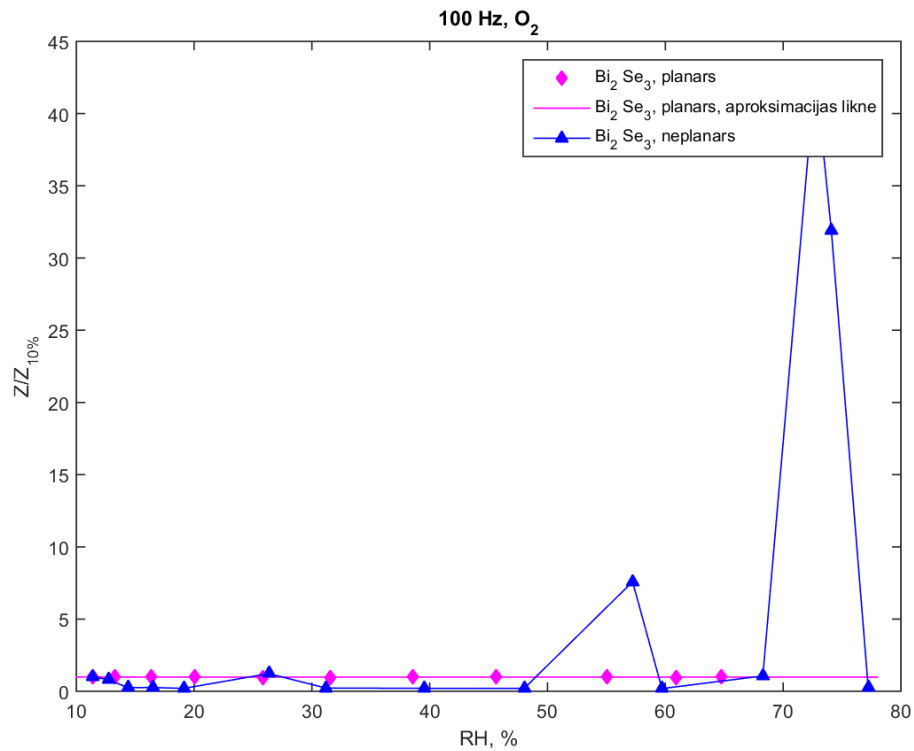
P. 11. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH ultraplānai Bi_2Se_3 plānajai kārtīņai pie frekvences 100 kHz.



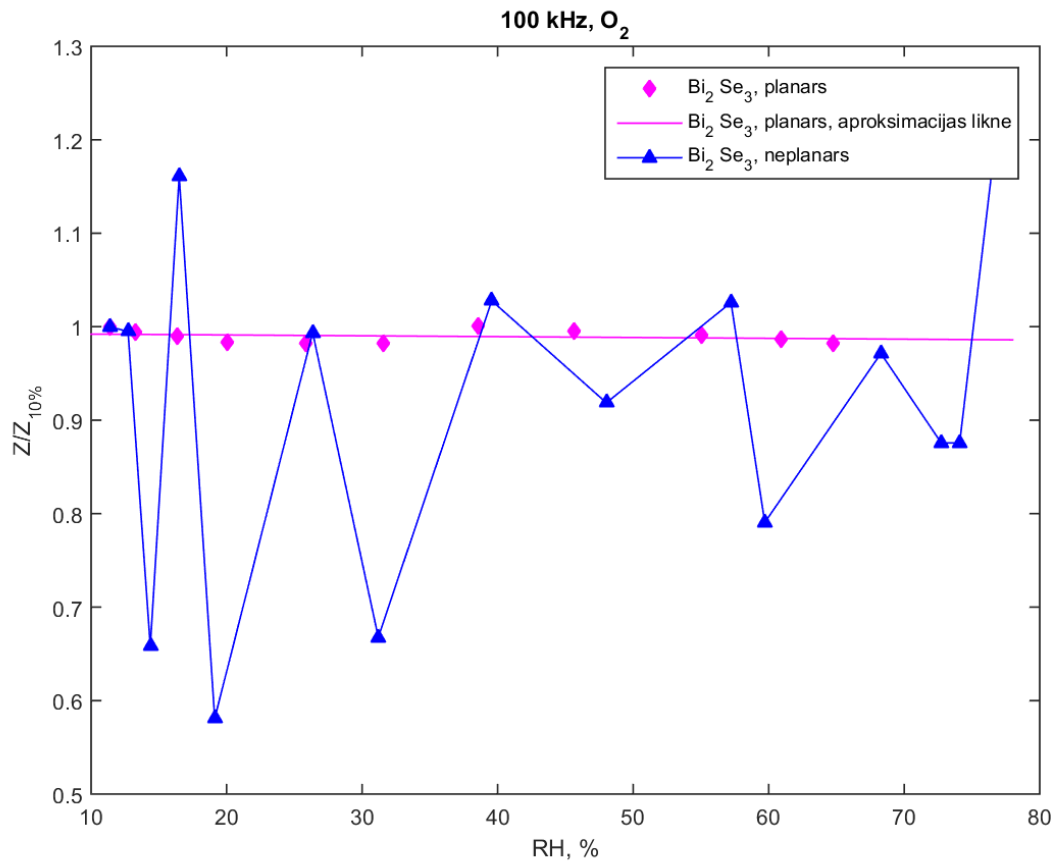
P. 12. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH neplanārai Bi_2Se_3 plānajai kārtīņai pie frekvences 1 kHz.



P. 13. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH neplanārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai pie frekvences 200 Hz.



P. 14. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH neplanārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai pie frekvences 100 Hz.



P. 15. att. Relatīvās Impedances izmaiņas no RH neplanārai Bi_2Se_3 plānajai kārtiņai pie frekvences 100 kHz.