

TÁN XẠ RAMAN CỦA VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN (Bi, Sb)₂Te_{3+δ} TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP GRADIENT FREEZE

Ngô Thu Hương

Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội

M. Koyano, G. Nakamoto và M. Kurisu

Viện Khoa học và Công nghệ Tiên tiến Nhật Bản (JAIST)

Ảnh hưởng của hàm lượng Te dư lên năng lượng phonon trong hệ Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0+δ} đã được khảo sát qua phép đo tán xạ Raman. Phổ tán xạ Raman của các mẫu này đưa ra ba đỉnh Raman biểu thị qua mô hình phonôn A¹_{1g}, A²_{1g} và E²_g. Sự phụ thuộc của độ rộng nửa cực đại (FWHM) vào hàm lượng Te dư và tần số phonôn cho phép giả thiết rằng hàm lượng Te dư được đưa vào tới 0,4 có tác dụng làm ổn định tinh thể góc và nâng cao chất lượng của các mẫu Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0+δ}.

1. Mở đầu

Hệ vật liệu nhiệt điện (Bi, Sb)₂Te₃ có cấu trúc tứ diện thoi thuộc nhóm không gian R_{3m} [1]. Chúng được biết đến như là những vật liệu tốt nhất cho các ứng dụng nhiệt điện ở nhiệt độ phòng. Hằng số mạng *a* và *c* tương ứng là 4,396 Å và 30,44 Å. Từ những năm 1990, Bi₂Te₃ là vật liệu được nghiên cứu rất sôi nổi. Rất nhiều nghiên cứu trên các mẫu đơn tinh thể, đa tinh thể, màng mỏng, các mẫu chế tạo bằng phương pháp ép nóng hoặc pha tạp với vật liệu khác nhằm nâng cao tính chất nhiệt điện của hệ vật liệu này.

Hệ số dẫn nhiệt của hệ vật liệu này ở nhiệt độ phòng là $1,5 \times 10^{-2}$ Wcm⁻¹K⁻¹. Thông thường độ dẫn nhiệt κ là tổng của hai thành phần: dẫn nhiệt do điện tử κ_e và dẫn nhiệt do mạng κ_L . Phần dẫn nhiệt do mạng κ_L chỉ ra vai trò quan trọng của dao động mạng lên các đặc

trung của vật liệu nhiệt điện. Nghiên cứu phân bố của hệ thống phonon là cần thiết để hiểu sâu về hiện tượng nhiệt điện.

Như ta đã biết, phổ Raman của đơn tinh thể Bi_2Te_3 hoặc Bi_2Se_3 bao gồm ba đỉnh thuộc mô hình phonon A^1_{1g} , A^2_{1g} và E^2_g [2, 3]. Trong quá trình đo, phổ Raman thu được sẽ khác nhau khi kính phân cực để theo hướng xx hay hướng xy.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi làm sáng tỏ mối liên hệ giữa nồng độ Te dư và hệ phonon của các hợp chất $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0+\delta}$ ($0,0 \leq \delta \leq 0,40$) bằng phép đo tán xạ Raman.

2. Thực nghiệm

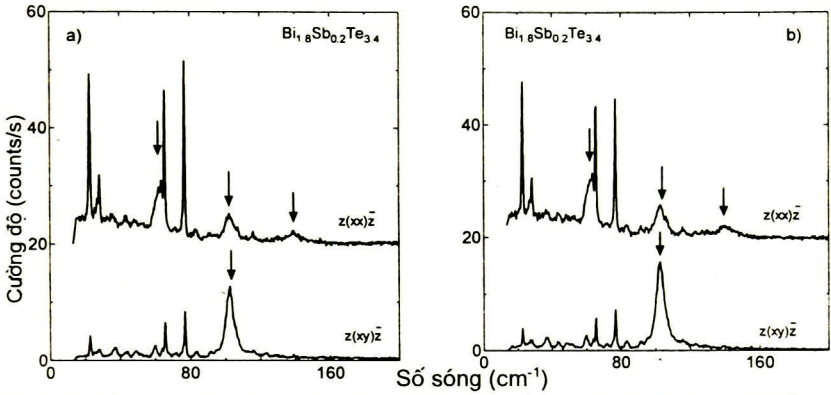
Các vật liệu ban đầu Bi, Sb, Te có độ sạch 6N phối liệu theo thành phần hợp thức của hệ $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0+\delta}$ ($0,0 \leq \delta \leq 0,40$) được đưa vào ống thạch anh với chân không đến 1×10^{-5} Torr. Mẫu được nung nóng chảy ở nhiệt độ 610 °C và giữ trong 12 tiếng. Quá trình này được lặp lại ba lần nhằm tạo ra sự đồng nhất trong mẫu. Các đơn tinh thể được nuôi bằng phương pháp Gradient Freeze với tốc độ 1,25 mm/giờ [4].

Tán xạ Raman của các mẫu $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0+\delta}$ được đo trên máy Yvon Ramanor T64000 với đề tích tợ CCD. Nguồn lade được sử dụng có bước sóng 514,5 nm với công suất 100 mW. Tất cả các mẫu dùng để đo tán xạ Raman được cắt từ phần giữa của thỏi đơn tinh thể theo trục a có kích thước $2 \times 2 \times 20 \text{ mm}^3$. Các mẫu được đo dọc theo trục a trên cả hai mặt của mẫu hình hộp chữ nhật. Tại mỗi điểm, phép đo đều tiến hành trên các đối xứng hình học $z(xx)_Z^-$ và $z(xy)_Z^-$.

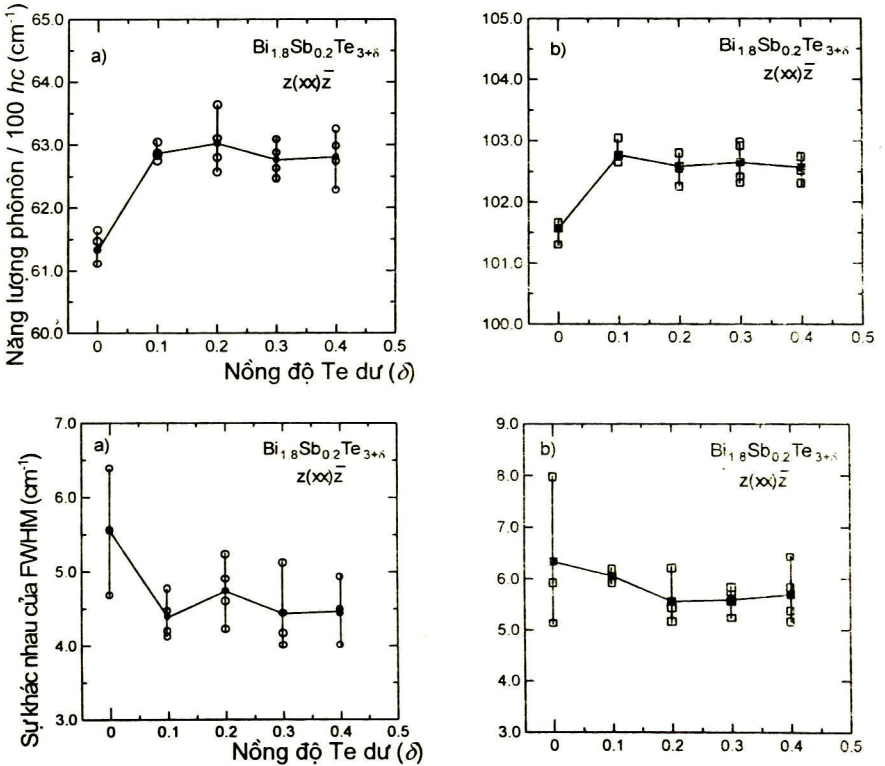
3. Kết quả và thảo luận

Phổ Raman của các mẫu $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0+\delta}$ ($\delta = 0,0 - 0,40$) được đo trên mặt phẳng c và mặt đối diện với cả hai đối xứng hình học $z(xx)_Z^-$ và $z(xy)_Z^-$. Kết quả cho thấy phổ Raman của tất cả các mẫu đều có dạng tương tự nhau. Hình 1 đưa ra phổ Raman của mẫu $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,4}$ đo trên mặt phẳng c (Hình 1.a) và trên mặt đối diện (Hình 1.b). Những phổ được đo theo đối xứng $z(xx)_Z^-$ có ba đỉnh tương ứng với bước sóng 64, 101 và 138 cm^{-1} . Ba đỉnh này được đồng nhất là A^1_{1g} , E^2_g và A^2_{1g} qua mô hình phonon. Tất cả các phổ xung quanh vùng có bước sóng 101 cm^{-1} có cường độ lớn nhất và độ rộng của đỉnh là nhỏ nhất. Trong khi đó, bước sóng cỡ 138 cm^{-1} , các phổ thu được lại có

cường độ thấp nhất và độ rộng của các phổ rộng nhất. Tuy vậy, phép đo với đối xứng $z(xy)\bar{z}$ chỉ có duy nhất một đỉnh E_g^2 xuất hiện.

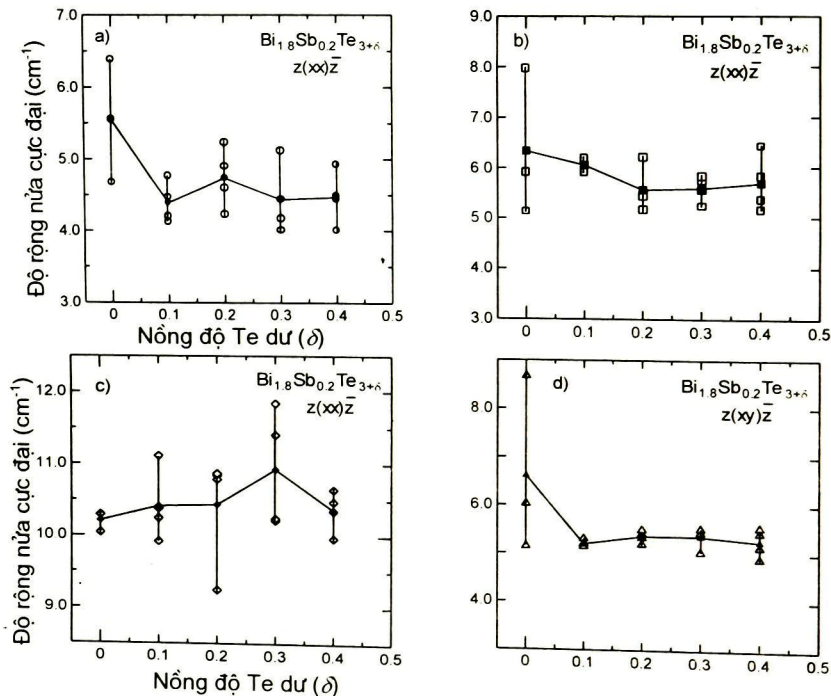


Hình 1: Phổ Raman của mẫu $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.4}$: a) trên mặt phẳng c; b) mặt đối diện mặt phẳng c.



Hình 2: Sự phụ thuộc vào nồng độ Te dư của độ rộng nửa cực đại trong hệ mẫu $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0+\delta}$ theo đối xứng $z(xx)\bar{z}$ tại các đỉnh (a: A_{1g}^2 ; b: A_{2g}^2 ; c: E_{1g}^2), và theo đối xứng $z(xy)\bar{z}$ (d: A_{2g}^2).

Sự phụ thuộc của năng lượng phonon vào nồng độ Te dư của hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0+\delta}$ được đưa ra trên hình 2 theo đối xứng $z(xx)\bar{z}$ và $z(xy)\bar{z}$. Hình 2a, 2b, 2c thu được từ đối xứng $z(xx)\bar{z}$ tại ba đỉnh A^1_{1g} , E^2_g và A^2_{1g} tương ứng, hình 2d thu được từ phép đo đối xứng $z(xy)\bar{z}$ của đỉnh E^2_g . Các ký hiệu hình tròn rỗng là các giá trị thực nghiệm còn ký hiệu hình tròn đặc là giá trị trung bình của chúng. Mỗi một phép đo được tiến hành ít nhất tại 4 điểm trên cùng một mặt phẳng của mẫu. Năng lượng phonon tăng khi δ tăng từ 0.0 đến 0.10 và dường như không thay đổi khi δ lớn hơn. Năng lượng phonon không phụ thuộc vào nồng độ Te dư chỉ ra rằng các nguyên tử Te dư không ảnh hưởng đến dao động mạng của $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$. Điều này cho ta thấy có sự tách ra của Te dư ở phần đỉnh của khối tinh thể.



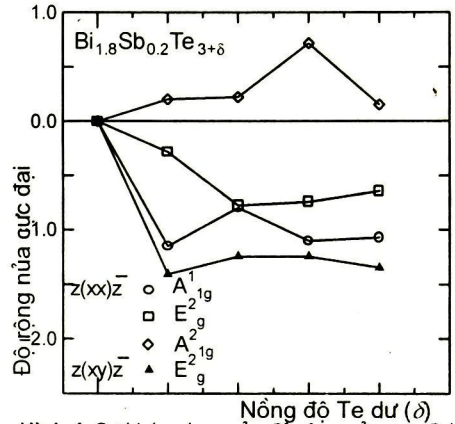
Hình 3: Sự phụ thuộc vào nồng độ Te dư của độ rộng nửa cực đại trong hệ mẫu $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0+\delta}$ theo đối xứng $z(xx)\bar{z}$ tại các đỉnh (a: A^1_{1g} ; b: A^2_{1g} ; c: E^2_g) và theo đối xứng $z(xy)\bar{z}$ (d: A^2_g).

Độ rộng nửa cực đại của các đỉnh Raman (FWHM) đã thu được khi sử dụng hàm Lorentz để fit với giá trị thực nghiệm. Sự phụ

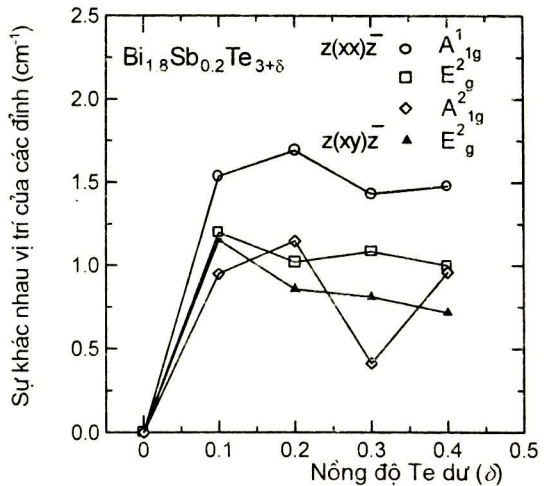
thuộc của FWHM vào nồng độ Te dư được minh họa trên hình 3a, 3b, 3c và 3d ở trên. Các đường cong trên hình này cho thấy giá trị của FWHM giảm khi δ tăng từ 0.0 đến 0.10. Với các mẫu có nồng độ Te dư lớn hơn, giá trị FWHM không đổi giống như trong trường hợp của năng lượng phonon.

Hình 4 chỉ ra sự khác nhau của độ rộng nửa cực đại vào nồng độ Te dư theo đối xứng $z(xx)z$ tại các đỉnh A^1_{1g} , E^2_g và A^2_{1g} và theo đối xứng $z(xy)z$ tại đỉnh E^2_g . Sự khác nhau này là tăng khi nồng độ Te dư tăng từ 0.0 đến 0.10 và không đổi với các giá trị δ lớn hơn.

Sự phụ thuộc của FWHM vào thành phần Te dư được đưa ra trên hình 5. Rõ ràng độ dịch của các đỉnh A^1_{1g} , E^2_g và A^2_{1g} tăng khi nồng độ Te dư tăng từ 0.0 đến 0.10 và không đổi khi nồng độ Te dư lớn hơn. Độ dịch chuyển lớn nhất quãng 1.7 cm^{-1} tại $\delta = 0.2$ thu được với mode A^1_{1g} . Sự phụ thuộc nồng độ Te dư của FWHM cho phép giả thiết rằng vật liệu gốc bị thiếu hụt Te [6] gây ra sự kết tinh hoặc sự méo mạng trong mẫu đo. Khi nồng độ Te dư tăng từ 0.0 đến 0.10, các nguyên tử Te có thể thâm nhập vào mạng tinh thể. Sự thâm nhập này và tương tác



Hình 4: Sự khác nhau của độ rộng nửa cực đại vào nồng độ dư Te theo đối xứng $z(xx)z$ tại các đỉnh A^1_{1g} , E^2_g và A^2_{1g} và theo đối xứng $z(xy)z$ tại đỉnh E^2_g .



Hình 5: Sự khác nhau của vị trí của các đỉnh Raman vào nồng độ dư Te theo đối xứng $z(xx)z$ tại các đỉnh A^1_{1g} , E^2_g và A^2_{1g} và theo đối xứng $z(xy)z$ tại đỉnh E^2_g .

mạnh với tinh thể làm cho năng lượng phonon tăng. Tuy nhiên, khi nồng độ Te dư tăng tới 0.4 thì có sự tách ra của Te ở phần đỉnh của khối tinh thể. Sự thay đổi của FWHM và sự dịch chuyển của các đỉnh phổ hầu như không thay đổi do sự tách ra của Te dư.

4. Kết luận

Chúng tôi đã khảo sát mối liên hệ giữa nồng độ Te dư và năng lượng phonon trong hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0+\delta}$ ($0,0 \leq \delta \leq 0,40$) bởi phép đo phổ Raman. Phổ Raman của các mẫu bao gồm ba vùng được mô tả bởi loại phonon A^1_{1g} , E^2_g và A^2_{1g} . Sự phụ thuộc vào nồng độ Te dư độ rộng nửa cực đại và tần số phonon đã giả thiết rằng Te dư đi vào phân mạng của tinh thể khi $\delta \leq 0,40$ làm ổn định tinh thể gốc và nâng cao phẩm chất của các mẫu $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0+\delta}$.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn những đóng góp quý giá của Tiến sỹ V. K. Zaytsev trong việc thảo luận những kết quả của công trình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 S. Nakajima, J. Phys. Chem of Solids, Vol. **24**, (1963) 475.
- 2 D. A. Long, Raman Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York, 1977.
- 3 R. London, J. Raman Spectrosc. **7**, (1978) 10.
- 4 N. T. Huong, G. Nakamoto, M. Kurisu, T. Kajihara, H. Mizukami, S. Sano, Japanese Society of Applied Physics, the 63rd Autumn meeting, 2002, 24a-W-6, extended abstract No. 1, p. 171.
- 5 M. Cardona *et al.*: Light Scattering in Solids (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1982).
- 6 V. K. Zaytsev, private communication.

RAMAN SCATTERING FROM THERMOELECTRIC MATERIALS OF (Bi, Sb)₂Te_{3+δ} SYNTHESIZED BY GRADIENT FREEZE METHOD

Ngo Thu Huong

Faculty of Physics, Hanoi University of Science,
Vietnam National University, Hanoi.

M. Koyano, G. Nakamoto and M. Kurisu

Japan Advanced Institute of Science and Technology

The influence of excess Te on the phonon energy in Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0+δ} compounds was examined by Raman scattering measurements. The Raman spectra of these samples exhibit three Raman bands denoted by A¹_{1g}, A²_{1g} and E²_g in the phonon model. The dependence of the full width half maximum (FWHM) value on the excess Te content and the phonon frequencies suggests that the introduction of excess Te up to 0.4 stabilizes the mother crystal and improves the quality of Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0+δ} samples.