

Hodnocení disertační práce

„Příprava a transportní vlastnosti vrstevnatých polovodičů pro termoelektrické aplikace“

Autor práce: Ing. Pavlína Ruleová

Posudek vypracoval: Prof. RNDr. Zdeněk Cimpl, CSc.

Datum vypracování: 30. 4. 2013

Autorka disertační práce se zaměřila na dva systémy: oxid-selenid bismutitý a selenid bismutitý dopovaný stronciem. Oba systémy sledovala s ohledem na možné využití v termoelektrických aplikacích. Přípravu studovaných vzorků a základní použité experimentální metody popsala v kap. 3. V následující kapitole jsou diskutovány základní vlastnosti $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ a Bi_2Se_3 . Těžiště práce je obsaženo v kapitole 5, která shrnuje experimentální výsledky získané při studiu obou systémů.

V případě systému $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ vyšetřovala autorka vlastnosti polykrystalických vzorků i monokrystalů, připravených transportní reakcí v plynné fázi v teplotním gradientu. I když výsledky studia transportních parametrů obou typů vzorků bývají jen obtížně porovnatelné, jsou přednosti přípravy polykrystalických vzorků natolik zřejmé, že i toto studium má svůj smysl. Ovšem o tom, že vlastnosti polykrystalických vzorků připravených různými metodami se od sebe výrazně liší, se autorka přesvědčila a nemusí jít vždy o jen vznik vícefázových systémů. Na vzorcích lisovaných za tepla při třech různých teplotách bylo provedeno měření Hallova koeficientu, elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti. Překvapující je autorčino zjištění, že s rostoucí teplotou lisování klesá tepelná vodivost. Avšak ani vysvětlení komplikované závislosti elektrické vodivosti na podmínkách přípravy nebude jednoduché. Zatímco při nižších teplotách je logicky vodivost pro vzorek lisovaný za nejvyšší teploty nejvyšší, u teploty $\approx 300^\circ\text{C}$ dochází k překřížení teplotní závislosti σ a vodivost vzorku lisovaného při teplotě 500°C je vyšší než u vzorku lisovaného při teplotě 550°C . Velice zajímavé, možno říci až překvapující, jsou výsledky získané na lisovaných vzorcích s malou nadstechiometrií Se. Nemohou být dříve diskutované komplikované průběhy $\sigma(T)$ resp. $\kappa(T)$ způsobené vydělováním fází při lisování za tepla? Získané výsledky jsou diskutovány z hlediska termoelektrické účinnosti. I když pro praktické využití studovaného systému je parametr ZT , charakterizující termoelektrickou účinnost, příliš nízký, autorka získala cenné experimentální výsledky, umožňující určit strategii dalšího výzkumu. Rovněž lze ocenit výsledky, které byly získány při studiu monokrystalického $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Pokud jde o Seebeckův koeficient, výsledky jsou obdobné jako u polykrystalického materiálu. Jak bylo možno očekávat, markantní rozdíl pozorovala autorka u elektrické vodivosti a její teplotní závislosti. Na základě získaných výsledků mohla pak činit závěry charakterizující $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ z hlediska teorie polovodičů.

Do rámce 5.kapitoly zahrнула autorka i výsledky, získané při studiu monokrystalů systému $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Se}_3$. V tomto případě byly vzorky připraveny přímou syntézou z taveniny. Kromě transportních koeficientů sledovala i frekvenční závislost reflektivity. Diskuse je provedena z hlediska teorie bodových poruch. Za významné považuji zjištění, že stroncium zvyšuje energii potřebnou pro vytváření bodových poruch, což vyvolá pokles jejich koncentrace. Autorka prokázala, že stroncium je vhodným dopantem pro ovlivnění koncentrace elektronů v Bi_2Se_3 a rovněž výrazně ovlivňuje pohyblivost nositelů náboje.

Disertační práce byla zpracována na pracovišti s bohatou experimentální tradicí, dobrým přístrojovým vybavením i rozsáhlými zahraničními kontakty. Kromě několika spíše formálních připomínek (viz dále) nemám zásadnější výhrady.

K práci mám následující připomínky a otázky:

1) V seznamu použitých symbolů jsou chyby (překlepy?) u veličin reflektivity a měrného elektrického odporu.

2) Str. 14: ve formulaci „část elektronů se bude pohybovat ve směru dS “ by asi bylo vhodné označit dS jako vektor, normálový k plošce dS , tedy $d\vec{S}$.

3) Str. 15: v rovnici (2.1.7) by vzhledem k dřívějšímu textu, kde bylo pracováno s termodynamickou teplotou, bylo vhodnější užít dT .

4) Str. 21: formulace „to znamená, že podmínku $\approx \omega^2\tau^2$ lze zanedbat“ by měla spíše znít „veličinu $\omega^2\tau^2$ lze zanedbat“.

5) Str. 29, str. 53: Jak je doloženo difraktogramy, temperovaná stechiometrická směs Bi_2O_3 a Bi_2Se_3 bez předběžného lisování dává nejlepší výsledky při přípravě $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Citovaný autor Boller [7] syntetizoval $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ při teplotě o $300^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ vyšší. Jak se z autorčinných difraktogramů zdá, je tato teplota zbytečně vysoká. Nemůže se vyšší teplota syntézy projevit pozitivně (či negativně?) na elektrických vlastnostech? Zkoušela autorka vyšší teploty syntézy?

Závěr:

Souhrnně lze konstatovat, že se autorce podařilo získat zajímavé experimentální výsledky, rozšiřující poznání studovaných materiálů. Za velmi pozitivní pokládám skutečnost, že disertantka je spoluautorkou prací publikovaných v uznávaných zahraničních časopisech a podílela se i na přípravě referátů publikovaných v rámci mezinárodních konferencí.

Zadané cíle disertační práce autorka splnila v plném rozsahu.

Vzhledem k výsledkům předloženým v disertační práci, i vzhledem k další činnosti autorky,

doporučuji přijmout práci k obhajobě.



**Posudek disertační práce: Ing. P. Ruleová „ Příprava a transportní vlastnosti
vrstevnatých polovodičů pro termoelektrické aplikace“ .**

Předložená práce je věnována stále velmi aktuálnímu problému – materiálům pro termoelektrické aplikace. Autorka se věnovala jednak studiu „klasiky“ tedy studiu Bi_2Se_3 ale nově s příměsemi atomů Sr a studiu, alespoň z pohledu termoelektřiny, nového materiálu $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Práce má sympatický rozsah celkem 88 stran, z toho vlastní výsledky jsou částečně popsány v experimentální části – příprava materiálů a pak zejména v kapitole 5, kde jsou shrnuty experimentální výsledky a diskutovány. Z formálního hlediska bych preferoval spíše přehození kapitol 3 a 4 například i proto, že zatímco v kapitole 3.1 je popisován způsob přípravy materiálů tak jak jej autorka použila, literární rešerše k oběma studovaným materiálům fakticky následuje v kapitole 4. K vlastní práci mám tyto dotazy:

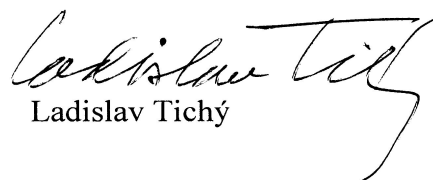
- (i) Není mi jasné proč nebyla změřena odrazivost u $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ monokrystalů? Soudím, že důvodem nemohla být jejich velikost.
- (ii) Co vedlo autorku k volbě Sr jako dopantu Bi_2Se_3 ? Analogie s Ca, viz Y.S. Hor et al. PRB 79 (2009) 195208?
- (iii) Proč byl ingot $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Se}_3$, „zakalován“ z temperační teploty $650\text{ }^\circ\text{C}$ chlazením na vzduchu?
- (iv) Zajímavá je nízká hodnota tepelné vodivosti (κ) pro HP $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, $T \approx 800\text{K}$. Jaký je názor autorky na šanci zachovat tuto hodnotu κ a zvýšit hodnotu elektrické vodivosti?
- (v) Na str. 69 autorka zmiňuje případnou účast přeskokového mechanismu elektrické vodivosti u vzorků HP $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Má na mysli problém překonávání např. mezizrnných bariér nebo spíše teplem asistovaný přeskok v lokalizovaných stavech nebo v donorových či akceptorových hladinách?
- (vi) Výrazný pokles elektrické vodivosti s rostoucí teplotou sice implikuje kovovou vodivost, ale řekl bych „tak tak“, protože koncentrace volných nositelů proudu (v.n.p.) řádu $5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, se spíše jen trochu blíží ke koncentraci v.n.p. charakteristické pro kovovou vodivost.
- (vii) Velmi zajímavé je, že patrně lze dotací s atomy Sr připravit p-typ vodivost krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Se}_3$ podobně jako v případě $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Se}_3$ krystalů (Y.S. Hor et al. PRB 79 (2009)195208). Má autorka nějakou představu co je původem nehomogenit krystalů při nízkých

koncentracích Sr? Hodlá tomu a problému p-typu vodivosti autorka věnovat pozornost v budoucnu? Myslím, že by to bylo velmi záslužné! Vyjma rovnice 5.2.5, analog rovnice vysvětlující vliv Ca v Bi_2Se_3 (Y.S. Hor et al. PRB 79 (2009) 195208) a možnosti ovlivnit rovnováhu defektů podle rov. 5.2.6. byly by reálné defekty typu Sr na místě po Se ?

Zdá se, že nejen pro pořád velmi zajímavé termoelektrické vlastnosti, ale možná i ve vazbě na filozofii „topologického izolátoru“ dochází k“multiplikačnímu“ jevu ve významu studia vrstevnatých monokrystalů s tetradymitovou strukturou a patrně nejen jich. Je proto příjemné zjištění, že i nadále jsou a doufám, že budou této problematice na FCHT věnovány PhD práce.

Závěr.

Práce je napsána srozumitelně (formální nedostatky jsem nehledal). Obsahuje řadu nových a velmi zajímavých výsledků, které budou využity v dalším studiu. Podle mého názoru autorka prokázala experimentální zručnost, schopnost solidního zpracování výsledků i jejich interpretaci. Doporučuji proto komisi přijmout tuto práci k PhD obhajobě bez výhrad.


Ladislav Tichý

Oponentský posudek disertační práce Ing. Pavlíný Ruleové

Název práce:

Příprava a transportní vlastnosti vrstevnatých polovodičů pro termoelektrické aplikace

Tématem této práce je příprava dvou systémů a to oxid-selenid bizmutitý v polykrystalické a monokrystalické formě a monokrystalický selenid bizmutitý dopovaný stronciem s jeho nominálním obsahem v intervalu $x = 0 - 0,025$.

Primárním úkolem bylo hledání co nejoptimálnějšího postupu pro přípravu homogenních vzorků, jejichž struktura byla ověřena měřením mřížkových parametrů metodou RTG difrakce. Obsah stroncia byl měřen metodou atomové emisní spektroskopie (AES).
Výše uvedené studované sloučeniny vykazují významné termoelektrické vlastnosti, kterých by bylo možné mj. využít při rekuperaci tepla. Tato disertační práce je zaměřena na event. praktické uplatnění těchto vrstevnatých polovodičů a proto autorka provedla zásadní měření tepelné závislosti polykrystalických materiálů vybraných transportních vlastností v impozantním rozsahu 5-800 K, což umožňuje posoudit možnost použití v oblasti TE aplikací. Z výsledků měření Seebeckova koeficientu, elektrické vodivosti a tepelné vodivosti polykrystalického $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ v intervalu teplot 5-300 K vyplynulo, že tato sloučenina je n-typu částečně degenerovaného polovodiče, stejně jako sloučenina Bi_2Se_3 . Výpočet bezrozměrného koeficientu termoelektrické účinnosti ukazuje, že tento je pro TE aplikace příliš malý, nicméně měření v intervalu teplot 300-800 K indikuje jeho růst s teplotou. Zajímavé je porovnání s výsledky pro monokrystalický materiál, které odhaluje možné procesy charakterizující aktivační energii.

Monokrystalický $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ byl připraven transportní reakcí v plynné fázi v teplotním gradientu. Jejich čistota a struktura byly potvrzeny RTG difrakcí a o tom, že se jedná o monokrystaly, svědčí prezentovaný RTG lauegram. I u tohoto monokrystalického materiálu se opět jedná o n-typ částečně degenerovaného polovodiče. Pokles elektrické vodivosti s teplotou souvisí se snížením pohyblivosti volných nositelů způsobený rozptylem na akustických fononech.

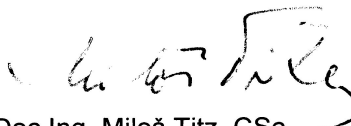
Monokrystaly $\text{Bi}(2-x)\text{Sr}(x)\text{Se}_3$ s obsahem stroncia $x=0-0,025$ byly připraveny z prvků polovodičové čistoty a to reakcí prvků z taveniny stechiometrického složení. Struktura byla ověřena RTG difrakcí, která neukázala na přítomnost nějaké jiné fáze než strukturu Bi_2Se_3 . Vzorky s konkrétní hodnotou x stroncia byly charakterizovány měřením transportních koeficientů v rozmezí teplot 80K-470K. Tato měření naznačují, že se stroncium v mřížce Bi_2Se_3 chová jako akceptor. Autorka se podrobně věnovala studiu vlivu stroncia jako dopantu. Měření závislosti reflektivity v oblasti rezonanční frekvence plazmatu znovu potvrdily akceptorový charakter tohoto dopantu.

Výsledková část disertace (str. 53-81) spolu se závěry (str. 82-84) přehledně a dostatečně detailně shrnuje dosažené výsledky. Autorkou prezentované výsledky jsou dostatečně důvěryhodné, s čímž jistě souvisí i spoluúčast disertantky na třech publikacích v dostatečně prestižních mezinárodních časopisech, jakož i čtyři příspěvky na konferencích s mezinárodní účastí. Tyto skutečnosti prokazují schopnost disertantky k samostatné tvůrčí práci.

Práce je napsaná s vysokou „štábní kulturou“ a kromě některých formálních nevýrazných maličkostí jsem v ní neshledal žádné věcné či logické nedostatky.

Konstatuji proto, že práce Ing. Pavlína Ruleové splňuje všechny požadavky vyžadované pro udělení vědecké hodnosti PhD. a doporučuji proto přijmout práci k obhajobě.

V Praze 29.4. 2013



Doc. Ing. Miloš Titz, CSc.