

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO TECHNOLOGICKÁ**

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**

**2016**

**Ing. Radim Pilař**

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**Fakulta chemicko-technologická**  
**Katedra anorganické technologie**

**Stanovení tepelných kapacit vybraných chalkogenidových materiálů**

**Ing. Radim Pilarš**

**Dizertační práce**

**2016**

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 31.10.2016

Ing. Radim Pilař

### **Poděkování:**

Děkuji doc. Ing. Ladislavu Svobodovi, CSc. za příkladný přístup a vedení v průběhu celého doktorského studia, za rady a připomínky při dokončení dizertační práce.

Rád bych také poděkoval prof. Ing. Jiřímu Málkovi, DrSc. za jeho pomoc při řešení problémů s dizertační prací, Ing. Petru Košťálovi, Ph.D., Ing. Pavle Honcové, Ph.D., Ing. Galině Sádovské, Ph.D. a Ing. Janě Shánělové Ph.D. za pomoc při publikační činnosti, při řešení experimentálních problémů a pomoc s dokončením dizertační práce.

## **ANOTACE**

Dizertační práce je zaměřena na problematiku měření tepelných kapacit sloučenin chalkogenů S, Se a Te s prvky IV a V skupiny periodické tabulky. Teoretická část obsahuje rozsáhlou rešeršní studii dosavadních publikovaných dat tepelné kapacity a dalších termodynamických vlastností chalkogenidových materiálů, experimentální část práce se zabývá studiem tepelné kapacity vybraných chalkogenidů v širokém teplotním rozmezí. Znalost teplotní závislosti tepelné kapacity umožnila určení dalších významných termodynamických veličin, jako jsou změny entalpie, entropie, Gibbsovy energie a také Debyeovy teploty. Studované binární sloučeniny byly charakterizovány stanovením teploty tání metodou DTA a pomocí rentgenové difrakční analýzy (parametry mřížky a struktura) a optické mikroskopie. Kalorimetrická měření probíhala na diferenčním skenovacím kalorimetru DSC Pyris 1 a na systému pro měření fyzikálních vlastností Quantum Design PPMS 6000.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

chalkogenidy, diferenční skenovací kalorimetrie, Quantum Design PPMS 6000, tepelná kapacita, entalpie, entropie, Gibbsova energie, Debyeova teplota

## **TITLE**

Determination of heat capacity of selected chalcogenide materials

## **ANNOTATION**

Dissertation thesis is focused on the issue of measuring the heat capacities of the compounds of chalcogenides such as S, Se and Te with elements of IV and V groups of the periodic table. The theoretical part includes an extensive literature search of published data on the heat capacities and other thermodynamic properties of chalcogenide materials, experimental part of the work deals with the study of heat capacities of selected chalcogenides in a wide temperature range. Knowledge of temperature dependence of heat capacity allowed determination of other important thermodynamic quantities, such as changes of enthalpy, entropy, Gibbs energy and Debye temperature, as well. Studied binary compounds were characterised by using DTA (melting point), X-ray diffraction analysis (lattice parameters and structure) and optical microscopy. Calorimetric measurements were carried out on a differential scanning calorimeter DSC Pyris 1 and physical property measurement system Quantum Design PPMS 6000.

## **KEYWORDS**

chalcogenides, differential scanning calorimetry, Quantum Design PPMS 6000, heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs energy, Debye temperature

# Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ A LITERÁRNÍ ČÁST</b>	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Tepelná kapacita</b>	<b>10</b>
2.1.1	<i>Tepelná kapacita prvků</i>	11
2.1.2	<i>Debyeova teorie tepelných kapacit</i>	13
<b>2.2</b>	<b>Kalorimetrie</b>	<b>16</b>
<b>2.3</b>	<b>Metody stanovení tepelné kapacity</b>	<b>20</b>
2.3.1	<i>Diferenční skenovací kalorimetr</i>	21
2.3.1.1	Metody měření tepelné kapacity na DSC	24
2.3.2	<i>Přístroj Quantum design PPMS 6000</i>	26
2.3.2.1	Měření tepelné kapacity na přístroji Quantum Design PPMS 6000	27
<b>2.4</b>	<b>Chalkogenidové materiály</b>	<b>29</b>
2.4.1	<i>Využití a příprava chalkogenidových materiálů</i>	29
2.4.2	<i>Tepelná kapacita chalkogenů a chalkogenidových materiálů</i>	31
2.4.2.1	Síra, selen a tellur	32
2.4.2.2	Binární sloučeniny chalkogenů s antimonem	35
2.4.2.3	Binární sloučeniny chalkogenů s arsenem	41
2.4.2.4	Binární sloučeniny chalkogenů s germaniem	50
2.4.2.5	Binární sloučeniny chalkogenů s bismutem	61
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>67</b>
<b>3.1</b>	<b>Přístroje a zařízení</b>	<b>67</b>
3.1.1	<i>DSC Pyris 1 s Intracoolerem 2P</i>	67
3.1.2	<i>Quantum Design PPMS 6000</i>	68
3.1.3	<i>Difraktometr D8 Advance</i>	69
3.1.4	<i>Diferenční termický analyzátor DTA03</i>	69
3.1.5	<i>Optický mikroskop Olympus BX51 s kamerou DP72</i>	69
3.1.6	<i>Software pro výpočet Debyeovy teploty</i>	69
<b>3.2</b>	<b>Použité chemikálie</b>	<b>70</b>
<b>3.3</b>	<b>Pracovní postupy</b>	<b>70</b>
3.3.1	<i>Příprava vzorků chalkogenidů</i>	70
3.3.2	<i>Stanovení tepelné kapacity na DSC</i>	71

3.3.2.1	Stanovení tepelné kapacity kontinuální metodou.....	72
3.3.2.2	Stanovení tepelné kapacity krokovou metodou.....	72
3.3.3	<i>Stanovení tepelné kapacity na přístroji PPMS 6000</i> .....	76
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>78</b>
<b>4.1</b>	<b>Modifikovaná kroková metoda stanovení tepelné kapacity na DSC</b> .....	<b>78</b>
<b>4.2</b>	<b>Relaxační metoda stanovení tepelné kapacity na přístroji PPMS 6000</b> .....	<b>84</b>
<b>4.3</b>	<b>Stanovení tepelné kapacity chalkogenidových materiálů</b> .....	<b>85</b>
4.3.1	<i>As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> krystalický</i> .....	86
4.3.2	<i>As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> amorfni</i> .....	91
4.3.3	<i>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> krystalický</i> .....	98
4.3.4	<i>Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> krystalický</i> .....	103
4.3.5	<i>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> krystalický</i> .....	108
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>114</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>117</b>
	<b>Seznam použitých symbolů</b> .....	<b>123</b>
	<b>Publikační činnost autora</b> .....	<b>126</b>
	<b>Příloha</b> .....	<b>133</b>



# 1 ÚVOD

Chalkogenidové materiály jsou studovány již po desetiletí díky svým unikátním fyzikálním vlastnostem, jako jsou například vysoký index lomu, propustnost v infračervené oblasti spektra, silná fotosenzitivita, či nízká tepelná vodivost. Díky těmto svým jedinečným schopnostem jsou pak chalkogenidové materiály využívány v celé řadě nejrůznějších aplikací, jako jsou různé optické a optoelektronické prvky, optické a elektrické spínače, nebo materiály pro záznam a uchování dat (CD, DVD, Blue-Ray, flash disky a jiné), detektory rentgenového záření a další oblastí využití.

Některé vlastnosti těchto materiálů je možné studovat pomocí termické analýzy, kterou lze využít pro získání důležitých informací o studovaných látkách. Jako příklad lze uvést informace o chemických reakcích a jejich kinetice, o změnách entalpií a entropií. Termoanalytické metody jsou nepostradatelné při určování tepelných kapacit, při charakterizaci materiálů a studiu procesů, kterým podléhají a kterých se účastní (oxidace, redukce, adsorpce, desorpce, změna modifikace aj.). Těmito metodami je také možné studovat biologické pochody, jakými jsou fotosyntéza či enzymatická katalýza.

Tato práce se zabývá studiem tepelných kapacit chalkogenidových sloučenin síry, selenu a telluru s prvky IV a V skupiny periodického systému. Jejím cílem bylo ověření správnosti hodnot tepelné kapacity studovaných chalkogenidů stanovených pomocí diferenčního skenovacího kalorimetru Pyris 1 v teplotním intervalu 230 – 823 K a na systému Quantum Design PPMS 6000 při teplotách 1,9 – 312 K a zároveň rozšíření a zpřesnění těchto dat. Dalším úkolem bylo využít naměřená data k výpočtu teplotních závislostí entalpie, entropie a Gibbsovy energie a hodnot Debyeovy teploty a získané výsledky porovnat s dosud publikovanými daty tepelných kapacit a dalších termodynamických veličin pro vybranou řadu chalkogenidových materiálů.

## 2 TEORETICKÁ A LITERÁRNÍ ČÁST

### 2.1 Tepelná kapacita

Tepelná kapacita udává množství tepla, které je potřeba dodat systému ke zvýšení jeho teploty o jeden stupeň. Čím větší má látka tepelnou kapacitu, tím více v sobě udržuje teplo, ale její ohřívání je pomalé. Jako příklad lze uvést tepelnou kapacitu vody, proto se toto médium také používá v chladících a topných zařízeních. Většina kovů má naopak malou měrnou tepelnou kapacitu (rychle se ohřívají a chladnou), což usnadňuje jejich tepelné zpracování.

Vztahy pro výpočet tepelné kapacity látek vychází z popisu práce vykonané ideálním plynem při izochorickém či izobarickém ději [1].

Pro uzavřené systémy s uvažováním pouze objemové práce platí 1. věta termodynamická:

$$dU = dQ - p dV \quad (1)$$

kde  $U$  je vnitřní energie,  $Q$  je teplo,  $p$  je tlak a  $V$  je objem. Při izobarických dějích, kdy je tlak konstantní, lze pro práci  $W$  přijatou systémem psát:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) \quad (2)$$

Z tohoto vztahu vyplývá, že izobarická práce závisí pouze na výchozím a konečném stavu a nikoli na cestě, jak bylo konečného stavu docíleno. Z toho plyne, že při izobarických dějích musí  $dQ_{\text{izobar}}$  představovat funkci stavovou. Zavedením nové funkce  $H$  zvané entalpie [1,2] se vyjádří:

$$dQ_{\text{izobar}} = dH = dU + p dV \quad (3)$$

což po integraci za konstantního tlaku vede k výrazu:

$$Q_{\text{izobar}} = \Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + p \Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p V_2) - (U_1 + p V_1) \quad (4)$$

Obecně je tedy entalpie dána výrazem:

$$H = U + p V \quad (5)$$

Při izobarických procesech nás tedy zajímá množství tepla, které způsobí ohřátí soustavy při konstantním tlaku o teplotní diferenci  $dT$ . Podíl diferenciálů entalpie a teploty za konstantního tlaku  $(dH/dT)_P$ , který je vztažen na 1 mol, se nazývá molární tepelná kapacita a značí se  $C_P$  [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ], je-li tento podíl vztažen na 1 kg látky, jedná se o specifickou tepelnou kapacitu  $c_p$  [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] [3].

Za těchto podmínek lze 1. větu termodynamickou psát ve tvaru (pro 1 mol) [2,4]:

$$dH = C_p dT \Rightarrow dU = C_p dT - p dV \quad (6)$$

Z toho vyplývá, že změnu entalpie při izobarickém ději lze popsat zvýšením teploty soustavy [4]:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p (T_2 - T_1) \quad (7)$$

pro  $C_p \neq f(T) \Rightarrow \Delta H = C_p (T_2 - T_1) \quad (8)$

Pro procesy izochorické je podmínkou  $dV=0$  a tím dochází k redukci 1. věty termodynamické na tvar:

$$dU = dQ_{\text{izochor}} \quad (9)$$

Teplo, které soustava uvolní, je na úkor její vnitřní energie a naopak, teplo, které soustava pohltí, se přemění na zvýšení její energie. Přijímá-li soustava z okolí teplo a přitom si udržuje konstantní objem a nevykonává žádnou práci, tak roste teplota soustavy. Stejně jako u izobarického procesu tak i zde je nazýván podíl diferenciálů  $(dU/dT)_V$  vztažený na 1 mol nebo 1 kg systému molární či specifickou tepelnou kapacitou za konstantního objemu, která se označuje  $C_V$  nebo  $c_V$ .

Pro 1. větu termodynamiky při izochorickém ději lze pro 1 mol látky tedy psát:

$$dU = C_V dT \quad (10)$$

$$C_V = f(T) \quad [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \quad (11)$$

Z této závislosti také vyplývá, že změnu vnitřní energie izochorického procesu lze vyjádřit vzrůstem teploty soustavy [3,4]:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (12)$$

pro  $C_V \neq f(T) \Rightarrow \Delta U = C_V (T_2 - T_1) \quad (13)$

$C_p$  je větší než  $C_V$ , neboť při konstantním tlaku dochází ke spotřebě části dodaného tepla na změnu objemu, což je spojeno s konáním práce [4].

### 2.1.1 Tepelná kapacita prvků

Při porovnání tepelných kapacit prvků v tuhém stavu zjistili A. T. Dulong a P. L. Petit (1819), že molární tepelné kapacity prvků (zvané též atomová tepla) jsou přibližně konstantní a činí v průměru  $C_p = 25,94$  a  $C_V = 24,68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  [2]. Tato empirická zákonitost,

označovaná jako Dulong-Petitovo pravidlo, měla svého času značný význam, neboť pomocí ní byly kontrolovány, popřípadě přibližně určovány atomové váhy. Výjimku činí některé prvky, které mají vysoké body tání a malou atomovou hmotnost, zejména C, B, Be a Si. Tyto prvky dosahují uvedených hodnot pouze za vysokých teplot nad 1000 °C [5].

Také u sloučenin v krystalickém stavu byla nalezena empirická zákonitost, která má vztah k Dulongovu-Petitovu pravidlu. F. Neumann a H. V. Regnault zjistili, že molární tepelné kapacity uhlíčitanů a síranů různých dvojmocných kovů mají stálou hodnotu, jež činí asi  $88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Z těchto a jiných dat J. P. Joule a H. Kopp vypořizovali, že molární tepelná kapacita sloučeniny je součtem molárních tepelných kapacit prvků, které v ní vystupují. Většina prvků tedy přispívá k molární tepelné kapacitě sloučeniny hodnotou 6, uhlík 1 a 8, křemík 3 a 8, kyslík 4 apod. [6].

V souladu s mechanickými představami o molárních tepelných kapacitách plynů byl hledán výklad hodnoty molárních tepelných kapacit tuhých látek v mechanické energii, která je obsažena v kmitavých pohybech atomů kolem jejich rovnovážných poloh v krystalové mřížce. Pokud jsou rozloženy tyto kmity rovnoměrně všemi směry, pak je lze rozložit na tři vzájemně kolmé složky a podle ekvipartičního principu připsat každé z těchto složek stejný obsah energie. Kmitům podél osy přísluší dva stupně volnosti, a to jeden pro energii kinetickou a jeden pro energii potenciální, takže výslednému kmitavému pohybu atomů v mřížce odpovídá celkem šest stupňů volnosti. Za předpokladu, že každý stupeň volnosti přispívá jako u monoatomických plynů hodnotou  $R/2$ , vychází pro tepelnou kapacitu tuhých látek hodnota  $6R/2 = 25,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  [2]. K přibližně stejné hodnotě se dospěje pro velký počet prvků přepočtením naměřených tepelných kapacit  $C_P$  na tepelné kapacity  $C_V$ . Tento přepočet lze provést podle vztahu pro rozdíl  $C_P - C_V$ . Použitím rovnice

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (14)$$

se získá výraz pro rozdíl tepelných kapacit:

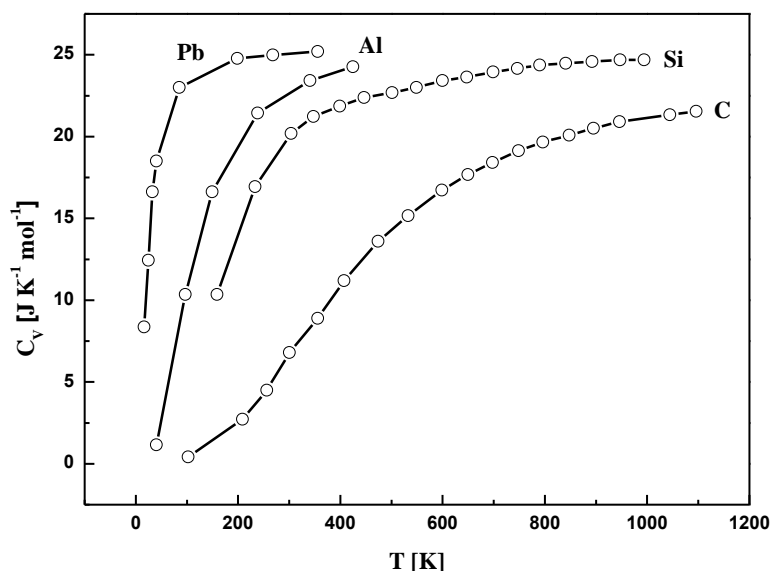
$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_V} \quad (15)$$

Se zřetelem k definici koeficientů objemové roztažnosti  $\alpha$  a Poissonova koeficientu  $\kappa$  lze tento vztah vyjádřit ve tvaru

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 \cdot V_M \cdot T}{\chi} \quad (16)$$

kde  $V_M$  značí molární objem prvku. Při normální teplotě se pohybuje rozdíl  $C_p - C_v$  od několika setin (pro krystaly s velkými mřížkovými silami) po více než  $0,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (pro krystaly s malými mřížkovými silami) [6].

Později se ukázalo, že u prvků, jejichž molární tepelné kapacity vykazují za normální teploty anomálně nízké hodnoty, se blíží tyto hodnoty při zvyšování teploty  $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (např.: u diamantu při  $1081,15 \text{ K}$  ( $808 \text{ °C}$ ) nabývá  $C_v$  hodnoty  $22,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Podobně i u prvků, které mají při normální teplotě molární tepelnou kapacitu kolem  $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , byl při snižování teploty zjištěn plynulý pokles této hodnoty, jež se při teplotě absolutní nuly blíží nule (viz Obr. 1) [6].



Obr. 1: Závislost molární tepelné kapacity na teplotě pro některé prvky [6]

### 2.1.2 Debyeova teorie tepelných kapacit

V roce 1912 Debye zkoumal interakci sousedních atomů, přičemž považoval pevnou látku za spojitě elastické těleso. Předpokládal přitom, že vnitřní energie pevné látky spočívá v elastických stojatých vlnách, místo v kmitech jednotlivých atomů. Tyto vlny, podobně jako elektromagnetické vlny v dutině, mají kvantovou energii. Kvantum vibrační energie v pevné látce se nazývá fonon; pohybuje se rychlostí zvuku, neboť zvukové vlny jsou v podstatě

elastické vlny. Jako příklad lze uvést měrnou tepelnou kapacitu látky při konstantním tlaku [1,6,7]:

$$c_p(T) = c_v \left( \frac{\theta_D}{T} \right) c_1 + c_e T + c_p^m(T) \quad (17)$$

kde  $c_v \left( \frac{\theta_D}{T} \right)$  je Debyeovo specifické teplo a  $\theta_D$  je Debyeova teplota.

Funkce  $c_1$  opravuje  $c_v \left( \frac{\theta_D}{T} \right)$  na specifické teplo při konstantním tlaku,  $c_e$  je elektronový specifický tepelný koeficient a  $c_p^m$  je specifická tepelná kapacita zahrnující magnetické účinky. Debyeovo specifické teplo má svůj původ ve vibraci atomů, které se stávají stále silnější se vzrůstající teplotou. Tyto vibrační efekty představují elastické vlny, jejichž vlnové délky mohou mít diskrétní hodnoty v závislosti na velikosti vzorku. Z toho vyplývá, že jejich energie se kvantuje a každé kvantum se nazývá fonon. Pojem fononů je nicméně zcela obecný a vyskytuje se i jinde než v souvislosti se specifickým teplem [6,7]. Všechny atomy nemusí vibrovat stejnou frekvencí, takže vznikají vibrační spektra, která jsou základem pro odvození celkové vnitřní energie  $U$  v důsledku vibrace mřížky. Maximální frekvence vibrací v tomto spektru je nazývána Debyeova frekvence ( $\omega_D$ ), která je úměrná Debyeově teplotě  $\theta_D$ . Tabulka 1 obsahuje hodnoty  $\theta_D$  pro vybrané látky.

*Tabulka 1: Debyeovy teploty pro vybrané látky [7]*

Látka	$\theta_D$ [K]
Hg	75
Pb	95
H	100
Na	160
Sn (bílý)	200
Sn (šedý)	260
Cu	340
Fe	360
Al	375
Be	1200
C (diamant)	1850
NaCl	280

Debyeovu charakteristickou teplotu  $\theta_D$  lze definovat pomocí vztahu

$$\theta_D = \frac{h\omega_D}{k} \quad (18)$$

kde  $h$  je Planckova a  $k$  je Boltzmannova konstanta. Debyeova teplota je tedy teplota, při které je vlnová délka atomových vibrací v krystalové mřížce rovna jednotkové délce cely a je součástí Debyeova modelu.

Vnitřní energie zahrnující vibrace je vyjádřena jako

$$U = 9Nk \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^{(x)} - 1} = 9R \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^{(x)} - 1} \quad (19)$$

Což lze pro matematický výpočet převést do tvaru

$$9Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^{(x)}}{(e^{(x)} - 1)^2} dx \quad (20)$$

Kde  $\theta_D/T$  zaměníme za bezrozměrnou veličinu  $x_D$  definovanou  $x_D = h\omega_D/kT$ ,  $R$  je univerzální plynová konstanta, která je rovna  $Nk$ , kde  $N$  značí celkový počet stupňů volnosti daného vzorku.

Z rovnice

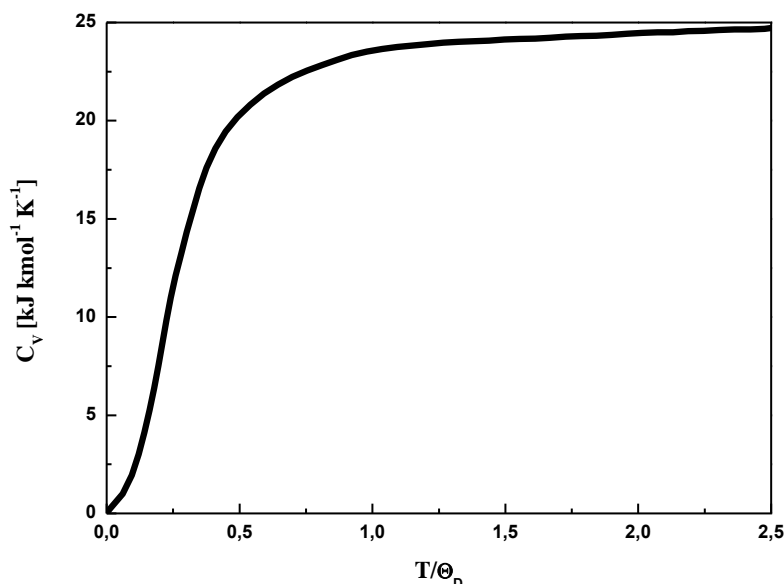
$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 9R \left[ 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^{(x)} - 1} - \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \frac{1}{e^{(\theta_D/T)} - 1} \right] = 3R\theta_D \quad (21)$$

vyplývá, že měrnou tepelnou kapacitu mřížky při konstantním objemu lze určit, pokud je známa Debyeova teplota a Debyeova frekvence (viz rovnice 19). Teorie neposkytuje úplný popis specifického tepla mřížky, protože dochází k mírné změně  $T_D$  s teplotou. I přes toto zjištění může být Debyeova funkce použita poměrně přesně pro  $c_v(T)$ , jestliže průměrná hodnota  $\theta_D$  je počítána v rozmezí  $\theta_D/6 - \theta_D$ .

Při nízké teplotě, kdy  $T \ll \theta_D$ , se vnitřní energie  $U$  blíží hodnotě  $3NkT^4\pi^4/(5\theta_D^3)$  a specifické teplo  $c_v$  se blíží  $12\pi^4NkT^3/(5\theta_D^3)$ , a tedy Debyeova teorie vysvětluje empiricky pozorovanou závislost  $c_v \sim T^3$  při nízkých teplotách.

Při středních teplotách se musí hodnoty molárního specifického tepla podle Debyeova vzorce počítat numericky. Výslednou křivku pro  $c_v$  ukazuje Obr. 2; shoda s experimentem je pro mnoho látek dobrá. Křivka se vyrovná při  $T/\theta_D \approx 1$ , kdy je  $c_v = 23,766 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , což je 95% z maximální hodnoty 24,959 při  $T/\theta_D \approx \infty$ . Při  $T > \theta_D$  se tedy pevná látka chová

klasicky a má specifické teplo  $c_v \approx 3R$ , tedy rovno hodnotě  $3Nk$  pro  $N$  klasické oscilátory se třemi stupni volnosti., tj. Dulongovu-Petitovu hodnotu, kdežto při  $T < \theta_D$  v jejím chování převládají kvantové efekty a  $c_v$  se zmenšuje s klesající teplotou [1,2,7].



Obr. 2: Závislost  $c_v$  na  $T/\theta_D$  podle vztahu (21) Debyeovy teorie [7]

## 2.2 Kalorimetrie

Kalorimetrie je experimentální technika, která se zabývá měřením energie ve formě tepla. Různé druhy energie, např. zářivou, elektrickou či chemickou energii lze za vhodných podmínek převést kvantitativně na teplo, a proto je možné využívat kalorimetrické metody v řadě oborů jako je fyzika, chemie a biologie. Všechny děje fyzikální, chemické či biologické jsou doprovázeny změnou entalpie, což dává kalorimetrii univerzální využití [8,9].

Vznik kalorimetrie se datuje již ke konci 18. století a je spojen se jmény Laplace a Lavoisier. Rozvoj kalorimetrických metod úzce souvisel s vývojem termistorů jako teplotních čidel, dále pak s rozvojem v oblasti polovodičové techniky v měřicích a regulačních zařízeních a nemalý vliv, podobně jako u všech ostatních instrumentálních metod, mělo využití počítačové techniky pro řízení a záznam experimentů a pro vyhodnocení naměřených dat.

Princip kalorimetrie je jednoduchý: měřená energie se převede na teplo  $Q$  [J], které se změří na základě zvýšení teploty  $\Delta T$  podle vztahu (22):



$$Q = C \cdot \Delta T \quad (22)$$

kde  $C$  [ $\text{J K}^{-1}$ ] je tepelná kapacita kalorimetru, která závisí na uspořádání měření. Ke stanovení tepelné kapacity je potřebné kalorimetr kalibrovat. Kalibrace se provádí tak, že se do systému dodává známé množství tepla a měří se změna teploty. Nejjednodušší variantou kalibrace je využití elektrického ohřevu. Do reakční nádoby kalorimetru se vloží topné tělísko s odporem  $R$  [ $\Omega$ ], které se připojí ke stabilizovanému zdroji proudu  $I$  [ $\text{A}$ ]. Pak se změří čas  $t$  [ $\text{s}$ ], po který bylo topné tělísko připojeno ke zdroji proudu. Množství uvolněného tepla se pak vypočítá podle rovnice (23):

$$Q = I \cdot U \cdot t = R \cdot I^2 \cdot t \quad (23)$$

Teplo dodané do systému se však ztrácí, pokud se teplota kalorimetru ( $T_c$ ) liší od teploty okolí ( $T_s$ ). Vzniklý teplotní rozdíl  $\Delta T = T_c - T_s$  vyvolá tepelný tok, který vede k vyrovnání obou teplot. Pokud se kalorimetr umístí do termostatu, pak je teplota  $T_s$  konstantní a tepelný tok je možno popsat Newtonovým ochlazovacím zákonem (24):

$$\frac{dH}{dt} = -\lambda \cdot \Delta T = -\varepsilon \cdot C \cdot \Delta T = -\varepsilon \cdot C \cdot (T_c - T_s) \quad (24)$$

kde  $\lambda$  [ $\text{W K}^{-1}$ ] je tepelný tok vztažený na jeden Kelvin,  $\varepsilon$  [ $\text{s}^{-1}$ ] je ochlazovací konstanta a  $C$  [ $\text{J K}^{-1}$ ] je tepelná kapacita kalorimetru.

Z hlediska přístupu k rozdílu teplot  $\Delta T$  a experimentálního uspořádání se kalorimetrie dělí do několika kategorií.

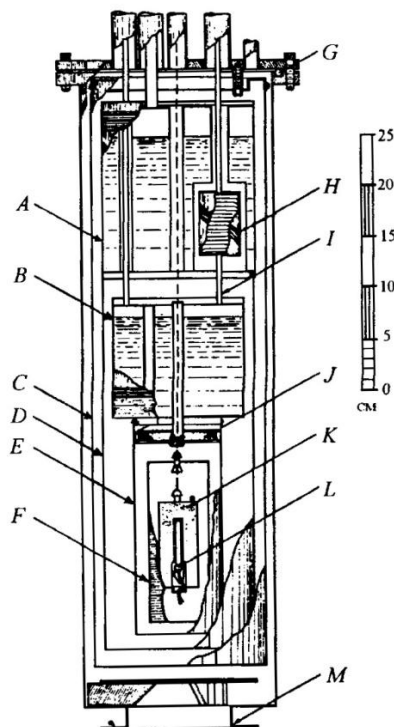
### ***Izoperibolická kalorimetrie ( $T_c \neq \text{konst.}$ , $T_s = \text{konst.}$ ; $T_c - T_s = \Delta T \neq 0$ )***

U izoperibolických kalorimetrů se udržuje konstantní teplota okolí  $T_s$  a toho je obvykle docíleno pomocí vodního termostatu, který představuje obal kalorimetru s odpovídající izolací proti tepelným ztrátám. I v tomto případě, kdy je použita kvalitní tepelná izolace, není možno zanedbat tepelný tok mezi kalorimetrickou nádobou a okolím, zvláště pak v případech, kdy děj trvá delší dobu (více jak 15 minut). Obvykle se izoperibolické kalorimetry používají pro děje, které jsou dokončeny do 10 – 15 minut.

Kvalitu tepelné izolace posuzujeme pomocí ochlazovací konstanty  $\varepsilon$ , kterou je možné vypočítat z integrovaného Newtonova ochlazovacího zákona. Ochlazovací konstanta umožní korekci experimentálně naměřených dat závislosti teplota – čas [9].

### **Adiabatická kalorimetrie ( $T_c \neq konst.$ , $T_s \neq konst.$ ; $T_c - T_s = \Delta T = 0$ )**

Principem tohoto druhu kalorimetru (Obr. 3) je v každém okamžiku udržování stejné teploty reakční nádoby a obalu kalorimetru. To je realizováno použitím adiabatického pláště, který je elektricky ohříván a regulován, aby v každém okamžiku byl teplotní rozdíl mezi pláštěm a kalorimetrickou nádobkou prakticky nulový [8,9].



Obr. 3. Nízkoteplotní adiabatický kalorimetr (E. F. Westrum Jr.). A – nádoba s kapalným  $N_2$ ; B – nádoba s kapalným He; C – vakuový plášť; D – plášť s kapalným  $N_2$ ; E – plášť s kapalným He; F – adiabatický obal; G – těsnění; H – tepelný výměník; J – víko; K – vlastní kalorimetrická část; L – platinový odporový teploměr; M – upevnění vakuové pumpy [8]

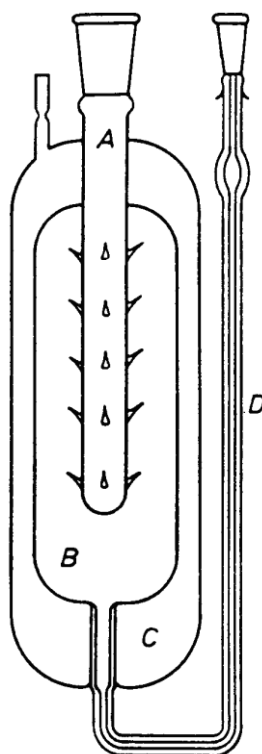
### **Izotermní kalorimetrie ( $T_c = konst.$ , $T_s = konst.$ ; $T_c - T_s = \Delta T = 0$ )**

U izotermních kalorimetrů se udržuje na konstantní hodnotě teplota kalorimetru i jeho okolí a tedy nedochází k tepelnému toku mezi  $T_c$  a  $T_s$ . Tyto podmínky mohou být zajištěny využitím kompenzačního tepelného efektu, kterého lze dosáhnout použitím tepelného spotřebiče nebo využitím vhodné kompenzace.

#### *a) kompenzace použitím tepelného spotřebiče*

V tomto případě je tepelný tok odstraněn pomocí tepla vhodného fázového přechodu. Teplo, které se uvolní nebo spotřebuje při sledovaném ději, je převedeno do tepelného spotřebiče, kde způsobí částečnou fázovou změnu látky, kterou je daný spotřebič naplněný.

Jako příklad můžeme uvést Bunsenův tzv. „Ledový kalorimetr“, kdy plášť je naplněn směsí ledu a vody zbavené vzduchu a pracuje právě při teplotě fázové přeměny vody (Obr. 4). Tepelný efekt se projeví změnou objemu látky v tepelném spotřebiči. Přepočítání mezi objemovou změnou a teplem v Joulech se stanoví při elektrické kalibraci kalorimetru. Lze měřit i při jiných teplotách za použití jiných vhodných látek [9].



Obr. 4. Bunsenův ledový kalorimetr. A – reakční nádobka se skleněnými ostny k zachycení ledového pláště, B – plášť naplněný vodou s ledem, C – evakuovaný plášť, D – kapilára pro odečtení objemových změn [9]

#### b) kompenzace přihřevem

Izotermní podmínky kalorimetrického měření lze realizovat tak, že teplotní efekt při sledovaném ději se kompenzuje známým tepelným efektem s opačným znaménkem tak, aby teplota v kalorimetrické nádobce byla konstantní. Tento princip lze použít u endotermních dějů, kde dochází k ochlazení kalorimetrické nádoby, pokles teploty se kompenzuje využitím teplotního ohřevu a sledovanou veličinou je výkon topného tělíska, který je funkcí času. Tento kompenzační efekt se vypočítá integrací plochy pod křivkou výkon – čas. V případě exotermních dějů, které naopak vedou k ohřátí kalorimetrické nádoby, je nutné využít tepelné čerpadlo, které udržuje teplotu kalorimetrické nádoby na konstantní hodnotě.

Nejvhodnějším tepelným čerpadlem se jeví použití polovodičové Peltierovy baterie, která je založena na změně termoelektrického efektu. Měří se proud protékající touto baterií, který je nutný k ochlazení kalorimetrické nádoby na původní teplotu. Výsledný kompenzační efekt je plocha křivky závislosti proud-čas. Výhodou této metody je, že do výpočtů nevstupuje tepelná kapacita kalorimetru. Výhodné je to zejména při měřeních, kde během sledovaného děje dochází ke změnám tepelné kapacity (např. při směšovacích dějích) [8, 9].

### ***Kalorimetrie s tepelným tokem ( $T_c \neq konst.$ , $T_s = konst.$ ; $T_c - T_s = \Delta T \neq konst.$ )***

V případě kalorimetru s tepelným tokem je měřenou veličinou tepelný tok mezi kalorimetrem a jeho okolím. Obvykle se pracuje s velkým tepelným tokem  $dQ/dt$ , který ovšem musí vyhovovat Newtonovu ochlazovacímu zákonu, tedy musí být zajištěna úměrnost mezi  $dQ/dt$  a  $\Delta T$ . Tuto podmínku je třeba dodržovat při stavbě kalorimetru, jelikož při velkém tepelném toku je měřená veličina  $\Delta T$  velmi malá. Proto se metoda někdy označuje jako „Quasi-izotermní“ kalorimetrie s tepelným tokem. Na počátku měření mají termostat a kalorimetrická nádoba stejnou teplotu, tj.  $\Delta T = 0$ . Na konci experimentu, kdy je veškeré teplo vyměněné v kalorimetrické nádobce a odevzdáno termostatu, má  $\Delta T$  opět nulovou hodnotu. Plocha pod křivkou závislosti  $\Delta T$  na čase odpovídá celkovému množství reakčního tepla vyměněnému během sledovaného děje [8].

## **2.3 Metody stanovení tepelné kapacity**

Tepelnou kapacitu látky lze stanovit kalorimetricky na různých typech kalorimetrů. Kalorimetry pro měření tepelné kapacity lze rozdělit podle různých kritérií: hmotnosti vzorku, principu měření tepla, uložení vzorku v kalorimetrických celách, použitého kelímku (nosiče vzorku), přesnosti měření a použitelného teplotního intervalu. Mezi kalorimetry, které se používají pro měření tepelných kapacit v nízkém teplotním intervalu (0 – 300 K) se řadí tepelný systém Quantum Design PPMS 6000 [10-12] a adiabatický kalorimetr [11,12]. Kalorimetry, které se používají pro měření tepelné kapacity ve středním teplotním rozsahu (270 – 600 K), jsou diferenční skenovací kalorimetr DSC [11,13] a kalorimetr s tepelným tokem [14], pro vyšší teploty se využívají kalorimetry teplotně modulovaného diferenční skenovací kalorimetrie [15], vhazovací kalorimetr a kalorimetr s tepelným pulsem [16]. Uvedené kalorimetry se také liší chybou měření tepelné kapacity. Pro systém Quantum Design PPMS 6000 uvádí autoři nejistotu stanovení tepelné kapacity  $\pm 1\%$  [11], případně  $< 1\%$  s ohledem na měřený teplotní interval [10]. Málek a kol. [11] pro adiabatický kalorimetr

uvádí chybu stanovení tepelné kapacity  $\pm 0,05\%$  v teplotním intervalu 100 – 300 K a pro teploty pod 100 K chybu měření 0,2%. Pro diferenční skenovací kalorimetr je uváděna chyba měření  $\pm 1\%$  [11], event. 3% [13]. Oravová [14] ve své práci uvádí chybu měření tepelné kapacity na kalorimetru s tepelným tokem do 2%. Pro vyšší teplotní intervaly se používá TMDSC s chybou měření do 5% [11]. Pro kalorimetr s tepelným pulsem a vřazovací kalorimetr uvádí Arita a kol. [16] chybu měření do 5%. Všichni autoři se ovšem shodují, že chyba měření se odvíjí od typu měřeného materiálu a jeho vlastností, jakými jsou vodivost, skupenství, struktura a jiné [10,11,17]. Z tohoto hlediska se chyba měření na týchž typech přístrojů může pro různé materiály více či méně lišit.

Publikované hodnoty tepelné kapacity chalkogenidových materiálů byly stanoveny pomocí diferenčních a TMDSC, relaxačních, adiabatických a tepelně vodivostních kalorimetrů. V práci byly pro měření tepelné kapacity použity dva typy přístrojů, a to diferenční skenovací kalorimetr a Quantum Design PPMS 6000. Princip a konstrukční uspořádání obou typů přístrojů jsou popsány v následujících kapitolách spolu s postupy měření  $C_p$ .

### ***2.3.1 Diferenční skenovací kalorimetr***

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) patří mezi termoanalytické metody používané pro studium fázových změn a jejich entalpie, stanovení čistoty materiálu, kinetiky různých procesů a také pro měření tepelné kapacity [8]. Princip metody spočívá v měření rozdílu toku tepla do vzorku a referenčního materiálu, které jsou vystaveny změnám teploty [18,19].

Z hlediska detekce signálu se rozlišují dva typy DSC:

#### *a) DSC s tepelným tokem*

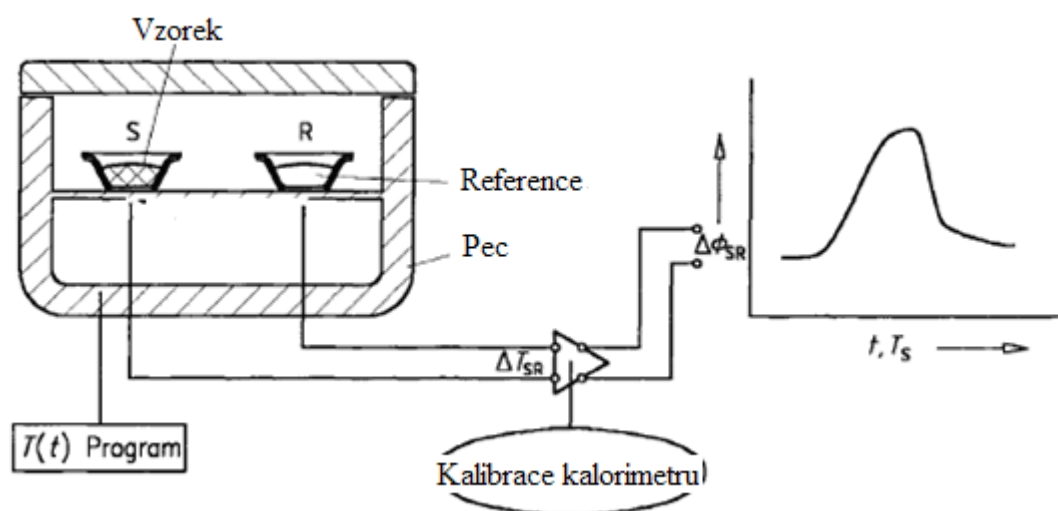
V tomto případě je měřenou veličinou teplotní rozdíl mezi vzorkem a referenčním materiálem  $\Delta T$  v závislosti na teplotě vzorku. Změny teplot v měřeném vzorku jsou způsobeny endotermními nebo exotermními ději, tento rozdíl teplot je zaznamenán jako tepelný tok ( $\Phi = dH/dt$ ) od nebo do vzorku a je úměrný teplotnímu rozdílu.

Existují dva druhy kalorimetrů tohoto typu: diskový a cylindrický.

- Diskový typ DSC

V diskovém typu DSC jsou kelímky se vzorkem umístěny na disku zhotoveném z kovu, keramiky nebo jiného vhodného materiálu. Rozdíl teplot  $\Delta T_{SR}$  mezi vzorkem (S) a

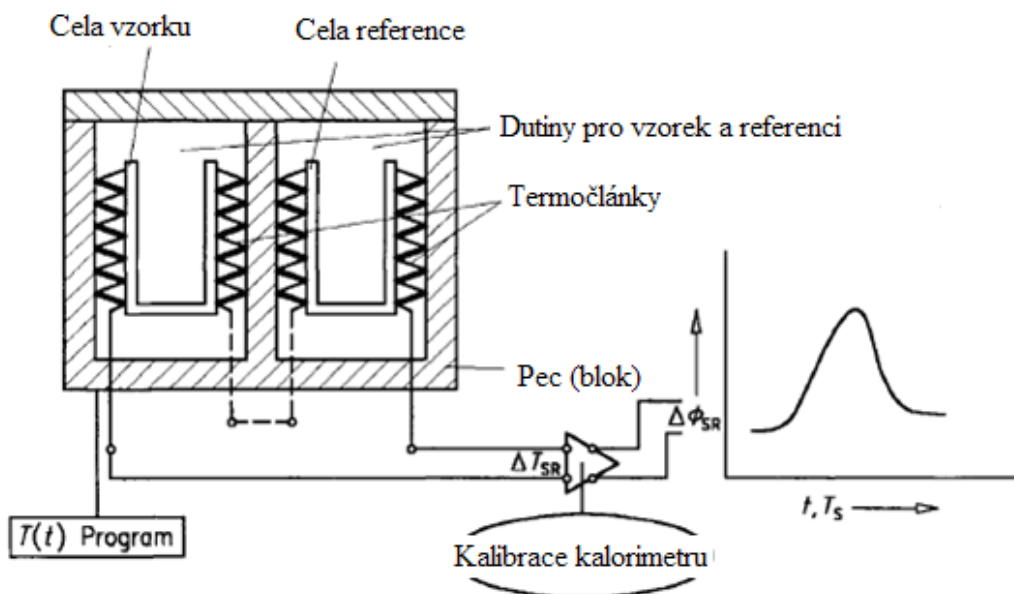
referenčním materiálem (R) je měřen pomocí integrovaných teplotních senzorů v disku nebo v kontaktu s povrchem disku, jak je vidět na obrázku 5 [18].



Obr. 5: Schéma diskového typu DSC s tepelným tokem [18]

- Cylindrický typ DSC

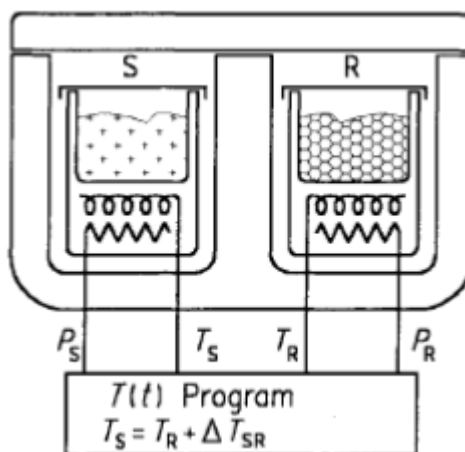
V cylindrickém typu DSC je pec opatřena dvěma cylindrickými dutinami s uzavřeným dnem, ve kterých je buď přímo, nebo ve vhodných kelímcích umístěn vzorek. Termočlánky nebo termoelektrické polovodičové senzory jsou uspořádány mezi dutými válci a měří teplotní rozdíl mezi dutým válcem (se vzorkem) a pecí (blokem). Diferenciální zapojení termočlánků poskytuje teplotní rozdíl mezi oběma dutými válci, který je zaznamenán jako teplotní rozdíl  $\Delta T_{SR}$  mezi vzorkem a referencí, viz Obr. 6 [18].



Obr. 6: Schéma cylindrického typu DSC s tepelným tokem [18]

b) DSC s kompenzací příkonu

V případě kompenzačních DSC kalorimetrů (Obr. 7) je každá uskutečněná změna teploty mezi vzorkem a referencí kompenzována elektrickým mikropřihřevem. Základem jsou dvě cely a dva tepelné zdroje, oba vzorky jsou zahřívány stejnou rychlostí. Pokud ve vzorku probíhá endotermní děj, je teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem vynulován dodáním energie do měřeného vzorku. Pokud probíhá exotermní děj, pak se dodává menší množství energie do vzorku oproti referenci. Měřenou veličinou je tedy elektrický příkon, který je potřebný k udržování konstantní teploty obou vzorků [18]. Výstupním signálem je potom přímo tepelný tok potřebný ke kompenzaci teplotního rozdílu registrovaný jako funkce teploty nebo času.



Obr. 7: Schéma kompenzačního DSC kalorimetru [18]

### 2.3.1.1 Metody měření tepelné kapacity na DSC

Při stanovení tepelných kapacit lze použít několik metod, které se mohou lišit jak způsobem proměření vzorku, tak i vyhodnocením získaných dat a následným určením tepelné kapacity.

#### *a) metoda kontinuální*

Jednou ze dvou nejvíce užívaných metod při měření na DSC je metoda kontinuální, která je detailně popsána v normě ASTM E1269-11 [20]. Tato metoda vychází z lineárního ohřevu vzorku a referenčního materiálu v celém měřeném teplotním rozsahu. Množství tepla určující změnu teploty mezi vzorkem a referencí je kompenzováno pomocí elektrického mikropříhřevu [21].

Nejdříve se v daném teplotním rozsahu proměří prázdná srovnávací a měrná cela (základní linie). Poté je vzorek o známé hmotnosti předložen do měrné cely, srovnávací zůstává prázdná a je provedeno identické měření. Totéž měření se zopakuje i u referenčního materiálu, jehož tepelná kapacita je přesně stanovena a tabelována [20]. Při získání hodnot tepelné kapacity se vychází z rovnice

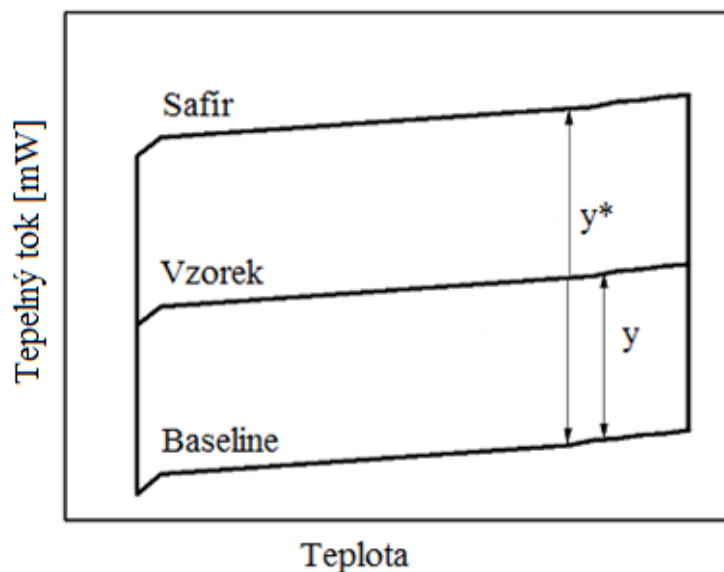
$$\frac{dH}{dt} = m \cdot C_p \frac{dT}{dt} \quad (25)$$

kde  $dH/dt$  je měřený signál (tepelný tok) v  $[J s^{-1}]$  čili  $[W]$ ,  $m$  je hmotnost vzorku  $[g]$ ,  $C_p$  molární tepelná kapacita  $[J mol^{-1} K^{-1}]$  a  $dT/dt$  rychlost ohřevu  $[K s^{-1}]$ . Rovnice (25) slouží k přímému získání tepelné kapacity vzorku, neboť jejím použitím pro vzorek a referenční materiál a následným vydělením se dospěje ke vztahu (26):

$$\frac{C_p}{C_p^*} = \frac{y}{y^*} \frac{m^*}{m} \quad (26)$$

kde  $y$  je vzdálenost signálu od základní linie (baseline), symboly s hvězdičkou představují hodnoty referenčního materiálu (např. safíru), bez hvězdičky náleží vzorku (viz Obr. 8). Pro výpočet tepelné kapacity vzorku tedy stačí odečíst vzdálenosti mezi základní linií a signály náležejícími vzorku a standardu při zvolené teplotě.





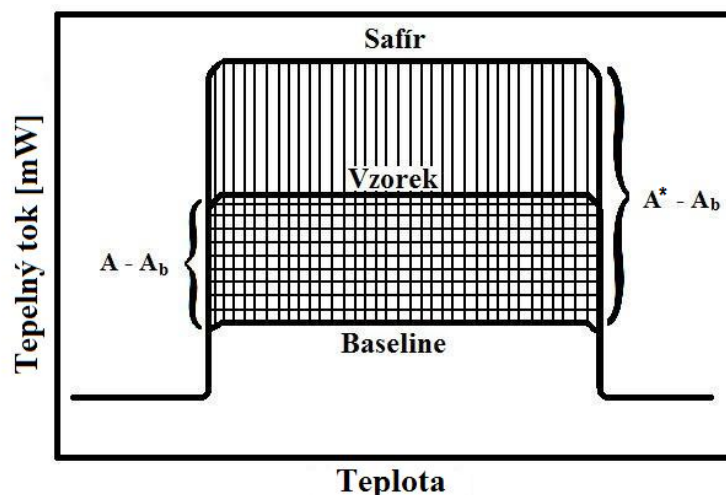
Obr. 8: Závislost tepelného toku na teplotě a stanovení parametrů  $y$  a  $y^*$

*b) metoda kroková*

Druhou metodou, která je často využívána pro měření tepelných kapacit, je kroková metoda, která je detailně popsána v literatuře [22-24]. Tato metoda je založena na porovnání plochy pod DSC křivkami získanými proměřením vzorku, referenčního materiálu a základní linie pouze v malém rozmezí teplot. Výpočet tepelné kapacity vzorku  $C_p$  se provádí podle rovnice (27):

$$C_p = C_p^* \frac{m^* (A - A_b)}{m (A^* - A_b)} \quad (27)$$

kde  $A$  je plocha pod křivkou zvoleného teplotního intervalu a  $C_p$  je hodnota tepelné kapacity pro střední hodnotu teploty daného teplotního intervalu. Index  $b$  označuje základní linii, hodnoty s hvězdičkou jsou použity pro standard (obvykle safír), hodnoty bez hvězdičky označují vzorek. Na Obr. 9 je graficky znázorněno vyhodnocení dat potřebných pro použití této metody. Krokovou metodou se určí hodnota  $C_p$  vzorku pro střední hodnotu teploty daného teplotního intervalu, který je obvykle volen 0,5; 1 či maximálně 2 K. Kroková metoda je tedy výrazně časově náročnější než metoda kontinuální, ale dosahuje větší přesnosti [25,26].

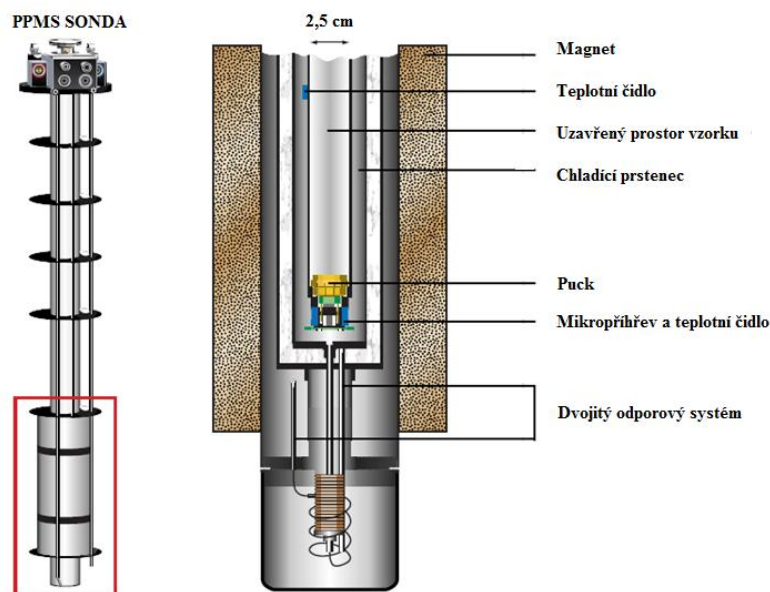


Obr. 9: Závislost tepelného toku na teplotě a ukázka stanovení tepelné kapacity metodou krokovou

### 2.3.2 Přístroj Quantum design PPMS 6000

Quantum design PPMS 6000 (PPMS – z anglického physical property measurement system) je produktem americké firmy Quantum Design International se sídlem v San Diegu a řadí se mezi tepelně relaxační (či tepelně pulzní) kalorimetry. Uspořádání tohoto systému je znázorněno na Obr. 10. PPMS systém se využívá v mnoha odvětvích pro měření fyzikálních vlastností (elektrická a tepelná vodivost, termoelektrické a magnetické vlastnosti) a také ke stanovení tepelné kapacity. Využitelnost tohoto zařízení je dána teplotním rozsahem v rozmezí 1,9 – 400 K (s použitím kapalného  $\text{He}^4$ ). U systému PPMS je správnost měření tepelné kapacity udávána výrobcem do 2%. Měření tepelné kapacity na PPMS je však ovlivněno mnoha faktory, především tepelnou vodivostí materiálů [10,11,27].

Tepelná kapacita za konstantního tlaku je na systému PPMS 6000 určována za využití relaxační metody, detailní popis této metody je uveden v následující kapitole.



Obr. 10: Quantum Design PPMS 6000 relaxačního typu [28]

### 2.3.2.1 Měření tepelné kapacity na přístroji Quantum Design PPMS 6000

V předchozí kapitole bylo zmíněno, že pomocí tohoto zařízení lze měřit tepelnou kapacitu v oblasti velmi nízkých teplot. Detailní popis stanovení tepelné kapacity relaxační metodou lze nalézt v literatuře [10,11,27]. Principem měření je dodání známého množství tepla do vzorku pomocí termočlánu po určitý časový interval a za konstantního příkonu. Samotný vzorek je v kontaktu s platformou díky tepelně vodivé pastě Apiezon. Po ohřevu následuje perioda chlazení ve stejném časovém intervalu. Na obrázku 11 vlevo je znázorněno schéma uspořádání vzorku a platformy. Rovněž je zde znázorněn časový průběh příkonu ohřevu a změny teploty v závislosti na přijatém či uvolněném teple vzorku v daném časovém intervalu. Teplo je odváděno výhradně skrz drátky, neboť měření probíhá za sníženého tlaku (cca 1 mPa). Ohřev systému a termočlánek platformy jsou elektricky propojeny pomocí tenkých drátů, které zajišťují potřebný tepelný kontakt mezi oběma součástmi.

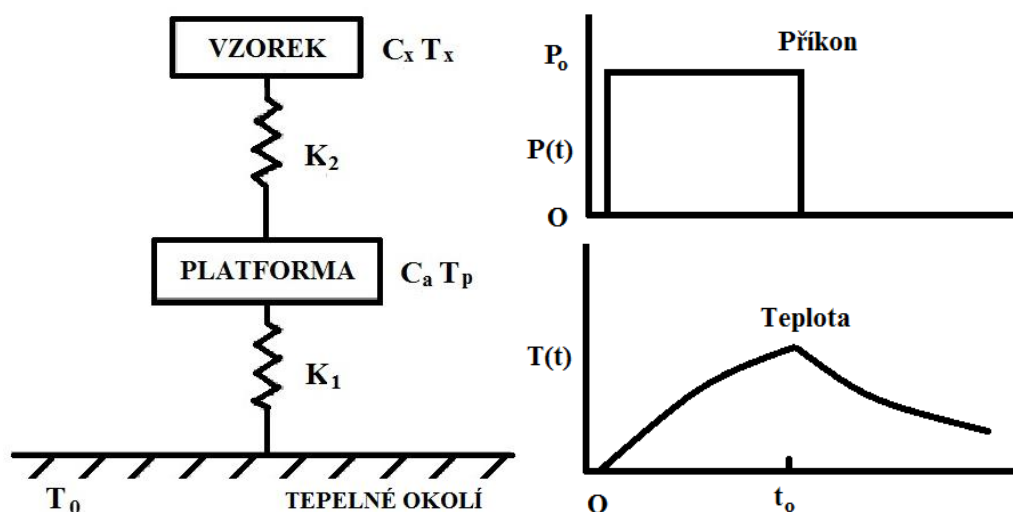
Platforma je tvořena tenkým čtvercem z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o vysoké tepelné vodivosti a rozměrech 3 x 3 mm, k jejíž spodní části je připojen termočlánek, který poskytuje informace o její teplotě  $T_p$ . Platforma je pomocí drátů o tepelné vodivosti  $K_1$  (viz Obr. 11) vodivě propojena s okolím, které je z mědi a má konstantní teplotu  $T_0$ . Drátky tu slouží jako elektrické propojení systému (termočlánu, mikropříhřevu a okolí).

Příkon  $P$  aplikovaný na platformu pomocí tenkovrstvého ohřívače lze popsat dvojicí diferenciálních rovnic popisujících stav tepelné bilance systému

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_p - T_x) + K_1(T_p - T_0) \quad (28)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p) \quad (29)$$

kde  $C_x$  je tepelná kapacita vzorku,  $C_a$  je tepelná kapacita platformy, tepelně vodivé pasty a dalších částí systému,  $T_x$  je teplota vzorku,  $T_p$  je teplota platformy,  $T_0$  je teplota okolí,  $K_1$  je tepelná vodivost mezi platformou a tepelným okolím a  $K_2$  je tepelná vodivost mezi vzorkem a platformou [10].



Obr. 11: Schéma teplotně vodivostního propojení vzorku a platformy v systému Quantum Design PPMS 6000 [27]

Příkon  $P$  ohřívá soustavu platforma-vzorek na teplotu  $T_0 + \Delta T$ , kde  $\Delta T = P/K_1$ . Pokud je spojení mezi platformou a vzorkem z pohledu tepelného přenosu dobré, pak  $K_2 \gg K_1$ ,  $T_x \approx T_p$  a dochází k zjednodušení rovnice (29). Její substitucí do rovnice (28) získáme [10,27]

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0) \quad (30)$$

Dojde-li k přerušení dodávky tepla do platformy, nastane ochlazování soustavy platforma-vzorek na teplotu  $T_0$  dle výrazu

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (31)$$

kde  $\tau$  je časová konstanta  $\tau = (C_x + C_a)/K_1$ . V případě, že hodnota  $\Delta T$  je dostatečně malá ( $\Delta T/T \ll 1$ ), lze teplotní závislost  $C_x$ ,  $C_a$  a  $K_1$  zanedbat a rovnici (31) použít ke stanovení tepelné kapacity  $C_x$  ze změřené konstanty  $\tau$ . Hodnotu tepelné vodivosti  $K_1$  je možné získat fitováním teplotní změny  $\Delta T$  za působení příkonu  $P$  a tepelná kapacita  $C_a$  se zjistí z měření bez přítomnosti vzorku [10]. Tato podmínka je splněna za rovnovážného stavu při konstantním příkonu  $P$  a  $T_p > T_0$ , kdy následnou relaxací k  $T_0$  lze získat hodnoty  $K_1$  a  $C_x$ .

V praxi také může docházet ke špatnému tepelnému kontaktu mezi vzorkem a platformou, čímž není dostatečně zajištěna podmínka  $K_2 \gg K_1$ . To má za následek, že  $T_x \neq T_p$  a teplota  $T_p$  je vyjádřena jako součet dvou exponenciál což je patrné z rovnice (32))

$$T_p(t) = T_0 + A \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (32)$$

Jedna z časových konstant ( $\tau_2$ ) je obvykle kratší než druhá ( $\tau_1$ ). Konstanta  $\tau_2$  zahrnuje rychlý proces odpovídající tepelné relaxaci mezi vzorkem a platformou, zatímco pozvolný proces ( $\tau_1$ ) probíhá při tepelné relaxaci mezi vzorkem-platformou a tepelným okolím [10,27].

Pro vyhodnocení experimentu a stanovení hodnoty tepelné kapacity  $C_x(T)$  se využívá speciální software popsany v literatuře [27].

## 2.4 Chalkogenidové materiály

### 2.4.1 Využití a příprava chalkogenidových materiálů

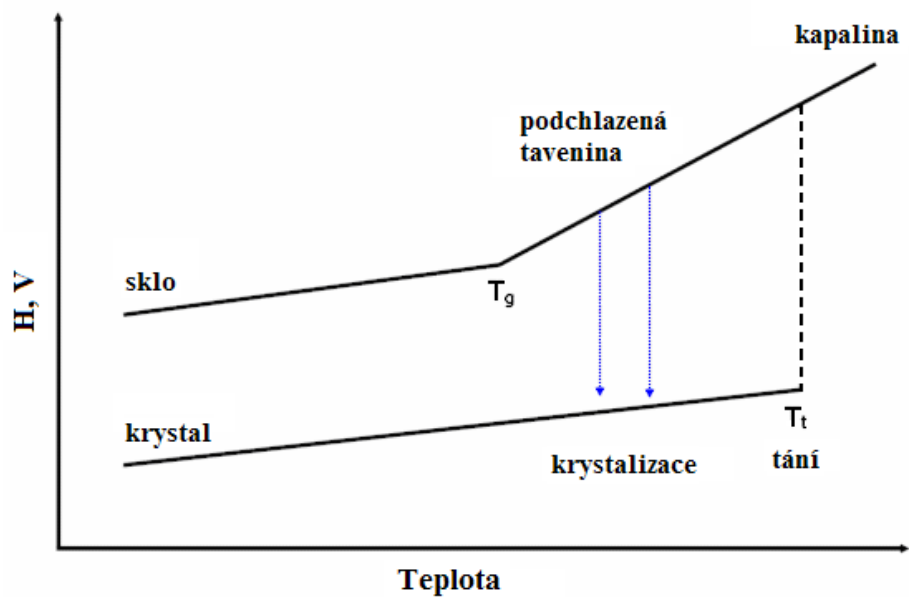
Chalkogenidové materiály jsou látky na bázi S, Se a Te, buď nekrystalické, polykrystalické nebo krystalické. V dnešní době jsou intenzivně studovány především materiály krystalické a nekrystalické (amorfni) struktury. Jsou to materiály využitelné v lékařství, vojenství, telekomunikaci, IT oblasti i v mnoha odvětvích technicky zaměřeného průmyslu jako hranoly, čočky, polovodiče, fotorezistory, fotocely, iontově selektivní elektrody, detektory rentgenového záření, paměťová zařízení, difrakční mřížky a mnoho dalších aplikací [29-37].

Tyto materiály mohou být připraveny přímou syntézou z chalkogenů a dalších prvků jako jsou Ge, As, Sb, Ga aj. buď ve formě bulku, nebo napařováním v tenkých vrstvách. Na Obr. 16 jsou znázorněny závislosti entalpie/objemu na teplotě pro skelný a krystalický

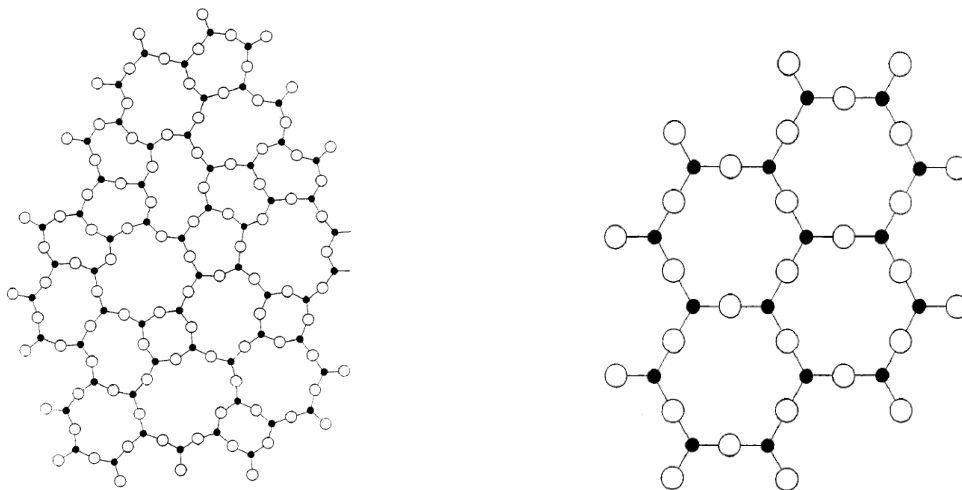
system. V oblasti s teplotou vyšší než je teplota tání se nachází látka v kapalném stavu, naopak při poklesu teploty pod teplotu tání může dojít ke dvěma případům. Pokud je rychlost chlazení vysoká, nedochází k velkým změnám entalpie/objemu a vzniká podchlazená tavenina. V druhém případě, kdy rychlost chlazení není dostatečně vysoká, dochází k uspořádání atomů v mřížce a látka se stane krystalickou. Na horní křivce na Obr. 12 se nachází zlom, který se označuje jako teplota skelné transformace ( $T_g$ ). Je to veličina, která určuje teplotu, nad kterou začíná být sklo tvárné, zvyšuje se pohyblivost atomů, které se pak mohou přeskupovat do jiných struktur a mohou vzniknout krystaly. Oba stavy (sklo, krystal) ale mají velmi podobnou teplotní závislost entalpie/objemu (Obr. 12). Z hlediska termodynamického je sklo považováno za nerovnovážný systém s Gibbsovou energií vyšší než u látek krystalických [38].

Krystalizace probíhá ve dvou fázích, nejdříve dochází ke vzniku nukleí (zárodků) nové fáze, poté následuje růst krystalů. Z obrázku 12 vyplývá, že krystal má nižší hodnotu entalpie a objemu, než tomu je v případě skla. Také je patrné, že v procesu krystalizace dochází k uspořádání částic v důsledku dostatečně rychlého transportu hmoty přes nově vzniklé fázové rozhraní a transportu hmoty k tomuto rozhraní. Základem krystalizace je dosažení termodynamicky stabilního stavu s co nejnižší hodnotou Gibbsovy energie. Krystalizace může být vyvolána působením mnoha efektů, například světelným zářením, působením elektrického pole, vnesením zárodečné částice, změnou teplotních podmínek a jiných. Změnou struktury dané látky se mění i její vlastnosti, jako je index lomu, propustnost, reflektivita a barevnost [38].

Pevné látky se vyznačují silnými interakcemi mezi stavebními prvky (atomy, molekuly). Na Obr. 13 je ukázána neuspořádaná struktura (vlevo) a uspořádaná (vpravo). Zatímco uspořádaný stav pevné látky se omezuje pouze na několik strukturních forem, neuspořádaný materiál není přesně definovaný, nemá přesně stanovenou formu [29].



Obr. 12: Závislost entalpie a objemu na teplotě pro systém tvořící sklo a krystal



Obr. 13: Schéma dvojdimenzionální struktury skelného (amorfního) materiálu (vlevo) a krystalického materiálu (vpravo) hypotetické sloučeniny  $A_2O_3$  [29]

## 2.4.2 Tepelná kapacita chalkogenů a chalkogenidových materiálů

Znalost tepelné kapacity jedné z nejdůležitějších fyzikálně chemických veličin materiálů, je velmi důležitou informací, díky které je možné zjistit další termodynamické vlastnosti látek, jako jsou entalpie, entropie a Gibbsova energie, také je možné stanovit hodnoty Debyeovy teploty. Pro měření tepelných kapacit a systematickou literární rešerši zaměřenou

na tepelné kapacity chalkogenidových materiálů byly zvoleny stechiometrické binární systémy základních elementárních chalkogenů Te, Se a S s prvky IV a V skupiny, které jsou uvedeny v tabulce 2. Nalezená a stanovená data jsou v tabelární a grafické podobě uvedena v následujících kapitolách.

V tabulce 3 jsou uvedeny publikované teplotní rozsahy tepelných kapacit pro síru, selen a tellur, na Obr. 14 jsou znázorněny teplotní závislosti tepelných kapacit těchto chalkogenů. Jak je z obrázků patrné, s rostoucí molekulovou hmotností roste i tepelná kapacita prvků, a to od nízkých teplot až do teploty, kde S vykazuje fázovou změnu [39].

Rozsáhlou studii týkající se chalkogenidových materiálů publikoval Mills [40], kde uvádí termodynamická data širokého spektra binárních materiálů včetně sloučenin vybraných pro účely této práce. Ve své práci shrnuje dříve publikovaná data tepelných kapacit v širokém teplotním intervalu a také entalpie a entropie při 298 K. V následující kapitole budou citována data pouze pro ty sloučeniny, u nichž jsou uvedeny funkce pro výpočet tepelné kapacity v širším teplotním intervalu, nikoliv jen pro jedinou teplotu 298 K.

*Tabulka 2: Vybrané binární systémy chalkogenidových materiálů*

Telluridy	Selenidy	Sulfidy
$Sb_2Te_3$	$Sb_2Se_3$	$Sb_2S_3$
$As_2Te_3$	$As_2Se_3$	$As_2S_3$
$GeTe_2$	$GeSe_2$	$GeS_2$
$GeTe$	$GeSe$	$GeS$
$Bi_2Te_3$	$Bi_2Se_3$	$Bi_2S_3$

#### 2.4.2.1 Síra, selen a tellur

V tabulce 3 jsou uvedena data tepelných kapacit chalkogenů S, Se a Te publikovaná různými pracovišti [41-50]. Jsou zde uvedeny teplotní intervaly, ve kterých byly tepelné kapacity měřeny a teplotní rozsah vypočítaných  $C_p$ . Výsledné teplotní závislosti tepelných kapacit sledovaných chalkogenidů jsou graficky znázorněny na obrázcích 14 a), b), c), d).



Tabulka 3: Teplotní rozsahy měření tepelné kapacity publikované pro S, Se a Te

	Teplotní rozsah měření $C_P$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_P$ (K)	Literatura
Síra		<sup>a</sup> 40 – 720 K	[41]
	<sup>a</sup> 185 – 210 K		[42]
Tellur		<sup>a</sup> 25 – 722,65 K	[43]
	<sup>a</sup> 54 – 292 K		[44]
	<sup>a</sup> 14,2 – 301,3 K		[45]
	<sup>a</sup> 532 – 712 K		[46]
	<sup>a</sup> 379 – 712 K		[47]
Selen		<sup>a</sup> 25 – 494,3 K	[43]
	<sup>a,b</sup> 50 – 299 K		[44]
	<sup>a,b</sup> 5 – 360 K		[48]
	<sup>a</sup> 30 – 490 K	0,1 – 30 K	[49]
	<sup>b</sup> 30 – 1000 K	0,1 – 30 K	[49]
	<sup>b</sup> 150 – 598 K		[50]

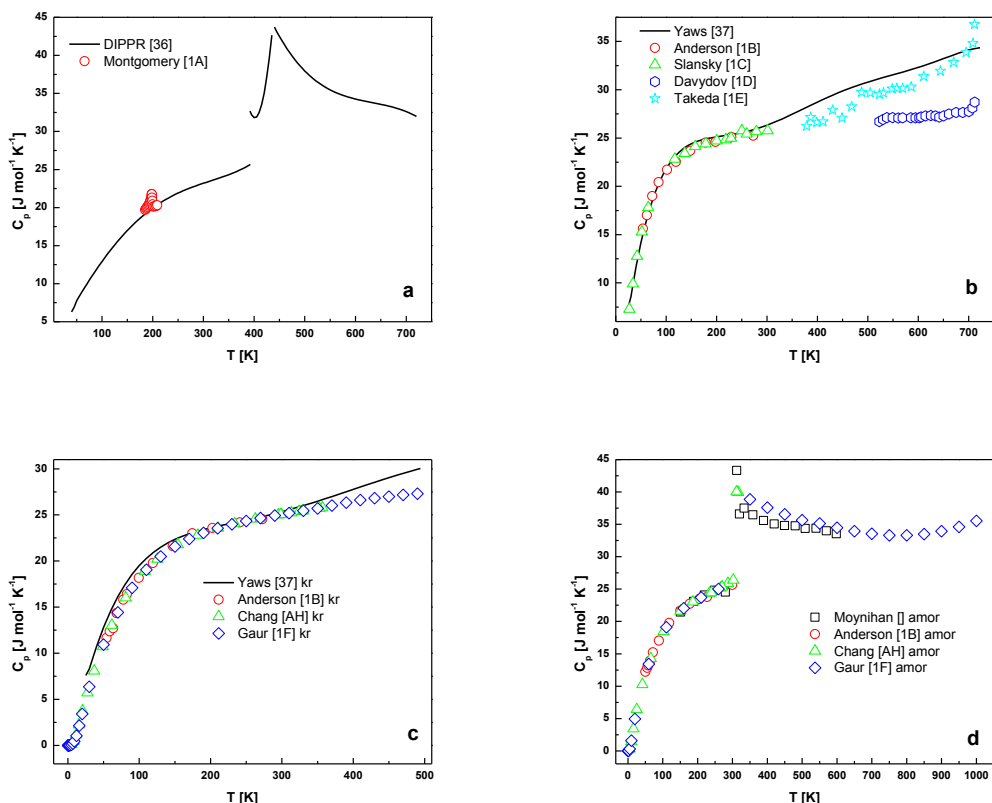
<sup>a</sup> krystalická fáze, <sup>b</sup> amorfní fáze

Studiem tepelné kapacity síry se zabýval Montgomery [42], který měřil  $C_P$  krystalické formy síry v teplotním rozmezí 185 – 210 K, tj. v oblasti výskytu anomálního píku na závislosti  $C_P - T$  při teplotě 198 K. Toto měření probíhalo na adiabatickém kalorimetru, správnost měření tepelné kapacity byla ověřena pomocí n-heptanu, maximální odchylka byla do 0,2 %. Bližší informace o použité metodě a podmínkách měření nejsou uvedeny. K autorům, kteří se zabývali tepelnou kapacitou síry, patří skupina z DIPPR (Design Institute for Physical Properties) [41], která stanovila tepelnou kapacitu tohoto chalkogenu v širokém teplotním rozmezí 40 – 720 K, informace o metodě výpočtu však není uvedena.

Studiem tepelné kapacity krystalického telluru se zabýval Anderson [44], který ve své práci neuvádí detaily měření, ale pouze výpočet tepelné kapacity z Debyeovy teploty. Dalšími autory, kteří studovali Te, jsou Slansky a kol. [45], kteří ve své práci opět neuvádějí bližší podmínky měření, pouze teplotní interval, ve kterém byla tepelná kapacita změřena a 99,8% čistotu materiálu obsahujícího jako nečistotu 0,2% Se. Davydov a kol. [46] uvádí hodnoty tepelné kapacity telluru v teplotním intervalu 532 – 712 K, rovněž bez bližších informací,

stejně jako Takeda a kol. [47], kteří stanovili tepelnou kapacitu telluru v rozmezí 379 – 712 K. Yaws [43] ve své práci uvádí výpočet tepelné kapacity v širokém teplotním rozmezí 25 – 723 K, data v teplotním intervalu 25 – 300 K se shodují s údaji, které ve svých pracích naměřili Slansky a kol. [45] a Anderson [44].

Posledním studovaným chalkogenem byl selen. Měřením tepelné kapacity Se jak v krystalické, tak amorfni fázi se zabýval Anderson [44], detaily měření však neuvádí. Tepelnou kapacitu počítal stejně jako v případě telluru z Debyeovy teploty. Chang a kol. [48] měřili tepelnou kapacitu krystalického a amorfniho selenu na vakuovém adiabatickém kalorimetru s platinovým odporovým teploměrem s reprodukovatelností měření 0,05 – 0,5 %. Gaur a kol. [49] také získali tepelnou kapacitu obou fází, a to v širokém teplotním intervalu 30 – 1000 K. Pro nízké teploty do 375 K využili adiabatický kalorimetr s chybou měření do 0,1%, pro teploty nad 375 K použili DSC a izotermní kalorimetr s přesností měření 3%, resp. do 0,2%. Tito autoři také ve své práci uvádí shrnutí dat tepelné kapacity publikovaných dříve. Selen v amorfni fázi studovali Moynihan a kol. [50] pomocí diferenčního skenovacího kalorimetru. Pro určení tepelné kapacity použili jako referenční látku syntetický safír ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) s rychlostí ohřevu  $20 \text{ K min}^{-1}$  a hodnotou reprodukovatelnosti  $\pm 0,84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Posledním z autorů, kteří se zabývali tepelnou kapacitou amorfniho selenu, je Yaws [43], který ve své práci uvádí výpočet tepelné kapacity v širokém teplotním rozmezí 25 – 494 K. Data v teplotním intervalu 165 – 325 K se shodují s hodnotami, které ve svých pracích naměřili Chang a kol. [48], Gaur a kol. [49] a Anderson [44].



Obr. 14: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro a) krystalickou síru, b) krystalický tellur, c) krystalický selen a d) amorfní selen

### 2.4.2.2 Binární sloučeniny chalkogenů s antimonem

V tabulkách 4, 5 a 6 jsou uvedeny tepelné kapacity chalkogenidových materiálů s antimonem. Obsahují teplotní intervaly, ve kterých byly tepelné kapacity měřeny, včetně výčtu dopočítávaných termodynamických funkcí a teplotních intervalů, pro které byly tyto veličiny vypočítány. Teplotní závislosti tepelných kapacit sledovaných chalkogenidů jsou graficky znázorněny na obrázcích 15, 16 a 17.

#### $Sb_2Te_3$

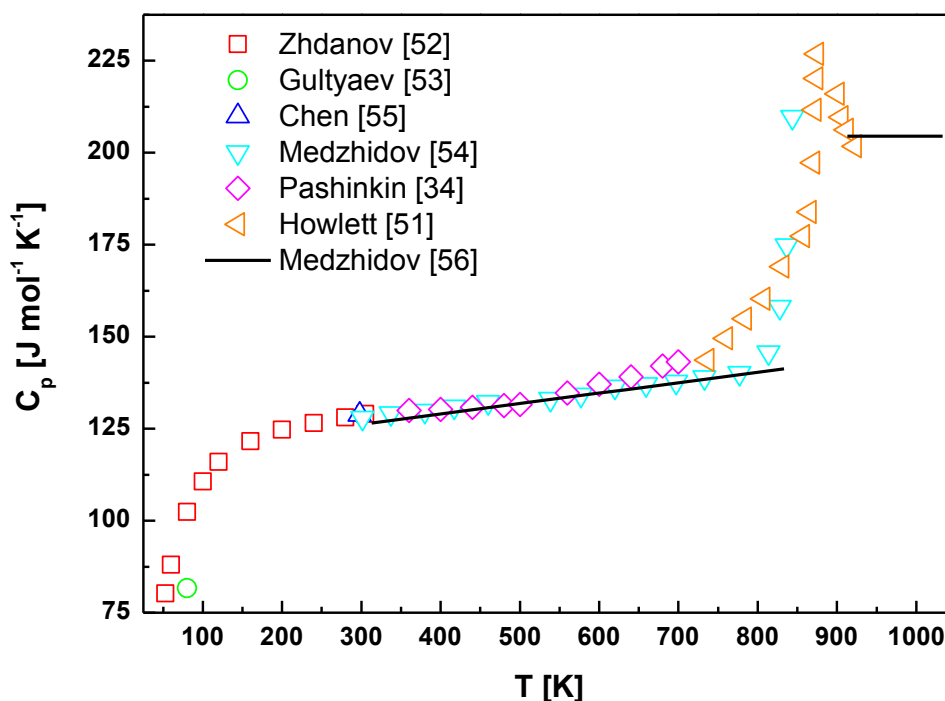
Na Obr. 15 je znázorněno porovnání publikovaných závislostí tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Te_3$  na teplotě, v tabulce 4 jsou uvedeny teplotní rozsahy těchto závislostí a dopočítaných termodynamických funkcí. V popisu experimentálních postupů se jednotlivé publikace dost liší. Howlett a kol. [51] ve své práci uvádí, že tepelná kapacita byla měřena v kalorimetru s konstantním tepelným tokem, který byl kalibrován pomocí standardu se známou tepelnou kapacitou, vzorek byl navážen do čisté grafitové nádoby pod héliovou atmosférou

za tlaku cca 1 atm. Bohužel ve své práci neuvádí, s jakou chybou byla tepelná kapacita stanovena. Pashinkin a kol. [34] ve své práci shrnuli doposud publikované výsledky stanovení tepelných kapacit a sami změřili tepelnou kapacitu v rozmezí 350 – 700 K na diferenčním skenovacím kalorimetru DSM-2M s relativní chybou měření do 3%. Proložení závislosti tepelné kapacity na teplotě získali autoři polynom, který využili pro výpočet dalších termodynamických funkcí v tomto teplotním intervalu. Tepelnou kapacitu při nízké teplotě měřil Zhdanov [52] na vakuovém adiabatickém kalorimetru s chybou měření 0,3% bez definice dalších podmínek měření. Gulyaev a kol. [53] uvádí měření tepelné kapacity na klasickém Nernstově adiabatickém kalorimetru se směrodatnou odchylkou měření 7% bez uvedení experimentálních podmínek. Medzhidov a kol. [54] stanovili tepelné kapacity v rozmezí teplot 300 – 844 K, podmínky měření ani přístroj nezmiňují. Chen a kol. [55] uvádí hodnotu tepelné kapacity pouze při 298 K, ovšem jako předchozí autoři ani tito neuvádí popis experimentálních podmínek nebo popis zařízení.

*Tabulka 4: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického  $Sb_2Te_3$  a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
733 – 923 K		S	891,5 K	[51]
350 – 700 K	298,15 – 700 K	H, S, $\theta_D$	298,15 – 700 K	[34]
298 K				[55]
53 – 305 K	0 – 53 K	H, S	298,15 K	[52]
300 – 844 K		H, S	300 – 894 K	[54]
80 K		$\theta_D$	80 K	[53]
	296 – 1023 K	H, S	296 – 1023 K	[56]

Mezi významné autory studující tuto látku se řadí Medzhidov a kol. [56], kteří měřili entalpii vzorku v pevném a kapalném stavu pod argonovou atmosférou. Z rentgenové analýzy vzorku vyplývá, že byl jednofázový, s hexagonální mřížkou. Experimentální hodnoty entalpie byly použity pro výpočet tepelné kapacity ve stejném rozmezí teplot. Vypočítané hodnoty tepelné kapacity jsou v dobré shodě s daty, které autoři uvádí ve své dřívější studii [54] a také s údaji, které uvádí Pashinkin a kol. [34].



Obr. 15: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický tellurid antimonitý

## Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

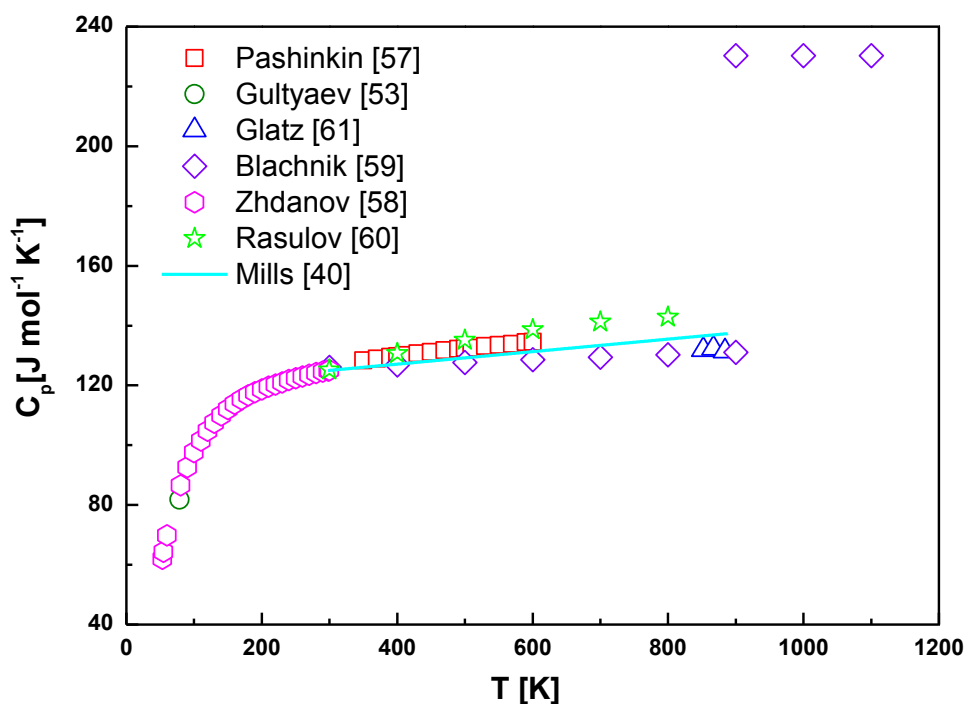
Na Obr. 16 jsou porovnány teplotní závislosti tepelných kapacit krystalického Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, data jsou uvedena v tabulce 5. Stejně jako u Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, tak i zde Pashinkin a kol. [57] ve své práci shrnuli výsledky měření tepelných kapacit ostatních autorů, a také změřili tepelnou kapacitu této sloučeniny v rozmezí 350 – 600 K na diferenčním skenovacím kalorimetru DSM-2M s relativní chybou měření 3%. Závislost proložili polynomicou funkcí, kterou použili pro výpočet dalších termodynamických funkcí v tomto teplotním intervalu. Tepelnou kapacitu při nízké teplotě změřil Zhdanov [58] na vakuovém adiabatickém kalorimetru s chybou měření 0,3%, bez uvedení dalších podmínek měření. Tento autor se také zabýval výpočty  $\Delta H$  a  $\Delta S$  této látky v rozmezí teplot 0 – 298 K. Gulyav a kol. [53] uvádí měření tepelné kapacity na Nernstově adiabatickém kalorimetru se směrodatnou odchylkou měření 7% při teplotě 80 K bez dalších detailů a také uvádí Debyeovu teplotu při této teplotě. Dalšími autory, kteří se zabývali tepelnou kapacitou Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> jsou Blachnik a kol. [59] využívající pro měření vřazovací kalorimetr obsahující kapalný difenyléter a difenyl s chybou měření tepelné kapacity do 8%. Pro kalibraci, a jako standard použili stříbro o vysoké čistotě, dále změřili entalpie v teplotním rozmezí 400 – 1100 K a ve stejném teplotním intervalu

dopočítali entropii. Posledním z uvedených autorů, který se zabýval tepelnou kapacitou selenidu antimonitého, je Rasulov [60], který ji změřil v rozmezí teplot 300 – 800 K a dále přepočítal  $c_p$  na  $c_v$ . V jeho práci nejsou uvedeny experimentální podmínky, ani zařízení, na kterém tato měření provedl. Glatz a kol. [61] ve své práci uvádí měření tepelné kapacity  $Sb_2Se_3$  pouze při několika teplotách v blízkosti teploty tání látky (888 K). Tepelnou kapacitu stanovili také výpočtem z termodynamických funkcí, ale rovnici pro tento výpočet neuvádí, pouze teplotní interval, ve kterém bylo stanovení provedeno.

*Tabulka 5: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického  $Sb_2Se_3$  a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
350 – 600 K	298 – 700 K	H, S, $\theta_D$	298 – 700 K	[57]
850 – 888 K	298 – 923 K	S, H	298 – 1036 K	[61]
300 – 1100 K		H, S	300 – 1100 K	[59]
53 – 300 K	0 – 53 K	H, S	0 – 298 K	[58]
300 – 800 K				[60]
80 K		$\theta_D$	80 K	[53]
	298 – 888 K	H, S	298 K	[40]

Mezi významné autory, kteří studovali  $Sb_2Se_3$ , se řadí Mills [40], který ve své studii uvádí rovnici pro výpočet hodnot tepelné kapacity v rozmezí teplot 298 – 888 K a termodynamické funkce H a S při teplotě 298 K. Hodnoty tepelné kapacity vypočítané z uvedených rovnic leží mezi experimentálními daty, které ve své práci uvádí Blachnik a kol. [59] a Rasulov [60].



Obr. 16: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický selenid antimonitý

### Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

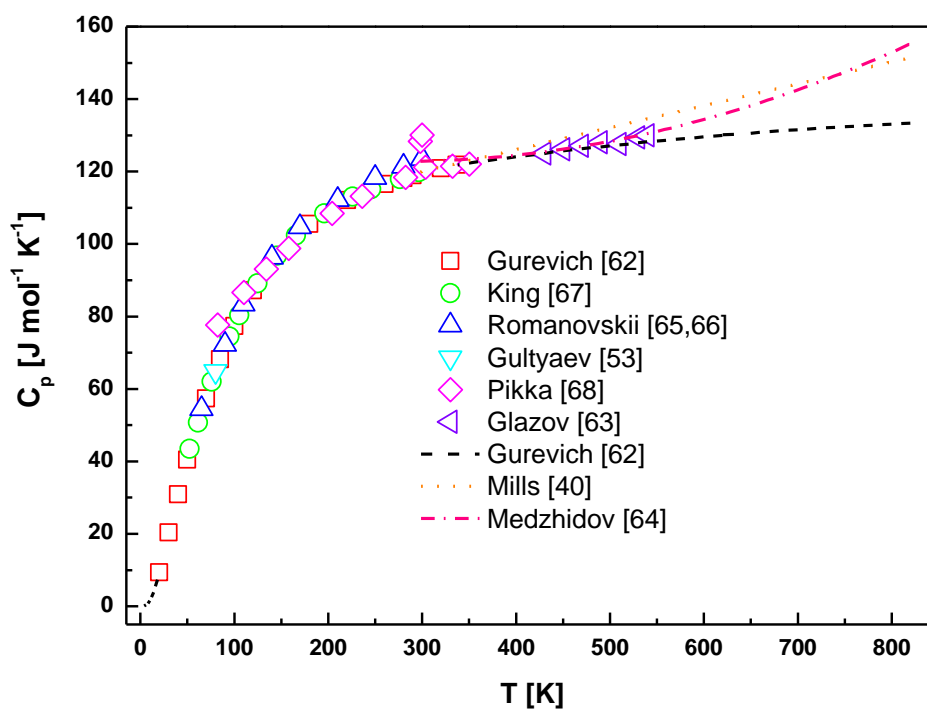
Posledním antimonitým chalkogenidem, který byl zahrnut do literární rešerše, je krystalický Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Publikované teplotní závislosti jeho tepelné kapacity jsou znázorněny na Obr. 17. Gurevich a kol. [62] ve svém článku shrnují dosavadní výsledky měření a výpočtů tepelných kapacit. Sami změřili tepelné kapacity v teplotním rozmezí 21 – 327 K na adiabatickém, blíže nespecifikovaném kalorimetru, výpočet při teplotách nad 327 K podrobněji nepopisují a neuvádí ani chybu měření. Glazov a kol. [63] změřili tepelnou kapacitu v rozmezí teplot 430 – 640 K, ale vzhledem k tomu, že při teplotě vyšší než 540 K docházelo k sublimaci Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, tak hodnoty tepelné kapacity pro teploty nad 550 K nebyly uvažovány jako správné a do výsledků studie nebyly zahrnuty. Měření tepelné kapacity bylo provedeno na kalorimetru DSM-2M s navázkou vzorku 0,6 - 0,7 g, s rychlostí ohřevu 4 K min<sup>-1</sup> a relativní chybou měření do 3% (ověřeno na korundu čistoty 99,99% jako standardní látce).

Tabulka 6: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického  $Sb_2S_3$  a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
21 – 337 K	0 – 823 K	H, S	4 – 823 K	[62]
430 – 600 K	298,15 - 600 K	H, S	298,15 – 600 K	[63]
	298 - 823 K	H, S	298 – 823 K	[64]
65 – 210 K	65 – 210 K			[65]
65 – 300 K	0 – 65 K	S	0 – 298 K	[66]
52,55 – 296,47 K	50 - 298,15 K	S	0 – 298,15 K	[67]
82 – 350 K		S	299 K	[68]
80 K		$\theta_D$	80 K	[53]
	298 – 823 K	H, S	298 K	[40]

Romanovskii a kol. [65,66] pro měření použili adiabatický kalorimetr typu Lanhe-Garteka s relativní chybou měření 0,33% (ověřeno na standardu  $\alpha-Al_2O_3$  o čistotě 99,96% v heliové atmosféře), dále dopočítali tepelnou kapacitu k 0 K a změnu entropie v rozmezí teplot 0 – 298 K. King a kol. [67] ve svém článku nepopisují experimentální podmínky ani přístroj, na kterém byly experimenty provedeny. Pro měření tepelné kapacity v rozmezí teplot 51 – 150 K uvádí standardní směrodatnou odchylku 1,1%. Pikka a kol. [68] ve své studii stanovili rozmezí teplot fázového přechodu  $Sb_2S_3$  20 – 30 °C, jak je vidět na Obr. 21. Autoři uvádějí, že jeho teplota je silně závislá na nehomogenitě krystalu. Tepelnou kapacitu změřili na vakuovém adiabatickém kalorimetru, další podmínky měření nejsou v článku uvedeny. Gulyaev a kol. [53] měřili tepelnou kapacitu na klasickém Nernstově adiabatickém kalorimetru se směrodatnou odchylkou měření 7% bez uvedení bližších podmínek měření.





Obr. 17: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický sulfid antimonitý

Mezi významné autory, kteří studovali  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , se řadí Medzhidov a kol. [64], kteří měřili entalpii této látky pod argonovou atmosférou a zjištěné hodnoty entalpie použili pro výpočet tepelné kapacity ve stejném rozmezí teplot. Vypočítané hodnoty jsou v dobré shodě s experimentálními daty, které ve své práci uvádí Glazov a kol. [63] a Gurevich a kol. [62]. Pouze nad teplotou 540 K dochází k odchýlení vypočítaných dat od dat uvedených Gurevichem a kol. [62], tento rozdíl autoři vysvětlují blížíci se teplotou tání vzorku. Posledním z autorů, kteří se zabývali sloučeninou  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , byl Mills [40], který uvádí funkci pro výpočet tepelné kapacity v teplotním rozmezí 298 – 823 K a dále entalpii a entropii při 298 K. Pomocí této funkce byly vypočítány hodnoty tepelné kapacity, které leží mírně nad experimentálními hodnotami uvedenými Glazovem a kol. [63], při nízkých teplotách jsou v dobré shodě s daty uvedeným Pikkou a kol. [68].

### 2.4.2.3 Binární sloučeniny chalcogenů s arsenem

Dalšími chalcogenidovými materiály, kterým byla věnována pozornost, jsou sloučeniny chalcogenů s arsenem. V tabulkách 7, 8 a 9 jsou uvedeny teplotní intervaly, při kterých byly měřeny tepelné kapacity a výčet dopočítávaných termodynamických funkcí včetně

příslušných teplotních intervalů. Graficky jsou publikované teplotní závislosti tepelných kapacit arsenitých chalkogenidů vyneseny na obrázcích 18 - 22.

### **As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**

Přehled odborné literatury pojednávající o měření tepelných kapacit krystalického As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> je uveden v tabulce 7. Zhdanov a kol. [69] měřili tepelnou kapacitu této látky na adiabatickém vakuovém kalorimetru KU-300 při nízkých teplotách 53 – 307,58 K s chybou měření 0,3%, další podmínky měření nejsou specifikovány. Blachnik a kol. [59] použili pro měření vřazovací kalorimetr obsahující kapalný difenyl éter a difenyl s chybou měření tepelné kapacity do 0,8%. Pro kalibraci a jako standard použili stříbro o vysoké čistotě, stanovili také entalpii v teplotním rozmezí 363 – 715 K.

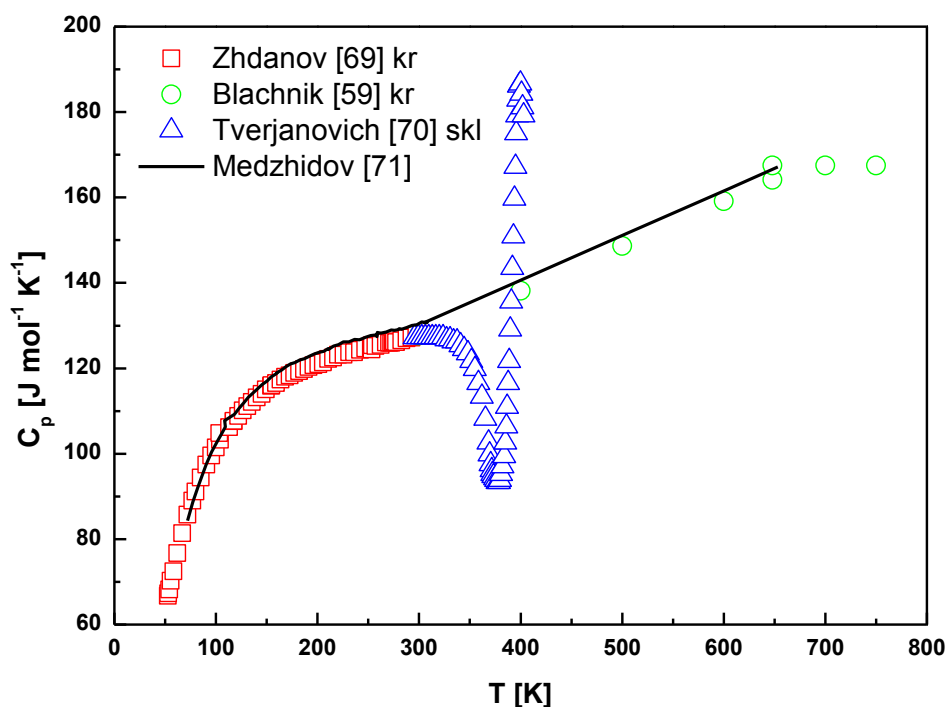
*Tabulka 7: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického a amorfního As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření C <sub>p</sub> (K)	Teplotní rozsah dopočítané C <sub>p</sub> (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
<sup>a</sup> 52,93 – 307,58 K		H, S	53 – 298,15 K	[69]
<sup>a</sup> 300 – 750 K		H, S	300 – 750 K	[59]
<sup>b</sup> 295 – 402 K				[70]
	<sup>a</sup> 23 – 600 K	H, S	23 – 600 K	[71]

<sup>a</sup> krystalická fáze As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, <sup>b</sup> amorfní fáze As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Tverjanovich [70] ve své studii uvádí experimentální hodnoty tepelné kapacity skelného systému v oblasti kolem T<sub>g</sub>, ale bližší podmínky měření nezmiňuje.

Medzhidov a kol. [71] publikovali výpočet tepelné kapacity As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> z experimentálních hodnot entalpie v rozmezí teplot 23 – 600 K. Tato data jsou v dobré shodě s výsledky Zhdanova a kol. [69] a Blachnika a kol. [59].



Obr. 18: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický a amorfni tellurid arsenitý

### As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Na obrázcích 19 a 20 jsou vyneseny teplotní závislosti tepelné kapacity amorfniho (Obr. 19) a krystalického (Obr. 20) vzorku As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Hodnoty tepelné kapacity skelného As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> jsou jen o trochu vyšší, nežli u krystalického materiálu. Jak se řada autorů shoduje, důvodem je nepatrná změna v překrytí valenčních atomových orbitalů prvků As a Se u těchto forem As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Jak je z přehledu literatury v tabulce 8 patrné, ve srovnání s As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> byla selenidu arsenitému věnována poněkud větší pozornost. Zhdanov a kol. [69] měřili tepelnou kapacitu na adiabatickém vakuovém kalorimetru KU-300 při nízkých teplotách 52,93 – 310,13 K s relativní chybou měření 0,3% jak pro vzorek krystalický, tak i amorfni. Mezi hodnotami tepelných kapacit těchto vzorků není téměř žádný rozdíl, který by v této studii byl diskutován. Dalšími autory, kteří měřili obě formy, jsou Ismailhlova a kol. [39]. Ve své práci uvádějí měření tepelné kapacity do teploty skelného přechodu, měření taveniny vzorku (273,15 – 800 K) a měření krystalického materiálu v teplotním rozmezí 273,15 – 635 K. Bližší podmínky měření nejsou v této studii specifikovány. Rozdíl tepelných kapacit amorfniho a krystalického

vzorku je nepatrný, pouze při teplotě nad 450 K dochází ke zvýšení tepelné kapacity skla z důvodu probíhající skelné transformace. Toto zvýšení je způsobeno fázovým přechodem sklo-tavenina. Rasulov [60] uvádí tepelnou kapacitu skla a krystalu v teplotním intervalu 300 – 800 K, kde téměř identická data vysvětluje nezměněným počtem koordinačně valenčních vazeb v systému. Podmínky při měření, chybu měření a další informace ohledně realizace experimentu nejsou v této studii popsány. Dalšími autory srovnávajícími tepelnou kapacitu skelného a krystalického vzorku  $\text{As}_2\text{Se}_3$  byli Tarasov a kol. [72], kteří měřili na adiabatickém vakuovém kalorimetru typu KU-300 s relativní chybou 0,3%, kterou ověřili porovnáním se známou tepelnou kapacitou krystalického selenu. Schnaus a kol. [73] určili tepelnou kapacitu skelné formy na diferenčním skenovacím kalorimetru DSC-1B Perkin-Elmer v rozmezí teplot 180 – 650 K s rychlostí ohřevu  $10 \text{ K min}^{-1}$ , a za použití safíru jako standardu, s chybou měření v rozmezí 3-4%.

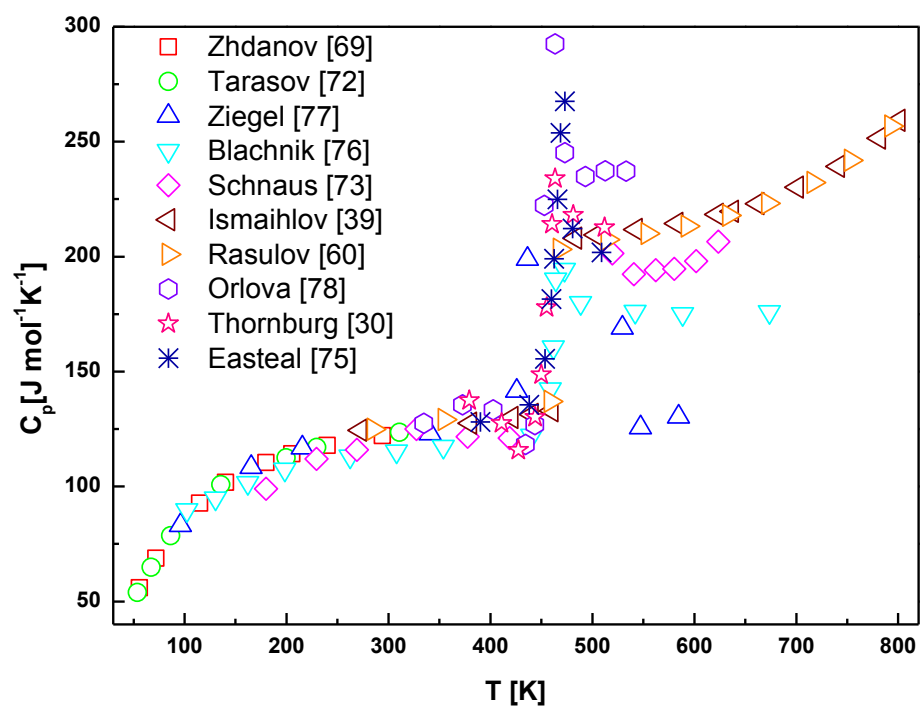
*Tabulka 8: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického a amorfního  $\text{As}_2\text{Se}_3$  a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
<sup>a,b</sup> 52,9 – 310 K	0 – 53 K	H, S	53 – 298,15 K	[69]
<sup>a,b</sup> 300 – 800 K		H	273,15 – 800 K	[39]
<sup>a,b</sup> 300 – 800 K	300 – 800 K			[60]
	<sup>b</sup> 273,15 – 803 K	H, S	273,15 – 803 K	[74]
<sup>a,b</sup> 53 – 305 K				[72]
390 – 509 K				[75]
<sup>a,b</sup> 300 – 640 K				[76]
<sup>a,b</sup> 300 – 600 K	96 – 620 K			[77]
<sup>b</sup> 180 – 650 K	180 – 620 K	$\theta_D$	300, 350, 450, 650 K	[73]
<sup>b</sup> 300 – 600 K				[78]
<sup>b</sup> 371 – 513 K				[30]
	<sup>b</sup> 298,15 - 633 K	H, S	298,15 – 633 K	[32]
	<sup>b</sup> 460 – 803 K	H	460 – 803 K	[79]

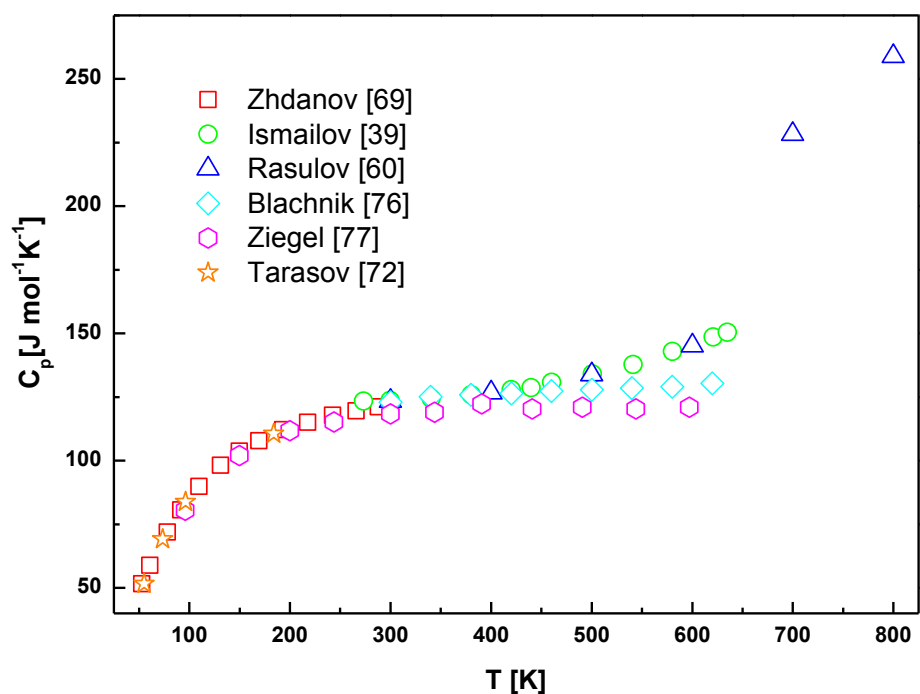
<sup>a</sup> krystalická fáze  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , <sup>b</sup> amorfní fáze  $\text{As}_2\text{Se}_3$

Tepelnou kapacitu  $\text{As}_2\text{Se}_3$  v oblasti skelného přechodu měřili Eastal a kol. [75], Thornburg a kol. [30], Ziegel a kol. [77], Orlova a kol. [78] a Blachnik a kol. [76], viz Obr. 21. Jejich data se vzhledem k různým podmínkám měření liší. Např. Eastal a kol., Thornburg a kol. a Blachnik a kol. uvádí rychlost ohřevu  $10 \text{ K min}^{-1}$ , jako standard použili safír, naproti tomu Ziegel a kol. a Orlova a kol. uvádí nepřetržitý režim s rychlostí ohřevu  $0,03 \text{ K min}^{-1}$ . Rozdíly byly i v typu přístroje: Eastal a kol., Thornburg a kol. a Blachnik a kol. měřili na diferenčním skenovacím kalorimetru, Zigel a kol. a Orlova a kol. měřili na adiabatickém kalorimetru což má za následek rozdíl v použitých rychlostech ohřevu. Z toho pramení i rozdíly v dosahované relativní chybě měření: Eastal a kol. uvádějí 0,8%, Blachnik a kol. do 4%, Ziegel a kol. 2%, Orlova a kol. 2-3%, Thornburg a kol. ve své studii chybu měření neuvádí.

Rasulov a kol. [74] ve své práci uvádí výpočet tepelné kapacity z experimentálních hodnot entalpie změřených v teplotním rozmezí  $273,15 - 803 \text{ K}$ , bližší experimentální podmínky však nezmiňují. Tyto vypočítané tepelné kapacity se velmi dobře shodují s experimentálně stanovenými, které prezentoval Rasulov [60], a také jsou v dobré shodě s daty Ismaihlova a kol. [39]. K výpočtu tepelných kapacit  $\text{As}_2\text{Se}_3$  v rozmezí teplot  $298,15 - 633 \text{ K}$  využili experimentálně stanovené hodnoty entalpie také O'Hare a kol. [32], kteří ve své studii uvádí podrobnou charakteristiku vzorku. Posledním z autorů, kteří se zabývali termodynamickými vlastnostmi  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , byl Medzhidov [79], který změřil teplotní závislost entalpie a proložil ji matematickou funkcí, kterou využil pro výpočet tepelné kapacity. Relativní chybu měření entalpie uvádí do 0,9%.



Obr. 19: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro amorfni selenid arsenitý



Obr. 20: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický selenid arsenitý

## As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Poslední studovanou sloučeninou chalkogenu s arsenem byl sulfid arsenitý (viz tabulka 9, Obr. 21 a 22). Jedním z mnoha autorů, kteří se studiem této sloučeniny zabývali, je Medzhidov [80], který ve své práci shrnuje publikované výsledky měření tepelných kapacit a srovnává je s hodnotami, které změřil a vypočítal z experimentálně změřených entalpií. Podmínky měření entalpie ale ve své studii neuvádí, pouze relativní chybu stanovení, která nepřekročila 0,9%. Tarasov a kol. [81] měřili tepelné kapacity s využitím vakuového adiabatického kalorimetru typu KU-300M s poloautomatickou regulací teploty a chybou měření 0,3%. Tito autoři vysvětlují nepatrný rozdíl v tepelné kapacitě krystalické a skelné formy mírným zvětšením meziatomových vzdáleností ve struktuře skla a poklesem meziatomových vazebných sil. Schnaus a kol. [73] měřili tepelnou kapacitu skelného sulfidu na kalorimetru DSC-1B Perkin-Elmer v rozmezí teplot 180 – 650 K, s rychlostí ohřevu 10 K min<sup>-1</sup> a za použití safíru jako standardu. Chybu měření uvádí v rozmezí 3-4%. Vinogradova a kol. publikovali výsledky měření tepelné kapacity amorfního As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [82], ale bližší informace o experimentálních podmínkách, metodě a přístroji autoři neuvádí.

*Tabulka 9: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického a amorfního As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření C <sub>P</sub> (K)	Teplotní rozsah dopočítané C <sub>P</sub> (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
<sup>b</sup> 298 – 610 K	298,15 – 610 K	H, S, G	298 – 610 K	[80]
<sup>a</sup> 65 – 300 K		S	65 – 300 K	[66]
<sup>b</sup> 53 – 305 K				[81]
<sup>a</sup> 395 – 630 K				[83]
<sup>b</sup> 180 – 650 K				[73]
<sup>b</sup> 65 – 298 K				[82]
<sup>a</sup> 300 – 650 K		H	581, 585 K	[76]
<sup>a</sup> 298 – 523 K		H, S, G	0 – 588 K	[84]
	<sup>a</sup> 65 – 200 K			[65]
	<sup>b</sup> 298,15 – 590 K	H	298,15 – 590 K	[85]
<sup>b</sup> 320 – 550 K	300 – 600 K	θ <sub>D</sub>	50 K	[86]

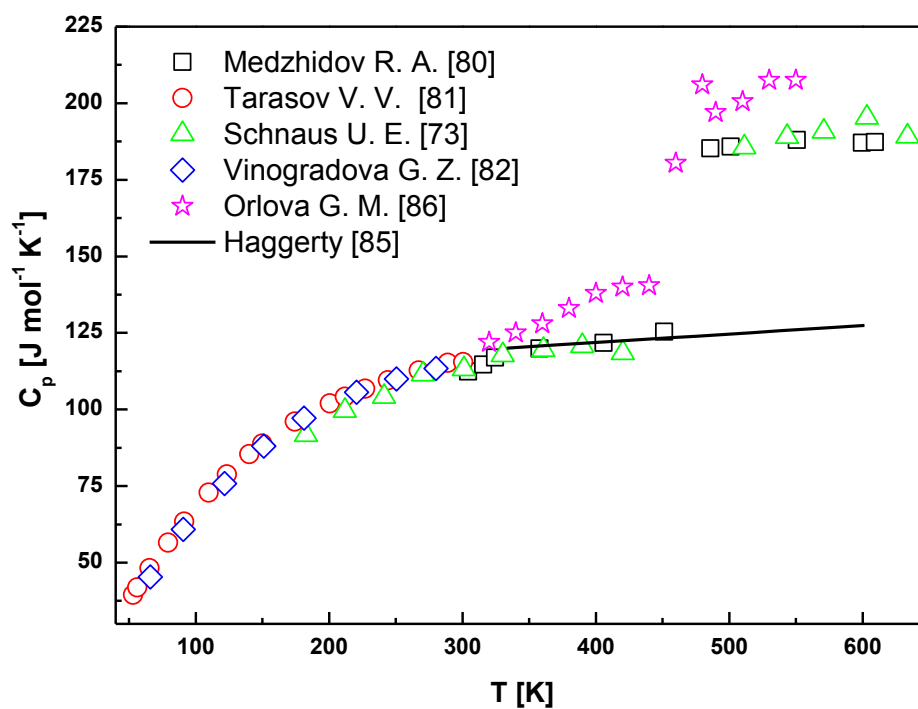
<sup>a</sup> krystalická fáze As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, <sup>b</sup> amorfní fáze As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Orlova a kol. [86] měřili tepelnou kapacitu  $\text{As}_2\text{S}_3$  za pomoci adiabatického kalorimetru s nepřetržitým ohřevem vzorku a rychlostí ohřevu  $0,3 \text{ K min}^{-1}$ , chybu měření tepelné kapacity uvádí v rozmezí 2-3%. Zjistili, že mezi tepelnými kapacitami skelné a krystalické formy nejsou velké rozdíly, což je dáno malým rozdílem v meziatomových vzdálenostech ve struktuře těchto vzorků. Tepelné kapacity skla jsou proto oproti krystalu o něco větší.

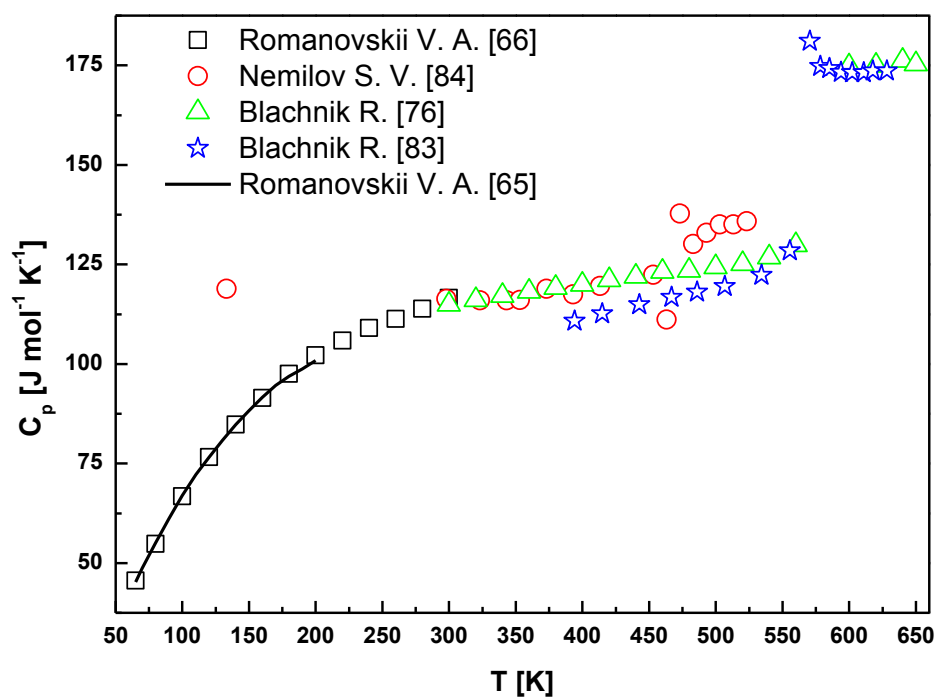
Romanovskii a kol. [66] uvádí měření tepelné kapacity  $\text{As}_2\text{S}_3$  na adiabatickém kalorimetru typu Lanhe-Garteka s relativní chybou měření 0,33% ověřenou na standard  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o čistotě 99,96% v heliové atmosféře. Blachnik a kol. [76,83] měření tepelné kapacity provedli na diferenčním skenovacím kalorimetru s rychlostí ohřevu  $10 \text{ K min}^{-1}$ , jako standard použili safír a dosáhli chyby měření 3-4%. Nemilov [84] měřil na adiabatickém kalorimetru s rychlostí ohřevu  $0,3 \text{ K min}^{-1}$  a směrodatnou odchylkou měření do 2%, bližší informace o experimentálních podmínkách neuvádí.

Dalšími autory, kteří studovali  $\text{As}_2\text{S}_3$ , jsou Haggerty a kol. [85]. Entalpii  $\text{As}_2\text{S}_3$  měřili na ledovém Bunsenově kalorimetru a ze získaných hodnot dopočítávali tepelnou kapacitu v oblasti před a za teplotou skelné transformace. Bližší informace o způsobu a podmínkách měření však neuvádí. Vypočítané hodnoty tepelné kapacity se dobře shodují s daty, která naměřili ve své práci Medzhidov [80] a Schnaus [73] při teplotách v rozmezí 300 – 450 K. Romanovskii a kol. [65] dopočítali tepelnou kapacitu v teplotním rozmezí 65 – 200 K, tato data jsou v dobré shodě s hodnotami získanými těmito autory přímým měřením [66].





Obr. 21: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro amorfní sulfid arsenitý



Obr. 22: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický sulfid arsenitý

#### 2.4.2.4 Binární sloučeniny chalkogenů s germaniem

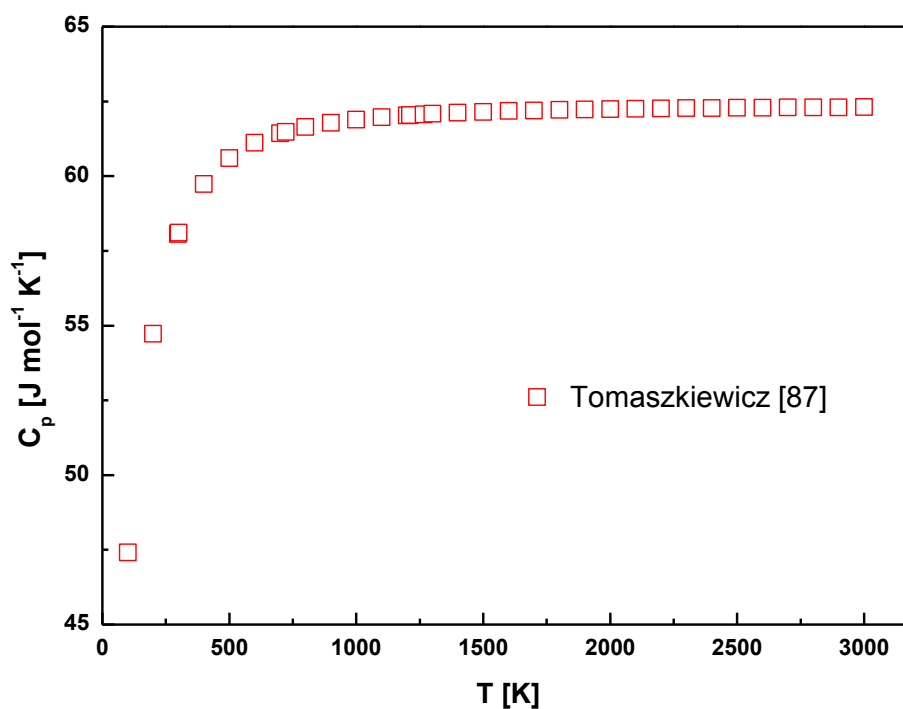
Další skupinou chalkogenidových materiálů, kterým byla věnována pozornost, jsou sloučeniny chalkogenů s germaniem. V tabulkách 10-15 je uvedena literatura, která se zabývá tepelnými kapacitami krystalických a amorfních materiálů, včetně teplotních intervalů, při kterých byly tepelné kapacity měřeny, a výčtu dopočítávaných termodynamických funkcí. Graficky jsou teplotní závislosti tepelných kapacit chalkogenidů germania zachyceny na Obr. 23 – 28.

#### GeTe<sub>2</sub>

Studiem termodynamických vlastností GeTe<sub>2</sub> se zabývali pouze Tomaszkiwicz a kol. [87], kteří ve své práci uvádí výpočty tepelné kapacity a termodynamických funkcí  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  a  $\Delta G$ . V této práci jsou také uvedeny odkazy na dříve publikované výpočty termodynamických funkcí této sloučeniny a přehled jejich termodynamických vlastností.

*Tabulka 10: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit GeTe<sub>2</sub> a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
	97,6 – 3000 K	H, S, G	0 – 3000 K	[87]



Obr. 23: Závislost tepelné kapacity na teplotě pro krystalický telurid germaničitý

## GeTe

Další studovanou binární sloučeninou telluru s germaniem byl GeTe krystalický, kterému byla věnována ze strany výzkumníků větší pozornost, nežli GeTe<sub>2</sub> (tabulka 11, Obr. 24). Zhdanov [88] měřil hodnoty tepelných kapacit této sloučeniny při nízkých teplotách na adiabatickém vakuovém kalorimetru s rychlostí ohřevu 0,3 K min<sup>-1</sup> a relativní chyba měření činila 0,3%. Pomocí extrapolace k 0 K byly vypočteny hodnoty dalších termodynamických funkcí (viz tabulka 11). Wiedemeier a kol. [89] ve své práci uvádí měření tepelné kapacity na diferenčním skenovacím kalorimetru Perkin-Elmer DSC-2 s rychlostí ohřevu 10 K min<sup>-1</sup> a hmotností vzorku v rozmezí 20-60 mg. Vzorek byl umístěn v uzavřených hliníkových kelímcích. Všechna měření probíhala v dusíkové atmosféře s relativní chybou měření ±0,5 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (ověřena na syntetickém safíru jako standardu), pro měření byla použita kontinuální metoda. Z experimentálních dat tepelné kapacity pak byla vypočítána Debyeova teplota v rozmezí teplot 220 – 250 K. Dalšími autory zabývajícími se studiem GeTe, byli Bevolo a kol. [90]. Tepelné kapacity GeTe měřili v rozmezí 0,9 – 60 K metodou tepelných pulsů se směrodatnou odchylkou měření 0,65% pro teplotní rozmezí 0,876 – 1 K, 0,3% pro interval 1 – 3 K a 0,2% pro teplotní rozsah 3 – 60 K. Jako standard používali měď, další podmínky

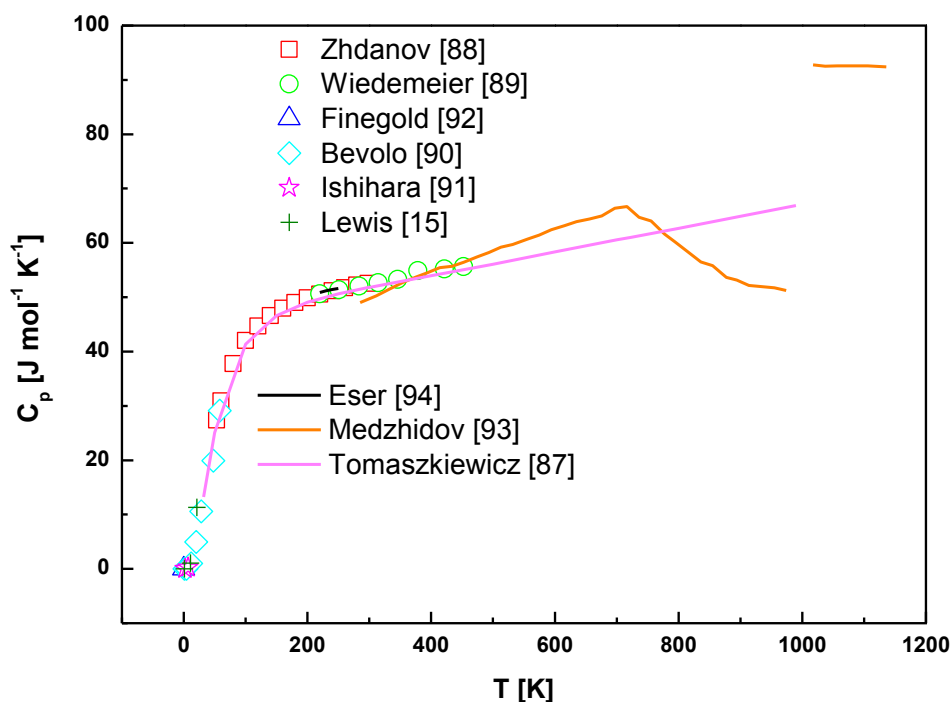
měření neuvádí. Získaná data použili k výpočtu Debyeovy teploty. Ishihara a kol. [91] uvádí měření tepelné kapacity v rozmezí teplot 2 – 10 K s využitím relaxační časové metody. Přístroj byl kalibrován na indium, chyba měření však není uvedena. Hmotnost vzorku činila 20-40 mg. Lewis [15] měřil tepelnou kapacitu na klasickém Nerstově kalorimetru pomocí adiabatické metody s využitím Allen-Bradleyových odporových uhlíkatých článků, ověření chyby měření bylo provedeno na vysoce čisté mědi, její hodnota byla stanovena na 1,5%. Autor také počítal Debyeovu teplotu s využitím Debyeova zákona.

*Tabulka 11: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického GeTe a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
	0 – 990 (3000) K	H, S, G	0 – 990 (3000) K	[87]
53 – 300 K	0 – 53 K	H, S	53 – 300 K	[88]
220 – 460 K	220 – 460 K	S, $\theta_D$	298, (166) 220 – 250 K	[89]
0,17 – 0,27 K				[92]
	285 – 1135 K	H, S	25 – 860 K	[93]
0,9 – 60 K		$\theta_D$	0,9 – 60 K	[90]
2 – 10 K	2 – 100 K	$\theta_D$	0 – 10 K	[91]
	220 – 250 K			[94]
1,2 – 22 K		$\theta_D$	148 K	[15]

Dalšími autory zabývajícími se tepelnou kapacitou GeTe, jsou Medzhidov a kol. [93], kteří měřili entalpii kapalného a pevného vzorku a pomocí těchto dat dopočítali tepelnou kapacitu. Teplotní zlom při 700 K (viz Obr. 24) vysvětluje možnost polymorfni přeměny vzorku z romboedrického do kubického uspořádání. Jejich data pro nízké teploty jsou v relativní shodě s daty naměřenými Wiedemeierem a kol. [89], v jejichž práci však chybí data pro vyšší teploty, a proto porovnání již není možné. Poměrně dost odlišné hodnoty tepelné kapacity při vyšších teplotách byly vypočítány Tomaszkiwiczem a kol. [87], kteří ve své práci uvádí i výpočty dalších termodynamických vlastností GeTe (viz tabulka 11). Zpracovali rovněž přehled dosavadních publikovaných výsledků měření tepelných kapacit a výpočtů termodynamických funkcí. Jejich vypočtená data jsou v dobré shodě s publikovanými experimentálními daty při nízkých teplotách [88-90], při vyšších teplotách nejsou, s výjimkou práce [93], k dispozici žádné další experimentální hodnoty  $C_p$  a srovnání tak není možné.

GeTe studovali rovněž Eser a kol. [94], kteří uvádějí dopočítané hodnoty tepelné kapacity v rozmezí teplot 220 – 250 K. Tato data jsou ve vynikající shodě s hodnotami publikovanými v pracích Zhdanova [88] a Wiedemeiera a kol. [89].



Obr. 24: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický tellurid germanatý

## GeSe<sub>2</sub>

V pořadí třetím studovaným chalcogenidem germania byl GeSe<sub>2</sub> v amorfni i krystalické formě (tabulka 12, Obr. 25). Stolen a kol. [95] měřili tepelnou kapacitu této sloučeniny v rozmezí teplot 2 – 903,03 K na adiabatickém kalorimetru. Pro rozmezí teplot 100 – 300 K uvádějí chybu měření  $\pm 0,05\%$ , do 903 K  $\leq 2\%$  a při teplotě 13 K  $\pm 0,2\%$ . Správnost měření ověřili na safírovém standardu s hmotností vzorku 15,32 g, a za použití platinových odporových termočlánků. Na Obr. 25 je vidět pik při teplotě 423 K, jehož vznik je vysvětlován podmínkami přípravy, a to delší dobou žíhání vzorku při vysokých teplotách (např. 6 týdnů při teplotě 923 K). Při kratší době žíhání nebyl tento efekt téměř viditelný.

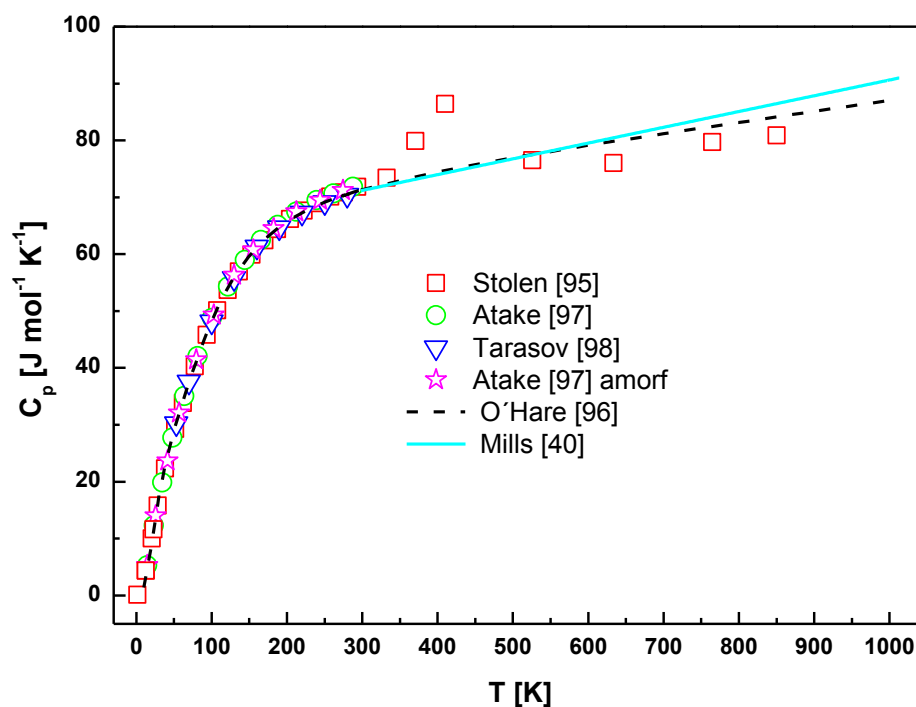
Tabulka 12: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického a amorfního GeSe<sub>2</sub> a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)

Teplotní rozsah měření C <sub>P</sub> (K)	Teplotní rozsah dopočítané C <sub>P</sub> (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
	<sup>a</sup> 0 – 1000 (3000) K	H, S, G, θ <sub>D</sub>	0 – 3000 K	[96]
<sup>a</sup> 2 – 903 K	10 – 900 K	H, S, θ <sub>D</sub>	10 – 900 K	[95]
<sup>a,b</sup> 13 – 300 K		θ <sub>D</sub>	15 – 300 K	[97]
<sup>a</sup> 52,99 – 307,7 K		H, S	53 – 298,15 K	[98]
	<sup>a</sup> 298 – 1013 K	H, S	298 K	[40]

<sup>a</sup> krystalická fáze GeSe<sub>2</sub>, <sup>b</sup> amorfni fáze GeSe<sub>2</sub>

Dalšími autory, kteří se zabývali měřením tepelné kapacity GeSe<sub>2</sub>, jsou Tarasov a kol. [98], kteří měřili na adiabatickém vakuovém kalorimetru KU-300 v héliové atmosféře, s hmotností vzorku 46,3733 g. Měření teploty zajišťovali platinovým odporovým článkem, relativní chybu měření stanovili do 0,3%. Experimentální hodnoty tepelné kapacity byly použity pro výpočet termodynamických funkcí. Atake a kol. [97], kteří studovali vzorek jak v krystalické, tak amorfni formě, uvádí měření na adiabatickém kalorimetru s relativní chybou měření 0,1% ověřenou pomocí syntetického safiru (SRM 720). Měření probíhalo v héliové atmosféře a vzorek byl vážen do pozlacených měděných nádobek, které byly evakuovány. Teplota byla měřena pomocí platinových odporových termočlánků (model 5187L, Tinsley a Co. Ltd, Velká Británie) s přesností 0,0001 – 0,00002 K. Nepatrný rozdíl mezi tepelnou kapacitou amorfniho a krystalického GeSe<sub>2</sub> autoři vysvětlují rozdílnou strukturou a rozdílem hustot. Tepelná kapacita skla nad teplotou 100 K je větší než tepelná kapacita krystalu. Dále autoři vypočítali Debyeovu teplotu, z tepelné kapacity a to ve stejném rozmezí jako uvádějí experimentální dat tepelné kapacity.

O'Hare a kol. [96] ve své práci uvádí výpočet termodynamických vlastností GeSe<sub>2</sub> v krystalickém stavu, a také souhrn dosavadních výsledků měření tepelných kapacit a dalších termodynamických funkcí. Jejich vypočtené hodnoty tepelné kapacity jsou oproti datům uváděným v [95] o trochu vyšší. Mills [40] ve své studii uvádí rovnici pro výpočet tepelné kapacity GeSe<sub>2</sub> v rozmezí teplot 298 – 1013 K. Tyto hodnoty se liší od údajů, které ve své práci uvádí Stolen a kol. [95], ale do teploty 600 K se shodují s daty vypočítanými O'Harou a kol. [96].



Obr. 25: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický a amorfni selenid germaničitý

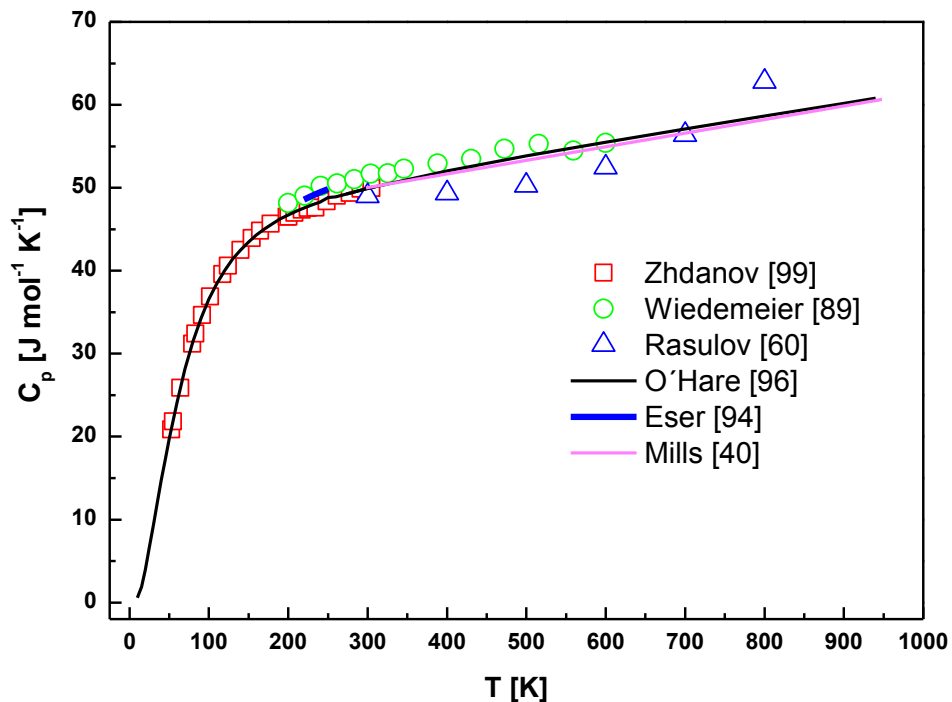
## GeSe

Selenidem germanatým se zabýval Zhdanov [99], jenž měřil jeho tepelnou kapacitu pomocí adiabatického kalorimetru typu KU-300 v rozmezí teplot 53 – 305 K, s celkovou relativní chybou měření 0,3%. Vzorek o hmotnosti 69,7 g byl navážen do měděné ampule, teplota byla zaznamenávána pomocí platinového odporového teploměru. Extrapolaci závislosti tepelné kapacity na teplotě byly dopočítány vybrané termodynamické funkce (viz tabulka 13). Wiedemeier a kol. [89] ve své práci uvádí měření tepelné kapacity na diferenčním skenovacím kalorimetru Perkin-Elmer DSC s rychlostí ohřevu  $10 \text{ K min}^{-1}$  a hmotností vzorku 20-60 mg uzavřeného v hliníkových kelímcích. Všechna měření probíhala v dusíkové atmosféře, s odchylkou měření  $\pm 0,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ověřenou na krystalickém safíru jako standardu. Pro měření autoři použili kontinuální metodu a získané experimentální hodnoty tepelné kapacity využili pro výpočet Debyeovy teploty v teplotním rozmezí 220 – 250 K. Dalším autorem, který se zabýval termodynamickými vlastnostmi GeSe je Rasulov [60]. Ve své práci uvádí experimentální hodnoty tepelné kapacity v teplotním rozmezí 300 – 800 K, bližší informace o experimentálních podmínkách však chybí. Průběhy teplotních

závislosti tepelné kapacity krystalického GeSe převzaté z literatury jsou znázorněny na Obr. 26.

Tabulka 13: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického GeSe a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
	0 – 3000 K	H, S, G, $\theta_D$	0 – 3000 K	[96]
52,66 – 304,78 K	0 – 298,15 K	H, S	53 – 298,15 K	[99]
220 – 611 K		$\theta_D$	220 – 250 K	[89]
300 – 800 K		H, S	53 – 298,15 K	[60]
	0 – 820 K	H	0 – 820 K	[100]
	220 – 250 K			[94]
	298 – 948 K	H, S	298 K	[40]



Obr. 26: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický selenid germanatý

Ve své další práci Rasulov [100] uvádí vypočítané hodnoty tepelné kapacity pro teplotní interval 0 – 820 K. O'Hare a kol. [96] vypočítali termodynamické vlastnosti GeSe v teplotním



rozmezí 0 – 3000 K (viz tabulka 13) a zpracovali také souhrn doposud publikovaných tepelných kapacit a termodynamických funkcí tohoto chalkogenidu. Autory vypočítaná data jsou téměř identická s experimentálními hodnotami uváděnými Zhdanovem [99] a Wiedemeierem a kol. [89]. Eser a kol. [94] vypočítali tepelné kapacity GeSe v rozmezí teplot 220 – 250 K, hodnoty leží mezi daty publikovanými Zhdanovem [99] a Wiedemeierem a kol. [89]. Mills [40] ve své práci uvádí tepelnou kapacitu, entalpii a entropii této látky, hodnoty tepelné kapacity jsou ve velmi dobré shodě s daty vypočítanými O’Harou a kol. [96] a jsou o trochu nižší než hodnoty, které ve své práci naměřil Wiedemeier a kol. [89].

## GeS<sub>2</sub>

Studiem tepelné kapacity GeS<sub>2</sub> se zabývali Málek a kol. [11,12], kteří měřili krystalickou formu GeS<sub>2</sub> v širokém teplotním rozmezí 2 – 1240 K a amorfnní formu v rozmezí teplot 2 – 600 K na různých druzích kalorimetrů. Pro měření v teplotním rozmezí 2 – 50 K použili zařízení Quantum Design PPMS 6000 s hmotností vzorku 5,54 mg vloženého na platformu z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o rozměrech 3x3 mm. Chyba měření byla stanovena na ±1%. Dalším použitým přístrojem byl nízkoteplotní adiabatický kalorimetr, na němž se C<sub>p</sub> měřila v teplotním rozmezí 8,5 - 307 K s hmotností vzorku 4,8 g. Teplota byla měřena pomocí železo-rhodiového odporového teploměru, reprodukovatelnost měření pro 100 – 300 K činila ±0,05%, při nižších teplotách byla okolo 0,2%. Diferenční skenovací kalorimetr (Pyris 1, Perkin-Elmer) byl použit pro měření tepelných kapacit v teplotním rozmezí 310 – 810 K v suché dusíkové atmosféře s rychlostí proudění 25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

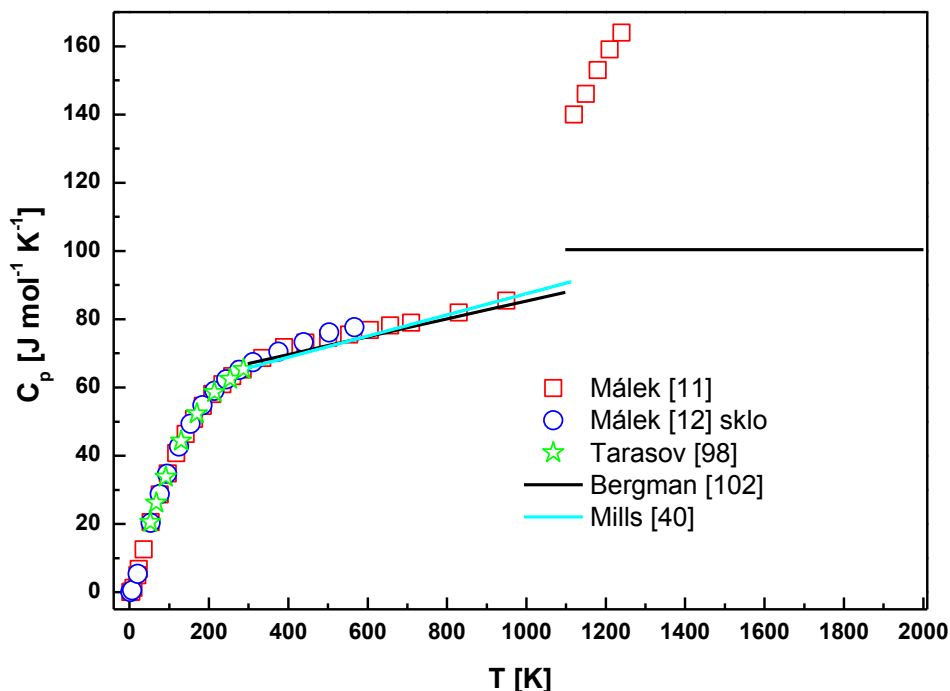
*Tabulka 14: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického a amorfnního GeS<sub>2</sub> a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření C <sub>p</sub> (K)	Teplotní rozsah dopočítané C <sub>p</sub> (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
<sup>a</sup> 2 – 1240 K	0 – 1240 K	H, S, G	2 – 1240 K	[11]
<sup>b</sup> 2 – 600 K	0 – 600 K	H, S, G	0 – 600 K	[12]
<sup>a</sup> 52,99 – 307,7 K	0 – 53 K	H, S	53 – 305 K	[98]
	<sup>a</sup> 0 – 1500 K	H, S, G	0 – 1500 K	[101]
	<sup>a</sup> 298,15 – 2000 K	H, S, G, θ <sub>D</sub>	298,15 – 2000 K	[102]
	<sup>a</sup> 298 – 1113 K	H, S	298 K	[40]

<sup>a</sup> krystalická fáze GeS<sub>2</sub>, <sup>b</sup> amorfnní fáze GeS<sub>2</sub>

Kalorimetr byl před měřením kalibrován pomocí standardů In, Pb a Zn s reprodukovatelností měření  $\pm 1\%$ , hmotnost vzorku naváženého do hliníkového kelímku byla 11,04 mg. Tepelná kapacita v rozmezí teplot 750 – 1240 K byla měřena pomocí tepelně vodivostního DSC (Setaram, MDHTC) s rychlostí chlazení  $6 \text{ K min}^{-1}$ , za použití héliové atmosféry a s hmotností vzorku 69,76 mg (navážen do křemíkové ampule). Reprodukovatelnost měření byla stanovena na  $\pm 5\%$ . Pro amorfni vzorek byly použity stejné typy přístrojů, a to Quantum Design PPMS 6000 v teplotním rozmezí 2 – 51 K, adiabatický kalorimetr v teplotním rozmezí 6,5 – 310 K a diferenční skenovací kalorimetr (Pyris 1) v teplotním rozmezí 305 – 600. Všechny tyto přístroje byly použity za stejných podmínek a týmiž metodami jako u krystalického vzorku, stejné byly i chyby a reprodukovatelnosti měření. Nepatrný rozdíl v tepelných kapacitách amorfniho a krystalického vzorku autoři vysvětlují podobným uspořádáním struktury středního rozmezí. Dalšími autory, kteří se zabývali měřením tepelné kapacity  $\text{GeS}_2$ , jsou Tarasov a kol. měřili tepelné kapacity  $\text{GeS}_2$  na adiabatickém vakuovém kalorimetru KU-300 v héliové atmosféře, s hmotností vzorku 24,1445 g, teplota byla měřena platinovým odporovým termočlánkem, chyba měření činila do 0,3%. Experimentální hodnoty tepelných kapacit byly použity pro výpočet termodynamických funkcí [98].

O'Hare a kol. [101] ve svém článku uvádí shrnutí a výpočty tepelných kapacit a termodynamických funkcí  $\text{GeS}_2$  v širokém teplotním rozsahu 0 – 1500 K (tabulka 14). Dalšími autory, kteří studovali binární systém  $\text{GeS}_2$ , jsou Bergman a kol. [102], kteří vypočítali tepelné kapacity z Debyeovy teorie tepelných kapacit s využitím Debyeovy teploty a v rozmezí teplot 298,15 – 2000 K dopočítali termodynamické funkce. Bergmanem vypočítané tepelné kapacity jsou v dobré shodě s daty, které ve svých pracích uvádí Málek a kol. [11] a Tarasov a kol. [98] (viz Obr. 27), ale pouze v případě pevného skupenství této látky. Posledním autorem, který se zabýval  $\text{GeS}_2$ , byl Mills [40], který ve své práci uvádí funkci pro výpočet tepelné kapacity při nízkých teplotách. Tyto hodnoty jsou ve velmi dobré shodě s výpočty, které ve své práci uvádí Bergman a kol. [102], ale nižší než experimentální hodnoty, které uvádí Málek a kol. [11]. Naopak při vyšších teplotách (800 K) dochází k mírnému odchýlení od dat vypočítaných Bergmanem a kol. [102], ale zároveň k dobré shodě s experimentálními hodnotami uváděnými Málkem a kol. [11].



Obr. 27: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický a amorfni sulfid germaničitý

## GeS

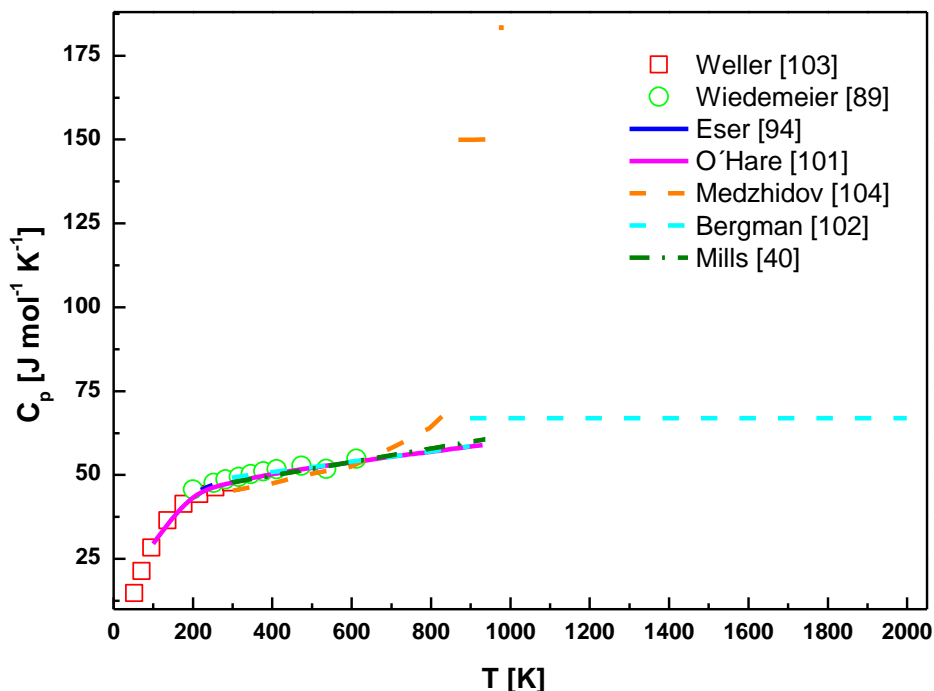
Sulfid germanatý GeS studovali Weller a kol. [103]. Tepelné kapacity měřili v rozmezí teplot 51,99 – 296,52 K se směrodatnou odchylkou nepřekračující 0,3%, hmotnost vzorku činila 236,649 g. Další informace o typu přístroje a metodě měření autoři neuvádí. Wiedemeier a kol. [89] měřili tepelné kapacity na diferenčním skenovacím kalorimetru (Perkin-Elmer, DSC-2) s rychlostí ohřevu  $10 \text{ K min}^{-1}$  a hmotností vzorku v uzavřených hliníkových kelímcích v rozmezí 20-60 mg. Měření probíhala v dusíkové atmosféře se standardní odchylkou  $\pm 0,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Pro měření byla použita kontinuální metoda, z experimentálních hodnot tepelné kapacity byla vypočítána Debyeova teplota v rozmezí teplot 220 – 250 K.

Tabulka 15: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického GeS a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)

Teplotní rozsah měření $C_P$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_P$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
	0 – 930 (1 – 1500)	H, S, G	0 – 1500 K	[101]
	298,15 – 970 K	H, S, G	298,15 – 970 K	[104]
51,99 – 296,42 K	0 – 300 K	S	50 – 298,15 K	[103]
220 – 610 K	200 – 605 K	$\theta_D$	220 – 250 K	[89]
	220 – 250 K			[94]
	298,15 – 2000 K	H, S, G, $\theta_D$	298,15 – 2000 K	[102]
	298 – 938 K	H, S	298 K	[40]

K autorům, kteří se zabývali termodynamickými funkcemi a výpočty tepelné kapacity GeS se řadí Eser a kol. [94], ale ve své práci bližší informace o metodě výpočtu neuvedli. Jejich vypočítaná data leží mezi experimentálními daty naměřenými Wiedemeierem a kol. [89] a Wellerem a kol. [103], viz Obr. 28. Bergman a kol. [102] uvádí výpočet tepelné kapacity z Debyeovy teorie tepelných kapacit s využitím Debyeovy teploty, dopočítávali také termodynamické funkce v rozmezí teplot 298,15 – 2000 K. I zde, podobně jako u GeS<sub>2</sub>, jsou vypočítané hodnoty  $C_P$  ve velmi dobré shodě s daty naměřenými Wiedemeierem a kol. [89] a Wellerem a kol. [103]. O'Hare a kol. [101] ve své práci uvádí téměř identická data získaná výpočtem. Mezi autory, kteří studovali GeS, se řadí i Medzhidov [104], který měřil entalpii s využitím směšovacího kalorimetru a pomocí aproximace získané teplotní závislosti entalpie dopočítal tepelnou kapacitu. Zlom na závislosti  $C_P - T$  při 860 K vysvětluje možnost polymorfni přeměny, či nesprávností měření teploty tání vzorku. Tyto hodnoty jsou v grafu na Obr. 28 znázorněny oranžovými body. Vypočtená data jsou při nižších teplotách v dobré shodě s hodnotami experimentálními, které uvádí Wiedemeier a kol. [89] a Weller a kol. [103]. O'Hare a kol. [101] ve své práci uvádí výpočet termodynamických vlastností GeS v krystalickém stavu a také souhrn dosavadních publikovaných tepelných kapacit a termodynamických funkcí. Vypočítaná data jsou v dobré shodě s experimentálními hodnotami naměřenými Wiedemeierem a kol. [89] a Wellerem a kol. [103] v daném teplotním rozmezí a jsou identická s daty dopočítanými Bergmanem a kol. [102]. Mills [40] uvádí funkci pro výpočet tepelné kapacity v teplotním rozmezí 298 – 938 K. Takto získané hodnoty  $C_P$  odpovídají při nízkých teplotách experimentálním hodnotám naměřeným

Wiedemeierem a kol. [89] a v celém teplotním rozmezí jsou v dobré shodě s daty, která ve svých pracích vypočítali Bergmanem a kol. [102] a O'Hare a kol. [101].



Obr. 28: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický sulfid germanatý

#### 2.4.2.5 Binární sloučeniny chalkogenů s bismutem

Poslední skupinou chalkogenidů, jejichž termodynamické vlastnosti byly předmětem zájmu, jsou sloučeniny chalkogenů s bismutem. Přehled literatury, která se touto problematikou zabývá, je uveden v tabulkách 16-18, včetně teplotních intervalů, v nichž byly tepelné kapacity a další termodynamické funkce měřeny či počítány. V grafické podobě jsou teplotní závislosti tepelných kapacit bismutitých chalkogenidů znázorněny na obrázcích 29 - 30.

#### **Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**

Prvními z citovaných autorů, kteří se zabývali měřením teplotních závislostí tepelné kapacity Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, jsou Shoemake a kol. [105], kteří ve své studii uvádí experimentálně zjištěné hodnoty C<sub>p</sub> v rozmezí teplot 1,35 – 4,2 K a také Debyeovy funkce pro teplotní rozsah 0 – 90 K. Bližší informace o použitém přístroji a detailech měření však chybí. Howlett a kol. [51]

stanovili tepelnou kapacitu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  na kalorimetru s konstantním tepelným tokem, který byl kalibrován pomocí standardu se známou tepelnou kapacitou. Vzorek byl navážen do grafitové nádoby pod héliovou atmosférou při tlaku cca 1 atm. S jakou chybou bylo měření  $C_p$  provedeno, autoři neuvádí. Itskevich [106] měřil tepelnou kapacitu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  v teplotním rozmezí 1,37 – 65 K, a také dopočítal entalpii a entropii při teplotách 65 a 298,15 K. Podmínky měření nejsou v článku uvedeny. Gorbachuk a kol. [107] měřili tepelnou kapacitu při nízkých teplotách na adiabatickém kalorimetru s maximální směrodatnou odchylkou do 0,4%, jako standardní látku použili  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (safír). Dále se tito autoři zabývali měřením entalpie na vysokoteplotním diferenčním kalorimetru se standardní směrodatnou odchylkou měření 1,5% a dopočítali entropii a Gibbsovu energii. Melekh a kol. [108] měřili  $C_p$  na kalorimetrickém systému složeném z kovového (měděného) izotermického pouzdra, z vysokoteplotního termostatu a z měřících a regulačních zařízení. Teplota byla měřena pomocí chrom-hliníkového termočlánku, který byl kalibrován pomocí termočlánku platina-rhodium. Kalorimetr byl kalibrován pomocí elektrického proudu (Joulův efekt). Reprodukovatelnost měření uvádí autoři v rozmezí 0,1-0,5% a s přesností měření 0,6% (směrodatnou odchylkou). Gulyaev a kol. [53] měřili tepelnou kapacitu na klasickém Nernstově adiabatickém kalorimetru s termočlánkem měď-konstantan a deklarovanou chybou měření od 3 do 7% dle velikosti navážky. Při vlastním měření  $C_p$  byla směrodatná odchylka měření 5%. Dalšími autory, kteří se zabývali experimentálním stanovením tepelné kapacity  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , jsou Pashinkin a kol. [109], kteří pro měření použili diferenční skenovací kalorimetr DSM-2M s relativní chybou měření do 3%. Teplotní závislost tepelné kapacity proložili regresní funkcí, s jejíž pomocí pak vypočítali další termodynamické veličiny v teplotním intervalu 298,15 – 700 K. Wohlrab [110] uvádí hodnotu tepelné kapacity při teplotě 298,15 K bez bližších informací.

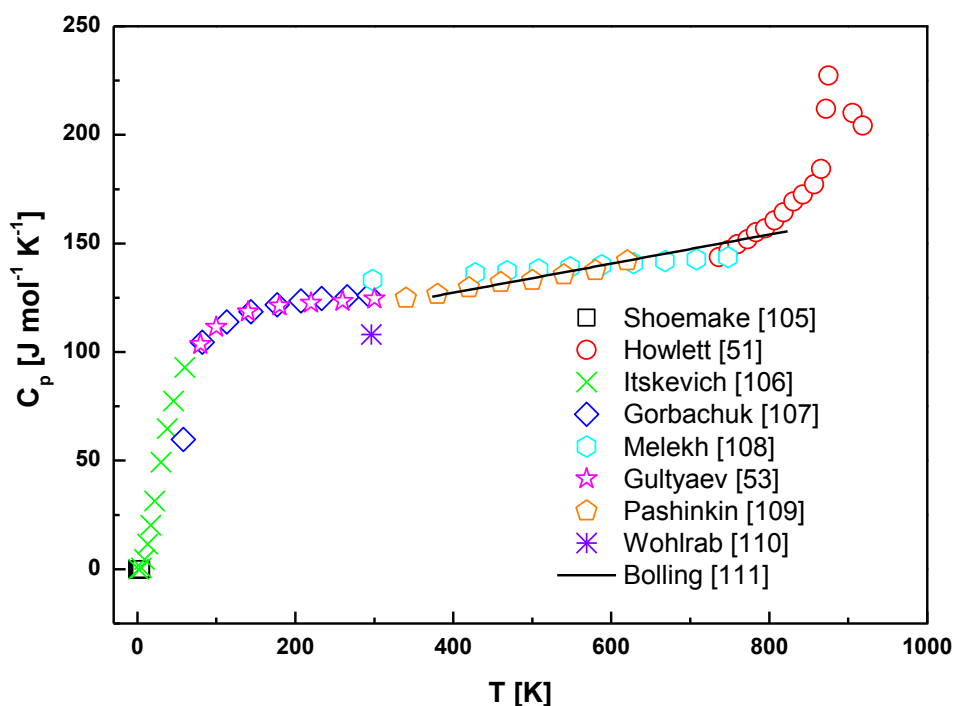
*Tabulka 16: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
1,35 – 4,2 K		$\theta_D$	0 – 90 K	[105]
733 – 923 K				[51]
1,37 – 64,8 K	0 – 11 K	H, S	65 (298,15) K	[106]
58,12 – 298,23 K	60 – 298,15 K	H, S, G	298 – 944 K	[107]

Tabulka 16: pokračování

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
298; 398 – 773 K		H	298 – 773 K	[108]
340 – 620 K		H, S, G	298,15 – 700 K	[109]
298,15 K				[110]
	373 – 823 K	H, S, G	773 – 913 K	[111]

Posledním citovaným autorem, který studoval  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , je Bolling [111], který uvádí vypočítané hodnoty tepelné kapacity v rozmezí teplot 373 – 823 K, a také další termodynamické funkce (viz tabulka 16). Podmínky výpočtů však autor neuvádí, pouze relativní chybu výpočtu tepelné kapacity 2%. Vypočítané hodnoty tepelných kapacit jsou při nižších hodnotách shodné s daty naměřenými Pashinkinem a kol. [109] a Melekhem a kol. [108]. V blízkosti teploty 700 K se vypočtená data mírně odchyľují od experimentálních, která uvádějí ostatní autoři (viz Obr. 29), což je možné vysvětlit blízkostí teploty tání.



Obr. 29: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický telurid bismutitý

## Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

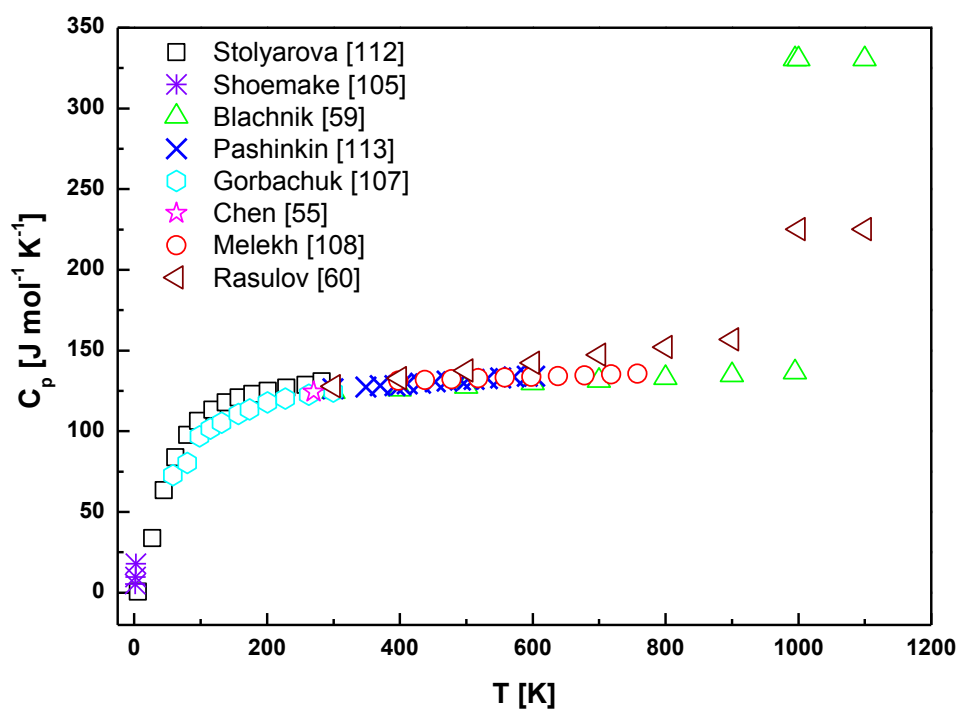
Dalším studovaným bismutitým chalkogenidem byl Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Stolyarova a kol. [112] měřili jeho tepelnou kapacitu na nízkoteplotním DSC s hmotností vzorku 0,42369 g a relativní chybou měření 1-2% pro teplotní rozsah 6 – 25 K, 0,5-1% v rozmezí 25 – 50 K a 0,5% pro teplotní rozsah 50 – 300 K. Pomocí extrapolace dat tepelné kapacity dopočítali hodnoty termodynamických funkcí  $\Delta H$  a  $\Delta S$ . Shoemake a kol. [105] ve své studii uvádí experimentální hodnoty tepelné kapacity v rozmezí teplot 1,35 – 4,2 K, a také výpočet Debyeovy teploty pro teplotní interval 0 – 90 K. Bližší informace o přístroji a měření nejsou uváděny. Blachnik a kol. [59] použili pro měření vřazovací kalorimetr obsahující kapalný difenyl éter a difenyl s relativní chybou měření tepelné kapacity 0,8%. Pro kalibraci použili stříbro. Dále změřili entalpii a dopočítali entropii v teplotním rozmezí 300 – 1100 K. Pashinkin a kol. [113] ve své studii uvádí experimentálně stanovené tepelné kapacity v rozmezí teplot 350 – 600 K. K měření použili diferenční skenovací kalorimetr DSM-2M s relativní chybou měření do 3%. Extrapolací teplotní závislosti tepelné kapacity získali rovnici, kterou použili pro výpočet dalších termodynamických funkcí (viz tabulka 17). Gorbachuk a kol. [107] měřili nízkoteplotní tepelnou kapacitu na adiabatickém kalorimetru s relativní chybou měření 0,4%, jako standardní látku použili safír. Na vysokoteplotním diferenčním kalorimetru změřili entalpii s chybou do 1,5% a dopočítali entropii a Gibbsovu energii. Chen a kol. [55] uvádí hodnotu tepelné kapacity při 298 K bez dalších informací o podmínkách experimentu.

*Tabulka 17: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)*

Teplotní rozsah měření C <sub>p</sub> (K)	Teplotní rozsah dopočítané C <sub>p</sub> (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
5,81 – 303,5 K	0 – 298,15 K	H, S	5,81 – 298,15 K	[112]
1,45 – 5 K		$\theta_D$	0 – 90 K	[105]
300 – 1100 K		H, S	300 – 1100 K	[59]
350 – 600 K	298 – 900 K	H, S	298,15 – 900 K	[113]
58,24 – 299,84 K	60 – 298,15 K	H, S, G	298,15 – 1012 K	[107]
298,15 K				[55]
298 – 773 K		H	298 – 773 K	[108]
300 – 1100 K				[60]



Melekh a kol. [108] ve své studii uvádí měření tepelné kapacity na izotermním kalorimetru, který byl již popsán u chalkogenidu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , jehož kalibrace byla provedena za pomoci elektrického proudu (Joulův efekt). Reprodukovatelnost měření se pohybovala v rozmezí 0,1-0,5%, chyba měření  $C_p$  činila 0,7%. Posledním z citovaných autorů, který se zabýval studiem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , je Rasulov [60], který měřil tepelnou kapacitu v rozmezí teplot 300 – 1100 K, bližší informace o experimentálních podmínkách a přístrojovém vybavení nejsou známy. Jak je z Obr. 30 patrné, tepelné kapacity publikované výše uvedenými autory se při teplotách do 600 K dobře shodují.



Obr. 30: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický selenid bismutitý

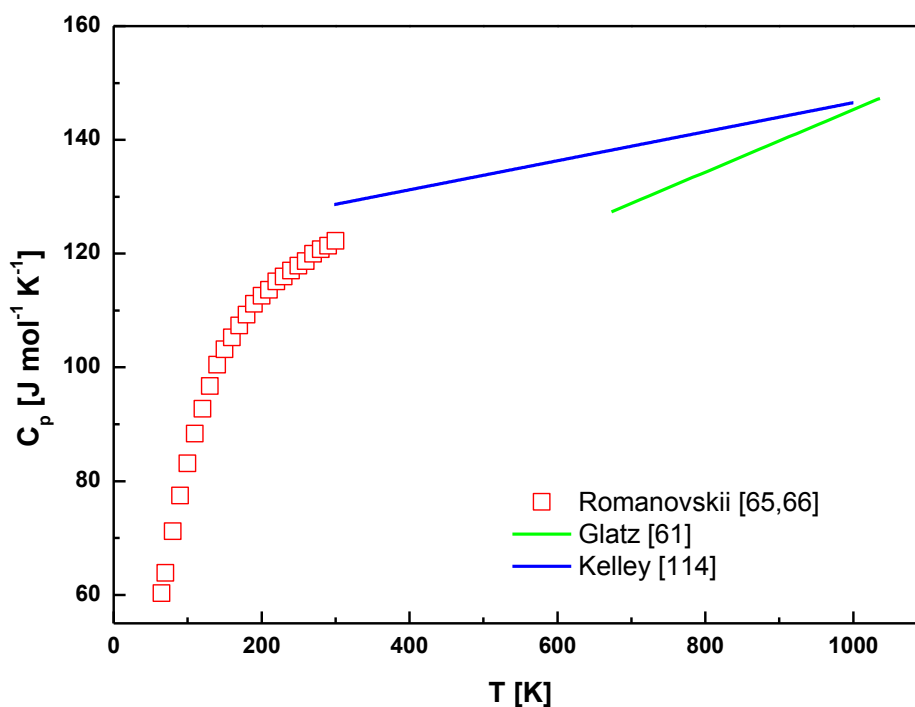
## $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Posledním studovaným bismutitým chalkogenidem byl  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Romanovskii a kol. [65,66] ve svých pracích uvádí měření tepelné kapacity na adiabatickém kalorimetru typu Lanhe-Garteka s relativní chybou měření 0,6%, která byla ověřena měřením  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o čistotě 99,96% v heliové atmosféře. Pomocí extrapolace dat tepelné kapacity získali rovnici pro výpočet změny entropie.

Tabulka 18: Teplotní rozsahy měření tepelných kapacit krystalického  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  a dopočítaných termodynamických funkcí (převzato z literatury)

Teplotní rozsah měření $C_p$ (K)	Teplotní rozsah dopočítané $C_p$ (K)	Dopočítaná funkce	Teplotní rozsah dopočítané funkce (K)	Literatura
65 – 300 K	0 – 65 K	S	65 – 298 K	[65]
65 – 300 K	0 – 65 K	S	0 – 298 K	[66]
	673 – 1036 K	H	400 – 763 K	[61]
	298 – 1000 K			[114]

Glatz a kol. [61] uvádí experimentální data entalpie, která fitovali, a tím získali rovnici pro výpočet tepelné kapacity. Kelley [114] ve své studii provedl výpočet tepelné kapacity  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  v širokém teplotním rozmezí teplot (viz Obr. 31), ale metody a postupy, kterými k výsledkům dospěl, neuvádí. Jak je z obrázku zřejmé, v oblasti teplot okolo 298 K se vypočtené hodnoty tepelné kapacity od experimentálních dat Romanovského a kol. [66] dost odchyľují. Naopak v okolí teplot 1000 K se přibližují k datům Glatze a kol. [61].



Obr. 31: Publikované závislosti tepelné kapacity na teplotě pro krystalický sulfid bismutitý

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Přístroje a zařízení

#### 3.1.1 DSC Pyris 1 s Intracoolerem 2P

DSC Pyris 1 od firmy Perkin-Elmer, USA (Obr. 32) se řadí mezi kompenzační DSC kalorimetry. Teplotní rozsah měření je od -50 do 750 °C, s využitím hliníkových kelímků je horní teplotní limit měření 580 °C. Kalorimetr byl použit ke stanovení tepelných kapacit studovaných látek v širokém rozmezí teplot. Správnost měření tepelných kapacit byla v teplotním intervalu -10 - 550 °C stanovena pomocí molybdenu jako standardního materiálu.



Obr. 32: DSC Pyris 1

Přístroj bylo nutno před experimenty kalibrovat pomocí teplot tání čistých kovů: Hg, Ga, In, Sn, Pb a Zn a entalpické změny tání In. U každého kovu byla změřena neizotermní DSC křivka pro rychlost ohřevu  $\beta = 10 \text{ °C min}^{-1}$ . Pro vlastní kalibraci byly použity experimentální (exp) a tabelované (tab) teploty tání čistých kovů (viz tabulka 19) a experimentální a tabelovaná změna entalpie tání india  $\Delta H_{\text{exp}} = 27,704 \text{ J g}^{-1}$ , resp.  $\Delta H_{\text{tab}} = 28,45 \text{ J g}^{-1}$  [115].

Tabulka 19: Experimentální a tabelované teploty tání čistých kovů.

Kovy	$T_{\text{exp}}$ [°C]	$T_{\text{tab}}$ [°C]
Hg	-37,63	-38,87
Ga	31,35	29,77
In	158,49	156,6
Sn	234,4	231,93
Pb	331,17	327,46
Zn	427,26	419,43

### 3.1.2 Quantum Design PPMS 6000

PPMS 6000 (Obr. 33) se řadí mezi základní typy zařízení pro měření tepelné kapacity a dalších fyzikálních vlastností a pracuje na principu tepelně - pulzního kalorimetru. Teplotní rozsah měření je 1,8 - 400 K. Nejnižší teploty je dosaženo za využití kapalného He<sup>4</sup>. Systém PPMS 6000 byl použit ke stanovení tepelných kapacit vybraných látek v teplotních intervalech 1,9 - 312 K.



Obr. 33: PPMS 6000

Před vlastními experimenty bylo vždy nutné přístroj připravit pro měření. Tato příprava spočívala v měření referenčního materiálu (Cu) pro ověření funkčnosti a správnosti měření a

také pro ověření správné funkce termočlánků. Detaily metodiky měření a ověřování jsou shrnuty v pracích Lashley a kol [10] a Dachs a kol [116].

Data tepelných kapacit v uvedených teplotních intervalech za využití tohoto zařízení byla získána ve spolupráci s Tokijským technologickým institutem (TTI). Pro vyhodnocení experimentů a určení tepelné kapacity se využívá speciální software MultiVu, který je dodáván spolu s přístrojem a je popsán v literatuře [27].

### ***3.1.3 Difraktometr D8 Advance***

Amorfni či krystalický charakter studovaných látek byl ověřován pomocí rentgenové difrakční analýzy na přístroji D8 Advance od firmy Bruker AXE, USA. U krystalických vzorků byly na základě vyhodnocení difrakčních linií stanoveny parametry krystalové mřížky. Měření provedl doc. Ing. L. Beneš, CSc. ve Společné laboratoři chemie pevných látek Ústavu makromolekulární chemie AV ČR a Univerzity Pardubice.

### ***3.1.4 Diferenční termický analyzátor DTA03***

K identifikaci fázových změn ve studovaných materiálech byla použita metoda diferenční termické analýzy na přístroji DTA03 (R.M.I. Electronic Measuring Instruments, ČR). Měření provedla doc. Ing. E. Černošková, CSc. ve Společné laboratoři chemie pevných látek Ústavu makromolekulární chemie AV ČR a Univerzity Pardubice. Vzorky byly při měření umístěny ve skleněných ampulích a ohřívány rychlostí  $10 \text{ K min}^{-1}$  na takovou teplotu, aby bylo možno určit teplotu tání dané látky.

### ***3.1.5 Optický mikroskop Olympus BX51 s kamerou DP72***

Morfologie syntetizovaných chalkogenidů byla studována pomocí optického mikroskopu Olympus BX51. Měření provedl Ing. Jaroslav Barták, Ph.D. na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice.

### ***3.1.6 Software pro výpočet Debyeovy teploty***

Stanovení Debyeovy teploty z tepelných kapacit využívá zjednodušující podmínky, kde zanedbává rozdíl mezi tepelnou kapacitou při konstantním tlaku a objemu, tedy že  $c_v \approx c_p$ . Pro tento výpočet byl použit analytický software Anaconda Python 3.5 od firmy Continuum

Analytics (Austin, USA), do kterého byla nadefinována funkce pro výpočet Debyeovy teploty na základě rovnic (19) – (21), a za použití dostupných dat tepelné kapacity byly získány Debyeovy teploty ve stejném teplotním intervalu, v jakém byly stanoveny tepelné kapacity za konstantního tlaku.

## 3.2 Použité chemikálie

Objemové vzorky všech zkoumaných složení byly připraveny přímou syntézou z prvků:

Te	- čistota 99,999%, Sigma Aldrich Chemical Company, Inc., Sant Louis, USA
Se	- čistota 99,999%, Sigma Aldrich Chemical Company, Inc., Sant Louis, USA
S	- 99,99%, Sigma Aldrich Chemical Company, Inc., Sant Louis, USA - byla dodatečně třikrát predestilovaná pod atmosférou argonu [117]
Sb	- čistota 99,999%, Sigma Aldrich Chemical Company, Inc., Sant Louis, USA
As	- čistota 99,9999%, ESPI metals, Inc., Oregon, USA
Mo	- čistota 99,9999%, NIST standardní referenční materiál č.781D2, USA
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- čistota 99,9999%, NIST standardní referenční materiál č.720, USA
Cu	- čistota 99,9998%, Sigma Aldrich Chemical Company, Inc., Sant Louis, USA
Au	- čistota 99,999%, HiChem spol. s.r.o., Praha, Česká republika

## 3.3 Pracovní postupy

### 3.3.1 Příprava vzorků chalkogenidů

Vzorky chalkogenidových materiálů byly připraveny navážením stechiometrických množství čistých prvků do křemenných ampulí, které byly poté evakuovány a zataveny. Ampule byly vloženy do horizontální kývací pece, která byla následně vyhřívána na požadovanou teplotu.

Pro přípravu amorfního As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> byla ampule s As a Se vyhřívána rychlostí 10 K min<sup>-1</sup> na teplotu 923,15 K, při které byla udržována po dobu 20 hodin. Po uplynutí této doby byla teplota v peci snížena na 823,15 K a udržována po dobu 10 hodin. Po této době byla ampule vyndána a chlazená na vzduchu. Tímto způsobem byl připraven plně amorfní vzorek As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Krystalický vzorek As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> byl získán z amorfního vzorku po jeho vychladnutí na pokojovou teplotu a následném vyhřátí v peci na teplotu 430,15 K (opět s rychlostí ohřevu 10

K min<sup>-1</sup>). Poté byl vzorek ohříván rychlostí ohřevu 0,1 K min<sup>-1</sup> na 580,15 K, následně chlazen rychlostí 0,1 K min<sup>-1</sup> na 500,15 K a poté zchlazen na pokojovou teplotu volným chlazením.

Pro přípravu krystalického Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> byla ampule s navázkou reaktant ohřáta na teplotu 623,15 K s rychlostí ohřevu 10 K min<sup>-1</sup> a ponechána při ní po dobu 60 hodin. Následně byla teplota zvýšena na 823,15 K (za použití stejné rychlosti ohřevu) a udržována 60 hodin. Po uplynutí této doby byla teplota zvýšena na 1023,15 K a udržována po dobu 70 hodin. Potom byla pec ponechána pozvolna zchladnout na teplotu 723,15 K, na níž byla udržována po dobu dalších 50 hodin. Poté byla teplota zvýšena na 773,15 K s rychlostí ohřevu 0,1 K min<sup>-1</sup> a udržována 80 hodin. Po uplynutí této doby byla uzavřená pec ponechána pozvolna zchladnout na pokojovou teplotu.

Pro přípravu krystalického Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> byla stechiometrická množství Sb a Se v ampuli vyhřívána na 823,15 K (s rychlostí ohřevu 10 K min<sup>-1</sup>) a při této teplotě udržována po dobu 25 hodin. Poté byla pec ohřáta na 1173,15 K za využití stejné rychlosti ohřevu, a tato teplota udržována po dobu 40 hodin. Následovalo ochlazení na teplotu 973,15 K (pozdolné chladnutí), při níž byla ampule udržována po dobu 8 hodin. Po uplynutí této doby byla pec ochlazená na teplotu 723,15 K (pozdolným chladnutím), při níž byla ponechána 12 hodin. Po uplynutí této doby byla pec vyhřáta na teplotu 773,15 K a udržována na ní po dobu 8 hodin. Potom byla ampule ponechána zchladnout v uzavřené peci na pokojovou teplotu.

Krystalický Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> byl připraven vyhřátím ampule s Sb a Te na teplotu 873,15 K (s rychlostí ohřevu 10 K min<sup>-1</sup>), při níž byla udržována po dobu 10 hodin. Po uplynutí této doby byla teplota zvýšena na 1173,15 K (za využití stejné rychlosti ohřevu jako v předchozím kroku) a udržována po dobu 25 hodin. Poté byla pec zchlazená na teplotu 923,15 K a na ní udržována po dobu 20 hodin, následovalo ochlazení na teplotu 723,15 K (oba kroky byly provedeny pozdolným chladnutím), při níž byla ampule udržována po dobu 5 hodin. Po uplynutí této doby byla ampule ponechána volně zchladnout v uzavřené peci na pokojovou teplotu.

### ***3.3.2 Stanovení tepelné kapacity na DSC***

Pro stanovení tepelných kapacit pomocí kalorimetru DSC existují dvě základní metody, jak je uvedeno v kapitole 2.3.1.1. Kontinuální metoda je podrobně popsána v normě ASTM E1269-11 [20] (viz Obr. 8), kroková metoda byla použita např. v pracích [22-24] (viz Obr. 9). Obě metody byly v práci testovány na DSC Pyris nakalibrovaném postupem popsaným v kap. 3.1.1.

Pro vlastní měření a zjištění chyby stanovení tepelné kapacity v teplotním rozmezí 263 až 823 K byly použity safír (NIST standardní referenční materiál č. 720) jako standardní materiál a molybden (NIST referenční materiál č. 781D2) jako vzorek [118]. 27,84 mg safíru a 78,56 mg molybdenu bylo naváženo do hliníkových kelímků ve formě tenkého disku, který rovnoměrně pokrýval dno kelímku.

### 3.3.2.1 Stanovení tepelné kapacity kontinuální metodou

Tato metoda je podrobně popsána v literatuře [20]. V teplotním rozsahu 263 - 823 K byla teplota zvyšována po krocích 100 K, přičemž na začátku a konci každého kroku byla teplota udržována 4 minuty a rychlost ohřevu v každém kroku činila  $20 \text{ K min}^{-1}$ . Tento experiment byl zopakován pětkrát v uvedeném teplotním rozsahu a výsledná hodnota  $C_P$  byla vypočtena jako aritmetický průměr výsledků z těchto pěti měření. Odchylka takto stanovené tepelné kapacity molybdenu od deklarované hodnoty [118] byla 5%.

### 3.3.2.2 Stanovení tepelné kapacity krokovou metodou

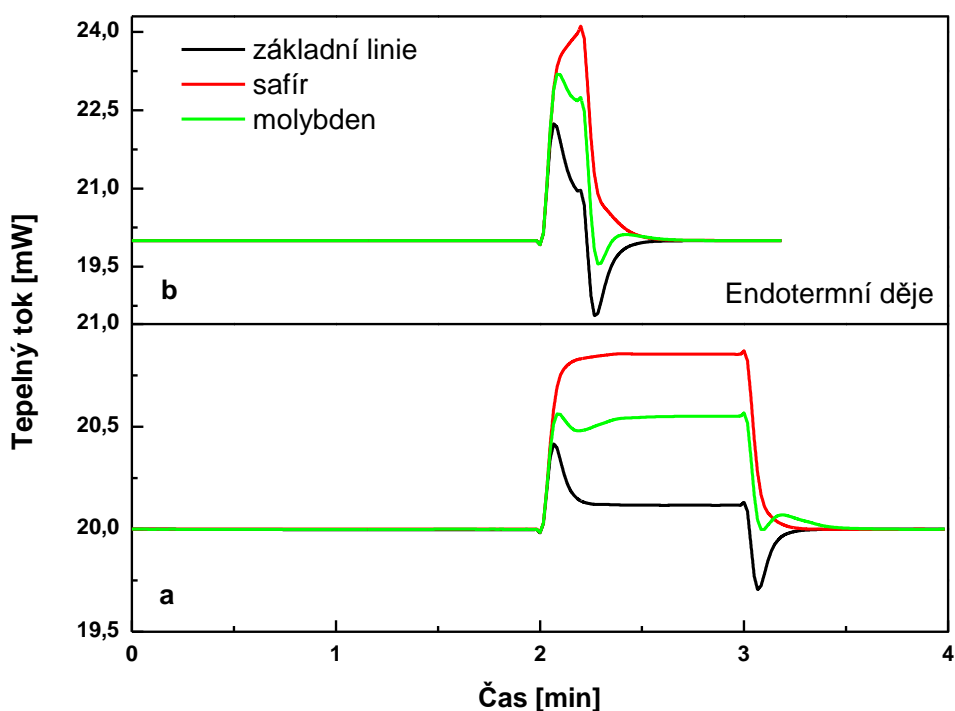
Při použití krokové metody byl zvolen teplotní rozsah jednoho kroku 2 K a byl proveden jen jeden krok. Byly použity rychlosti ohřevu  $0,5 - 20 \text{ K min}^{-1}$  s dvouminutovou izotermou na začátku a jedeminutovou izotermou na konci kroku, což bylo dostatečné k dosažení rovnovážného stavu, jak je patrné z Obr. 34a. Rychlost ohřevu je významným faktorem ovlivňujícím správnost vypočítané  $C_P$ , protože dramaticky mění tvar závislosti tepelného toku na čase (Obr. 34). Při použití nízké rychlosti ohřevu  $2 \text{ K min}^{-1}$  je v kroku obsažena lineární část, ale pro vyšší rychlosti ohřevu tato část chybí. Měření byla provedena desetkrát pro základní linii, safír a vzorek (molybden) v každém teplotním rozsahu. Hodnota  $C_P$  byla vypočtena jako aritmetický průměr z výsledků těchto deseti experimentů. Optimální rychlost ohřevu pro tuto metodu je  $2 \text{ K min}^{-1}$ , kdy byla dosažena správnost měření tepelné kapacity vyjádřená relativní chybou 2,5%. Vyšší rychlosti ohřevu vedou k odchylce okolo 5%.

Z tohoto důvodu bylo hledáno optimálnější řešení, a proto byla vyvinuta nová metoda stanovení tepelné kapacity, která je v podstatě kombinací kontinuální a krokové metody. Nicméně převažuje princip krokové metody, takže byla nazvána jako modifikovaná kroková metoda. Ukázka vyhodnocení tepelné kapacity modifikovanou krokovou metodou je znázorněna na obrázku 35. Vychází se z integrace plochy pod křivkou závislosti tepelného toku na teplotě, ovšem ne v celém teplotním intervalu jako v případě klasické krokové metody, ale pouze pro úsek  $\Delta T$  široký dva K a nacházející se ve středu daného kroku

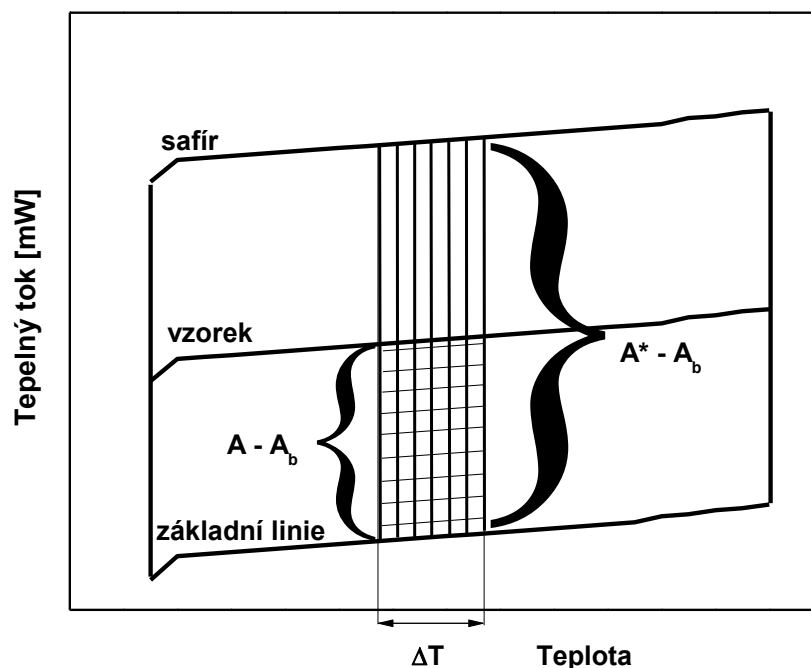


závislosti tepelného toku na teplotě. Výpočet byl proveden dle rovnice (27). Například pro získání hodnoty tepelné kapacity pro 298 K proběhne měření v teplotním intervalu 293 – 303 K a integrace plochy bude provedena pouze v rozmezí 297 – 299 K, kde lze průběh závislosti tepelného toku na teplotě s velkou pravděpodobností považovat za lineární. Takto získané plochy se použijí v rovnici (27) pro výpočet tepelné kapacity při 298 K [17].

Optimalizace metody byla provedena měřením  $C_p$  molybdenu experimenty s různou šířkou teplotních kroků, rozdílnou délkou izotermy na začátku a konci experimentu a také s různou rychlostí ohřevu. Šířka teplotního kroku byla volena od 2 do 10 K, rychlosti ohřevu se měnily od 0,5 do 10 K  $\text{min}^{-1}$  a časová délka izoterem v rozmezí 1 – 10 minut. Optimalizovaný program modifikované krokové metody pak byl testován na dvou DSC přístrojích, zda opravdu poskytuje správnější hodnoty  $C_p$  oproti standardní kontinuální a krokové metodě [17].

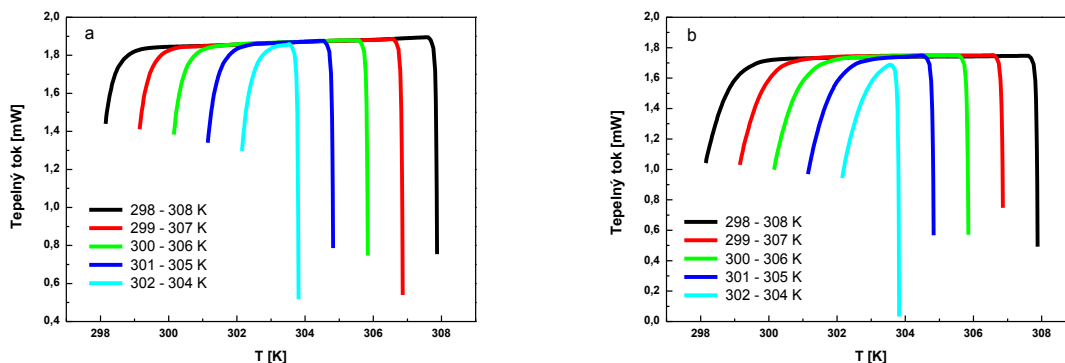


Obr. 34: Časové průběhy tepelného toku pro safír a molybden u krokové metody s rychlostí ohřevu (a) 2 K  $\text{min}^{-1}$  a (b) 10 K  $\text{min}^{-1}$

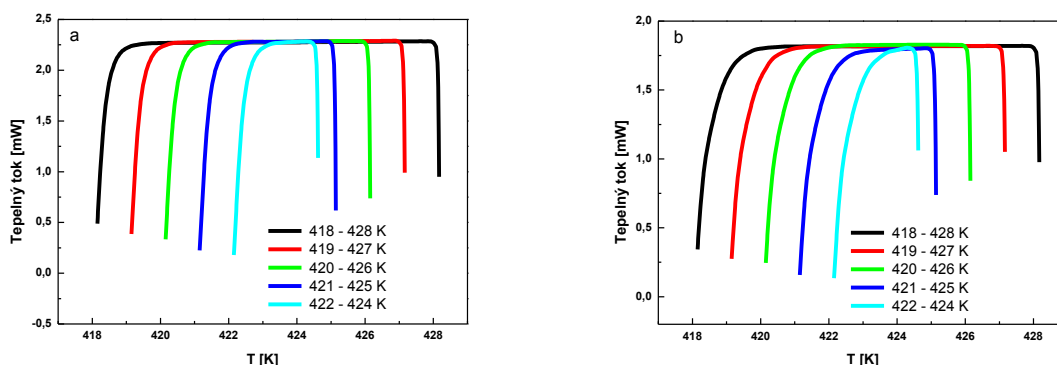


Obr. 35: Vyhodnocení teplotních závislostí tepelného toku vzorku a standardu pomocí modifikované krokové metody

Prvním testovaným parametrem byla délka kroku, jež činila 2, 4, 6, 8 a 10 K. Získané DSC křivky safíru a molybdenu jsou znázorněny na Obr. 36 pro teplotní intervaly 298 – 308, 299 – 307, 300 – 306, 301 – 305 a 302 – 304 K a na Obr. 37 pro teplotní intervaly 418 – 428, 419 – 427, 420 – 426, 421 – 425 a 422 – 424 K. Jak je z obrázků patrné, při nižších teplotách není možné použít délku kroku 2 a 4 K, protože závislosti tepelného toku na teplotě během těchto kroků nejsou dostatečně lineární pro integraci plochy pod křivkou. Čím větší je délka kroku (6 a 8 K), tím bylo dosaženo lepších výsledků, ale i přesto správnost (relativní chyba) stanovení  $C_p$  molybdenu byla nedostačující, pouze 3%. Při teplotách vyšších než 418 K je lineární část DSC křivek při kratších délkách teplotních kroků ve srovnání s nižšími teplotami delší (viz Obr. 37), což platí jak pro safír, tak molybden, i když ve všech případech je lineární část křivek molybdenu v porovnání se safírem mnohem kratší (viz Obr. 36 a 37). Při vyšších teplotách lze tedy dosáhnout větší shody naměřené a deklarované hodnoty  $C_p$ , např. pro délku kroku 8 K činila relativní chyba stanovení  $C_p$  molybdenu 2%. Pokud jde o optimální délku kroku, tak pro nižší teploty byla zvolena hodnota 10 K, a to až do teplot 418 K, a pro teploty vyšší než 418 K byl volen teplotní krok 8 K.



Obr. 36: Závislosti tepelného toku na teplotě pro různé délky kroků v teplotním rozmezí 298 – 308 K pro safír (a) a molybden (b)



Obr. 37: Závislosti tepelného toku na teplotě pro různé délky kroků v teplotním rozmezí 418 – 428 K pro safír (a) a molybden (b)

Následně byla testována délka izotermní prodlevy na začátku a konci měření a její vliv na správnost stanovení  $C_p$ . Testovanými dobami byly 1, 2, 5 a 10 minut. Výsledky ukázaly, že s výjimkou 1 minutové izotermie nebyl mezi prodlevami na začátku experimentu žádný rozdíl, rovněž délka izotermie na konci experimentu neměla na stanovení  $C_p$  prokazatelný vliv. S ohledem na minimalizaci celkové doby experimentu byly jako optimální doby izotermních prodlev zvoleny 2 minuty na začátku a 1 minuta na konci každého DSC měření.

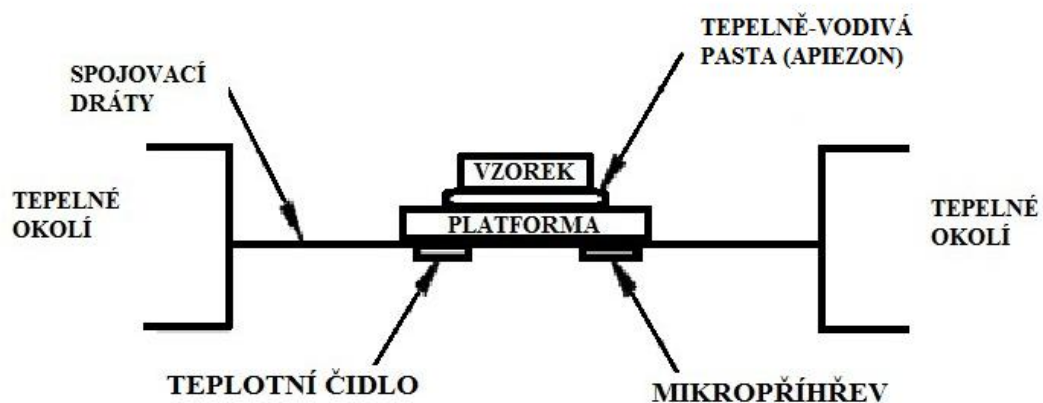
Při hledání optimální rychlosti ohřevu, která by vedla ke správným výsledkům stanovení  $C_p$ , byla provedena měření v širokém rozsahu teplot s optimální délkou kroku a izoterm (viz výše) a s rychlostí ohřevu 0,5; 2; 5 a 10  $K \text{ min}^{-1}$ . Nejlepších výsledků bylo dosaženo s rychlostí ohřevu 5  $K \text{ min}^{-1}$  (relativní chyba 2%). Nižší rychlosti vedly k větším odchýlkám, což lze vysvětlit vyšším šumem signálu DSC. Naproti tomu vyšší rychlost ohřevu způsobila, že nebylo dosaženo téměř žádné lineární části DSC signálu.

Jako optimální teplotní program modifikované krokové metody lze tedy doporučit 2 minutovou izotermu na začátku experimentu, velikost kroku 10 K (pro teploty do 418 K) nebo 8 K (pro teploty 418 K a vyšší), rychlost ohřevu  $5 \text{ K min}^{-1}$  a 1 minutovou izotermu na konci experimentu. Tato metoda by mohla být také chápána jako „krátká“ kontinuální metoda, ale hodnota  $C_P$  vypočítaná pomocí rovnice (26) pro kontinuální metodu s chybou 3% se od správné hodnoty liší více, nežli při vyhodnocení pomocí rovnice (27) pro krokovou metodu s chybou do 2%.

### ***3.3.3 Stanovení tepelné kapacity na přístroji PPMS 6000***

Pro stanovení tepelných kapacit pevných vzorků pomocí přístroje Quantum Design PPMS 6000 za nízkých teplot (v teplotním rozmezí 1,9 – 312 K) byla použita relaxační metoda (viz kapitola 2.3.2.1) [10,27,119].

Předností měření tepelné kapacity relaxační metodou ve srovnání s krokovou metodou prováděnou na DSC, je velké množství dat získaných během jednoho experimentu. Měření na PPMS sice trvá několik desítek hodin, ale získají se data v širokém teplotním rozmezí. Měření tepelné kapacity pomocí PPMS ovlivňuje řada faktorů, které je pro získání správných výsledků nutné pokud možno eliminovat. Jedním z těchto vlivů je množství použitého vzorku a jeho rozměry. Navážka vzorku obvykle činí 1 – 200 mg a jeho velikost je uzpůsobována držáku vzorku, který má plochu o rozměru  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Dalším vlivem, který může způsobovat určité problémy při měření tepelné kapacity, je samotná automatizace metody. Při využití plné automatizace totiž nelze do měření zasahovat a přizpůsobovat je vlivům či dějům, které mohou nastat. Určení správnosti měření tepelné kapacity relaxační metodou je detailně popsáno v literatuře [10,120], kde jsou rovněž uvedeny hodnoty tepelných kapacit Cu (krystal), syntetického safíru a polykrystalického Au používaných jako standardní látky pro ověření správnosti měření. Výsledky měření touto metodou mohou být ovlivněny rovněž tepelnými vlastnostmi měřených materiálů. Jednou z nich je tepelná vodivost materiálu. Chalkogenidové materiály, které jsou v této práci studovány, se oproti referenčním látkám používaným k ověření správnosti měření na PPMS 6000 vyznačují nízkou tepelnou vodivostí, a také u nich často dochází k fázovým transformacím, které skokově mění hodnoty tepelné kapacity a další vlastnosti, viz [38].



Obr. 38: Schéma okolí vzorku a platformy v systému Quantum Design PPMS 6000 [27]

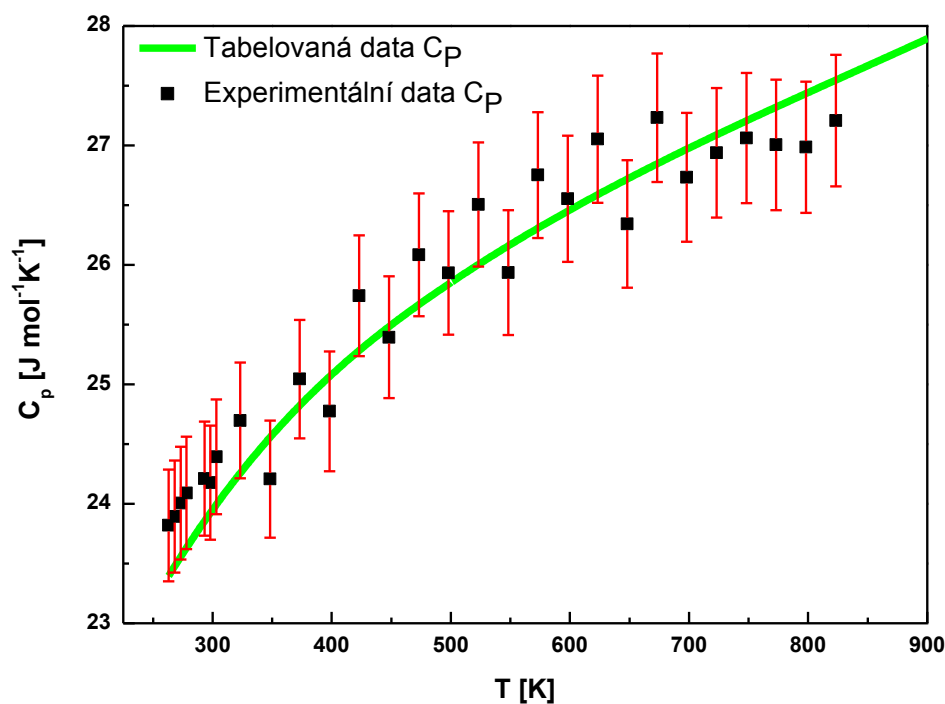
Před vlastním stanovením tepelné kapacity vzorku na přístroji PPMS 6000 je nutné provést slepé měření bez vzorku, pouze s tepelně-vodivou pastou nanesenou na platformě. Díky tomuto měření se získá tepelná kapacita samotného systému [10,11]. Poté se provede měření se vzorkem za identických podmínek. Na Obr. 38 je znázorněno uspořádání vzorku, platformy a okolí v systému PPMS pro měření tepelné kapacity.

Tepelná kapacita vybraných chalkogenidových materiálů byla stanovena za tlaku  $10^{-2}$  Pa s použitím kapalného  $\text{He}^4$  jako chladicího média v rozsahu teplot od 1,9 – 312 K. Velikost vzorků byla cca 2,5 x 2,5 x 0,5 mm s průměrnou hmotností 15 mg. Pro každé složení vzorku bylo měření provedeno 2x.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Modifikovaná kroková metoda stanovení tepelné kapacity na DSC

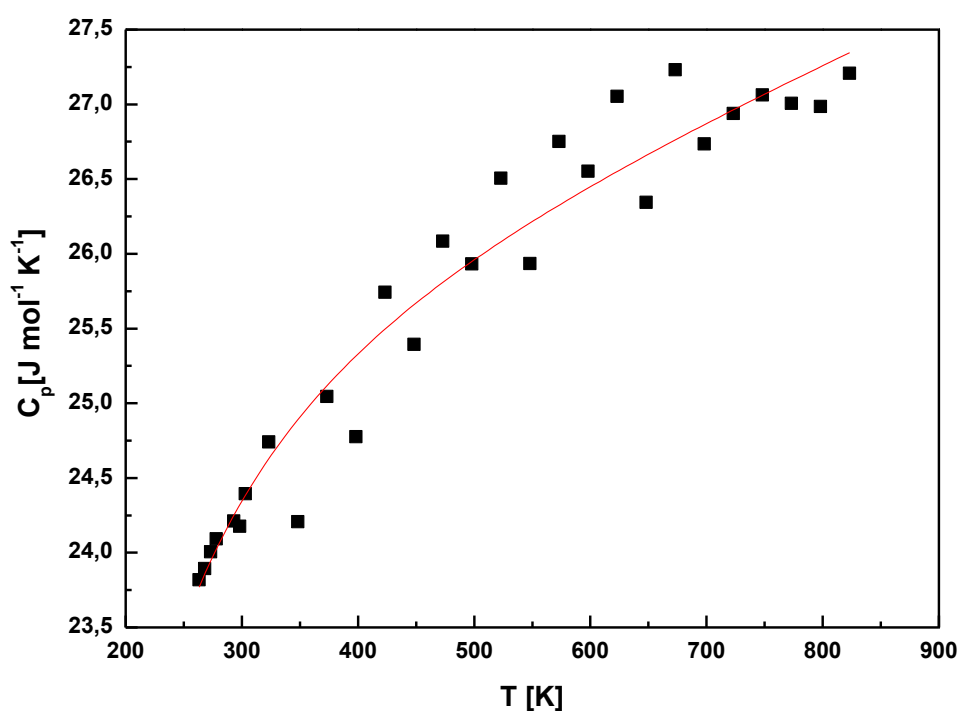
Před měřením tepelné kapacity studovaných chalkogenidů na DSC Pyris 1 byla nejdříve ověřena správnost měření vypracovanou modifikovanou krokovou metodou proměřením safíru jako standardu a molybdenu jako vzorku v teplotním rozmezí 263 až 823 K. Měření bylo provedeno 8x pro každou teplotu, zprůměrované hodnoty tepelné kapacity se v celém testovaném teplotním rozsahu odchylovaly od deklarované hodnoty o méně než 2%. Naměřené hodnoty  $C_p$  molybdenu jsou shrnuty na Obr. 39, kde jsou porovnány s tabelovanými daty. Chybové úsečky znázorňují 2% z naměřených hodnot, viz Obr. 39. Jak z něho vyplývá, stanovené experimentální hodnoty  $C_p$  molybdenu v rámci těchto 2%, jsou v dobré shodě s tabelovanými daty, odchylky jsou menší nežli 2%.



Obr. 39: Porovnání tabelovaných dat tepelné kapacity molybdenu [118] s hodnotami experimentálně stanovenými v této práci za využití modifikované krokové metody

Metodou nejmenších čtverců byly z experimentálních a tabelovaných hodnot tepelné kapacity molybdenu určeny parametry rovnice (33) popisující teplotní závislost molární tepelné kapacity Mo v rozmezí teplot 263 – 823 K (Obr. 40). Koeficient determinace má v případě experimentálních dat hodnotu 0,9439, u tabelovaných 0,9998. Parametry této rovnice jsou uvedeny v tabulce 20, a to jak pro tepelné kapacity tabelované, tak experimentální.

$$C_p(\text{Mo}) = A + B \cdot T + C \cdot T^{-2} \quad [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \quad (33)$$



Obr. 40: Proložení experimentálních dat tepelné kapacity molybdenu naměřených modifikovanou krokovou metodou polynomem (33) s parametry dle tabulky 20

Tabulka 20: Parametry (A, B, C) a koeficient determinace ( $R^2$ ) polynomicke funkce (33) popisující teplotní závislost tepelné kapacity molybdenu v teplotním intervalu 263 – 823 K

Parametr	<sup>a</sup> Hodnota	<sup>b</sup> Hodnota
A	$24,9 \pm 0,58$	$24,4 \pm 7,22 \cdot 10^{-3}$
B	$3,2 \cdot 10^{-3} \pm 7,9 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3} \pm 9,3 \cdot 10^{-6}$
C	$-13,68 \cdot 10^4 \pm 3,3 \cdot 10^4$	$-15,08 \cdot 10^4 \pm 4,9 \cdot 10^2$
$R^2$	0,9439	0,9998

<sup>a</sup> hodnoty pro experimentální  $C_p(\text{Mo})$ , <sup>b</sup> hodnoty pro tabelované  $C_p(\text{Mo})$

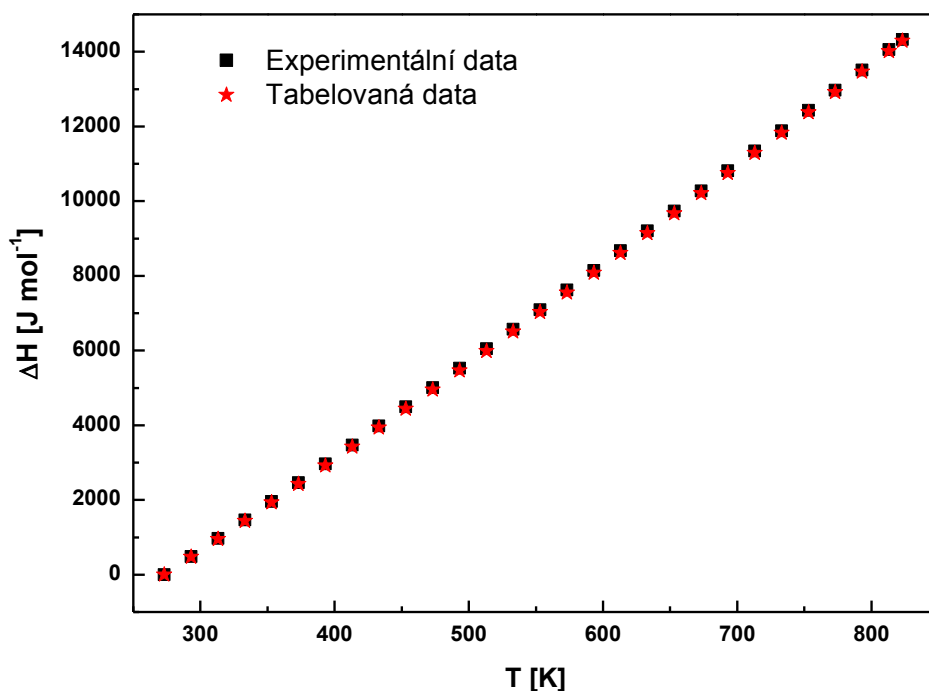
Hodnoty tepelné kapacity molybdenu vypočítané ze získaných rovnic jsou uvedeny v příloze P-1 spolu s tabelovanými hodnotami a relativní chybou měření. Jak je z tabulky patrné, modifikovaná kroková metoda vede k výsledkům s chybou měření pod 2%.

Integrací rovnice (33) (parametry viz tabulka 20) byly určeny další termodynamické veličiny, jako je změna entalpie a entropie (vztahy (34) a (35)) a z nich dále pak změna Gibbsovy energie (rovnice (36)). Vypočtená termodynamická data jsou porovnána s tabelovanými na Obr. 41, 42 a 43. Hodnoty těchto termodynamických veličin v teplotním rozmezí 263 – 823 K jsou uvedeny v příloze, a to po 10 K pro data experimentální (tabulka P-2) a po 20 K pro data tabelovaná. (tabulka P-3).

$$\Delta H = H_{T_0} - H_T = \int_T^{T_0} C_{p(s)} dT \quad (34)$$

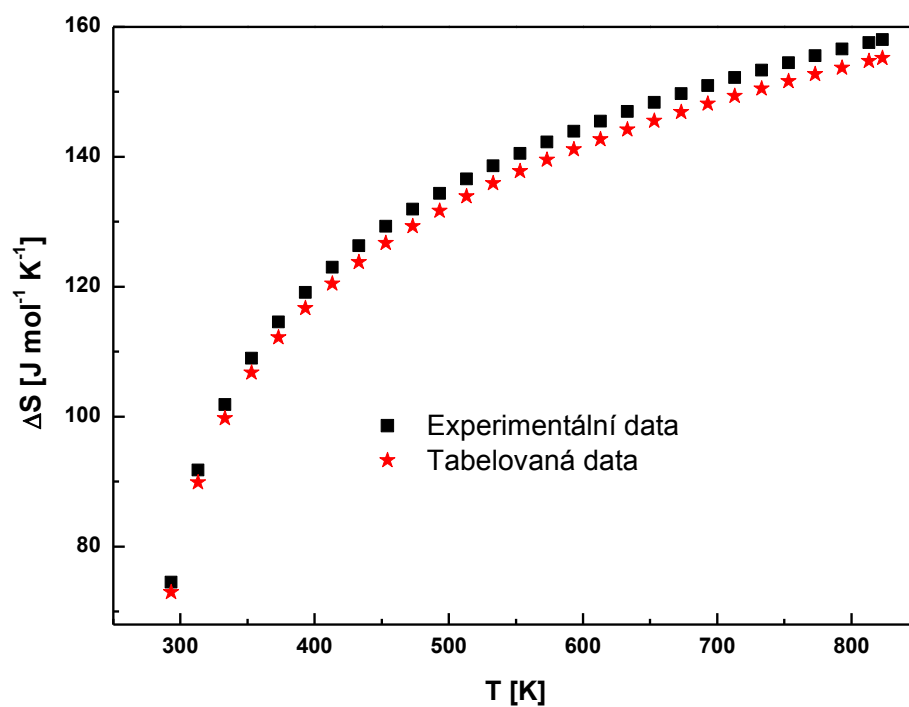
$$\Delta S = S_{T_0} - S_T = \int_T^{T_0} \frac{C_{p(s)}}{T} dT \quad (35)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (36)$$

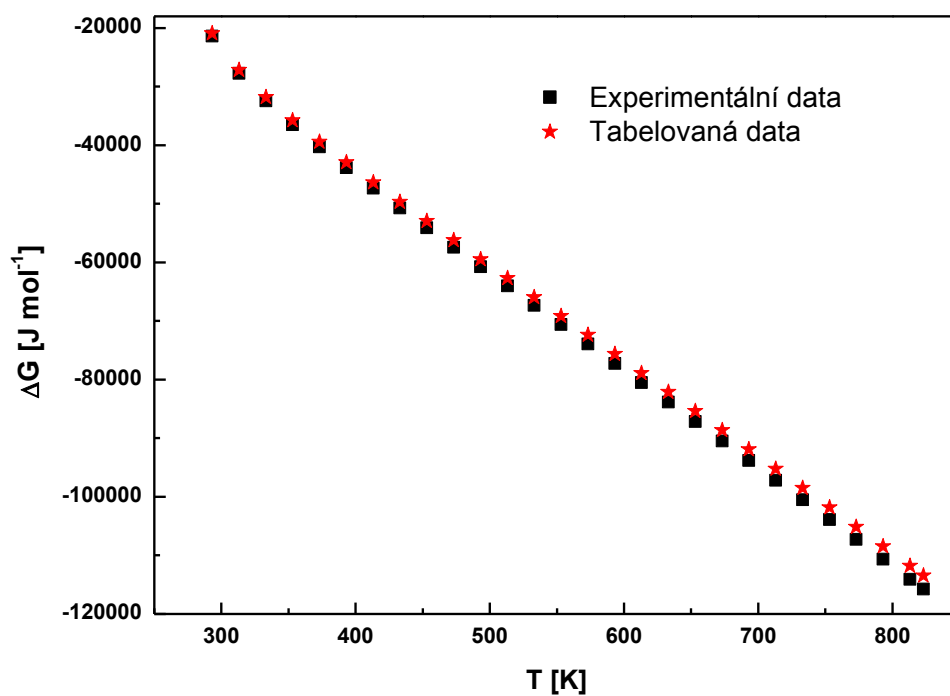


Obr. 41: Porovnání experimentálně stanovených a tabelovaných [118] hodnot entalpie molybdenu





Obr. 42: Porovnání experimentálně stanovených a tabelovaných [118] hodnot entropie molybdenu



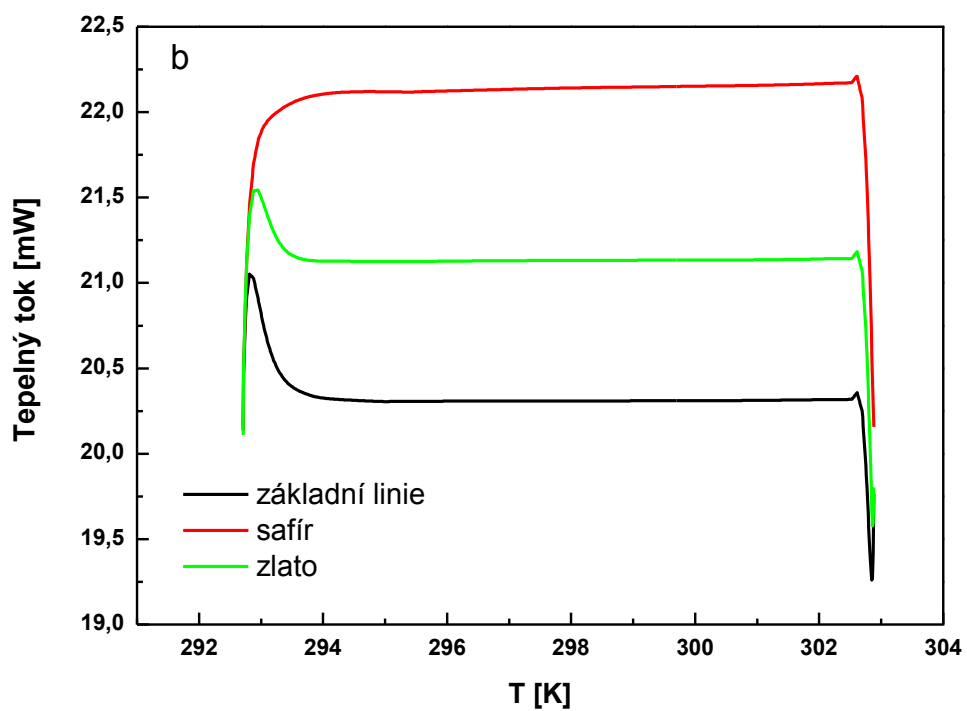
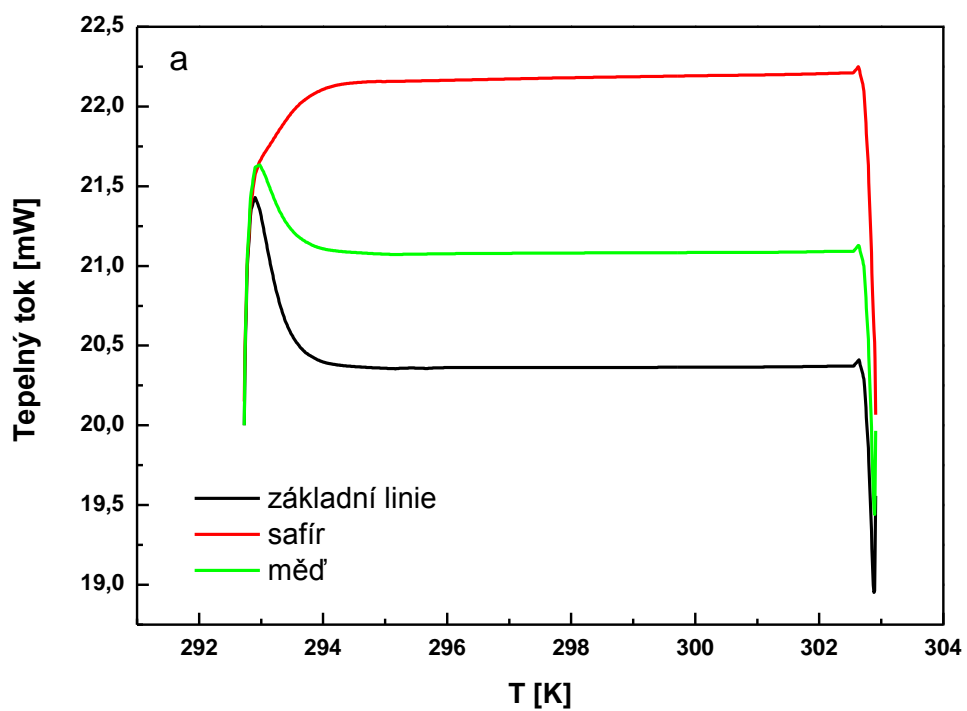
Obr. 43: Porovnání experimentálně stanovených a tabelovaných [118] hodnot Gibbsovy energie molybdenu

Vzhledem k cílům této práce bylo velmi důležité získat jistotu o správnosti výsledků dosahovaných modifikovanou krokovou metodou. Ověření správnosti tedy dále probíhalo za použití modifikované a klasické krokové metody stanovením tepelné kapacity mědi a zlata. Jedná se o kovy, které je také možné použít jako referenční materiál pro stanovení tepelné kapacity [17,121,122]. Na Obr. 44 jsou znázorněny závislosti tepelného toku na teplotě těchto kovů získané modifikovanou metodou. Měření bylo provedeno v teplotním rozsahu 293 - 303 K. Pro získání hodnoty  $C_P$  při 298 K byla integrována plocha pod křivkou v rozmezí teplot 297 - 299 K. V případě klasické krokové metody bylo měření provedeno v teplotním rozmezí 297 - 299 K s následnou integrací v celém tomto teplotním rozsahu. Měření každého vzorku bylo provedeno 8x pro teplotu 298,15 K.

Z výsledků (viz tabulka 21) vyplývá, že hodnoty tepelných kapacit všech tří referenčních materiálů (Mo, Cu, Au) stanovené modifikovanou krokovou metodou jsou ve srovnání s výsledky klasické krokové metody správnější i přesnější, a tedy že tato metoda je pro stanovení tepelných kapacit na DSC vhodnější nežli standardní metoda kroková.

*Tabulka 21: Správnost a přesnost stanovení  $C_P$  referenčních materiálů při teplotě 298 K s použitím krokové a modifikované krokové metody*

Metoda	Veličina	Vzorek		
		Mo	Cu	Au
	$C_{P, 298, \text{tab}} [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	23,93	24,41	25,32
Kroková metoda	$C_{P, 298, \text{exp}} [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	24,50	25,40	24,71
	Relativní chyba [%]	2,4	4,0	2,3
	Směrodatná odchylka [%]	0,24	0,22	0,34
Modifikovaná kroková metoda	$C_{P, 298, \text{exp}} [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	24,21	24,99	25,66
	Relativní chyba [%]	1,2	2,4	1,3
	Směrodatná odchylka [%]	0,12	0,16	0,15



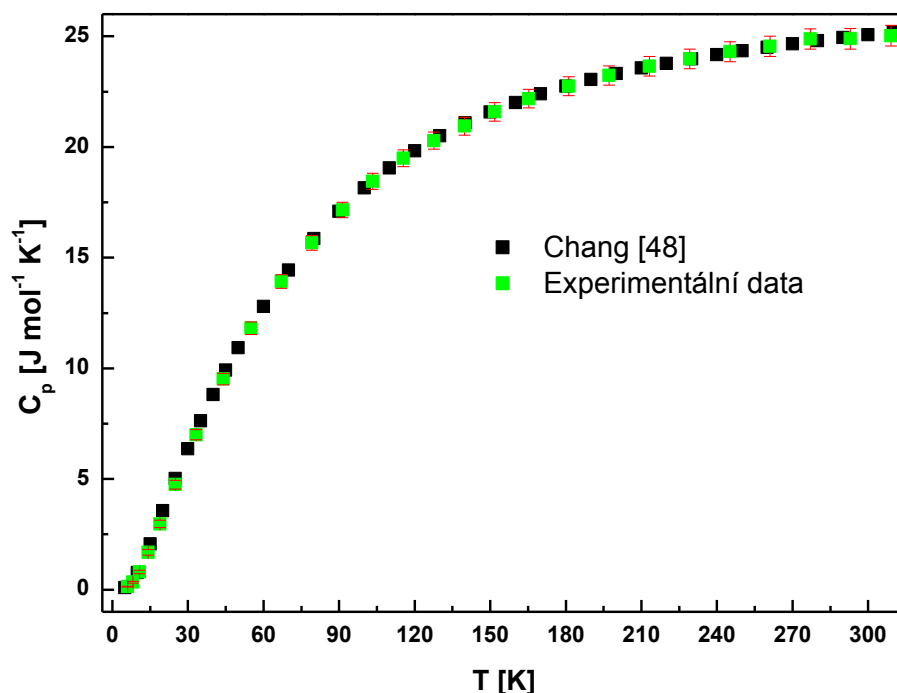
Obr. 44: Stanovení tepelné kapacity mědi (a) a zlata (b) modifikovanou krokovou metodou

## 4.2 Relaxační metoda stanovení tepelné kapacity na přístroji PPMS 6000

Před vlastním měřením tepelné kapacity studovaných chalkogenidů na přístroji Quantum Design PPMS 6000 je nutné ověřit správnost měření relaxační metody, které se provádí pomocí standardního materiálu mědi ( $401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [123]) v teplotním rozmezí 1,8 až 395 K jak popisuje Lashley a kol. [10], anebo za využití dalších běžně používaných referenčních materiálů jako jsou safír ( $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [124]) a molybden ( $138 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [123]). Takto získané tepelné kapacity porovnal s tabelovanými hodnotami [10,116]. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.3.3 jedním z parametrů ovlivňující měření je tepelná vodivost vzorků. Vzhledem k tomu, že standardní látky mají několikanásobně větší tepelnou vodivost oproti chalkogenidovým materiálům (viz kapitola 3.3.3), mohlo by dojít k chybnému určení správnosti získaných dat tepelných kapacit námi vybraných chalkogenidových materiálů. Z tohoto důvodu bylo nutné najít vhodný materiál o podobných vlastnostech, který má změřenou tepelnou kapacitou s ověřenou nízkou chybou měření. Tak to nalezený materiál by byl použit jako náhrada za běžně používaný standardní materiál pro ověření správnosti měření tepelné kapacity. Jako vyhovující látka byl zvolen Se v krystalické formě, jehož tepelná vodivost má hodnotu  $2,43 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [125] blíží se tepelné vodivosti vybraným chalkogenidovým materiálům.

Tepelná kapacita krystalického Se byla stanovena Changem a Bestulem [48] v teplotním rozmezí 5 - 360 K za použití adiabatického kalorimetru. Autoři ve své práci uvádějí reprodukovatelnost měření tepelné kapacity s hodnotou 0,05%, která při snižující se teplotě postupně klesá na hodnotu 0,5%. Dále uvádějí relativní chybu měření tepelné kapacity do 2% v teplotním rozmezí 5 - 50 K a 0,4% v teplotním intervalu 50 - 360 K [116,126]. Publikovaná data byla porovnána s našimi výsledky s 2% chybovými úsečkami na obr. 45. Z obrázku je patrná shoda našich dat s publikovanými hodnotami, z toho vyplývá, že měření tepelné kapacity za využití relaxační metody na přístroji Quantum Design PPMS 6000 poskytuje velmi přesné hodnoty tepelné kapacity i pro látky s několika násobně nižší tepelnou vodivostí než odpovídá referenčním materiálům (viz výše) využívající se pro určení správnosti měření. Z tohoto pohledu lze předpokládat, že chyba naměřených hodnot tepelné kapacity nepřesahuje 2%. Vzhledem k tomu, že sám výrobce uvádí maximální chybu měření tepelné kapacity do 2% na tomto typu zařízení, lze konstatovat, že i měření našich materiálů bude poskytovat výsledné hodnoty tepelné kapacity s chybou definovanou výrobcem [27].

Experimentální ověření chyby měření bylo provedeno třemi sériemi měření se třemi vzorky selenu s různou tloušťkou a různou hmotností za identických podmínek a ve stejném teplotním intervalu 5 – 313 K. Všechna provedená měření se vzorkem Se při teplotách do 50 K a od 120 K výše vykazovala zanedbatelné odchylky výsledných hodnot, avšak rozdíly nepřesáhly 0,25% průměrné hodnoty tepelné kapacity. V intervalu od 50 do 120 K byly data téměř identická.



Obr. 45: Srovnání experimentálních dat tepelné kapacity krystalického selenu naměřené v této práci s daty z literatury [48]

### 4.3 Stanovení tepelné kapacity chalcogenidových materiálů

Po ověření vhodnosti modifikované krokové metody na třech referenčních materiálech používaných jako standardy pro stanovení tepelné kapacity byla tato metoda použita pro stanovení tepelných kapacit studovaných chalcogenidových materiálů s cílem zpřesnit, ověřit a doplnit publikovaná data.

Také po ověření správnosti měření relaxační metody na systému Quantum Design PPMS 6000 bylo možné přistoupit k vlastnímu měření vybraných chalcogenidových materiálů při nízkých teplotách, a to v rozmezí teplot 1,9 – 312 K.

V dalších kapitolách jsou uvedeny hodnoty experimentálních dat, jejich porovnání s literárními údaji a výpočty termodynamických funkcí entalpie, entropie, Gibbsovy energie, Debyeovy teploty a také charakterizace připravených vzorků pomocí analytických metod.

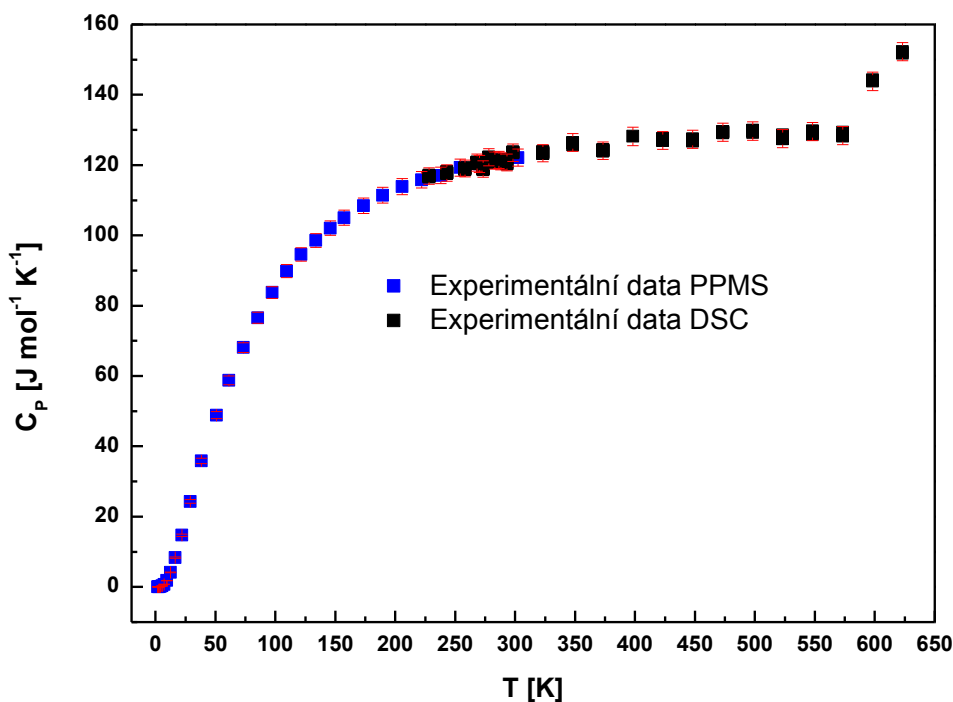
Pro ověření správnosti měření tepelných kapacit se většinou využívají referenční materiály jako je syntetický safír, molybden, zlato a měď [10,48,116,123,124]. Tyto materiály mají však několikanásobně větší hodnoty tepelné vodivosti ve srovnání s chalcogenidovými materiály (viz výše), což může vést k rozdílnostem ve stanovení přesných hodnot tepelné kapacity za využití modifikované krokové metody (DSC) a relaxační metody (Quantum Design PPMS 6000). Z tohoto důvodu, pro ujištění se, že nedochází k větším nepřesnostem ve stanovení tepelných kapacit chalcogenidových materiálů používanými metodami, byla vybrána látka z tabulky 2 pro ověření. Touto látkou je  $As_2Se_3$ , a to z důvodu, že jsou známa velmi přesná data tepelné kapacity z literatury [69,72,76], která se mohou porovnat s daty stanovenými pomocí DSC a PPMS za využití modifikované a relaxační metody  $As_2Se_3$

### ***krystalický***

Jak již bylo zmíněno, první měřenou látkou byla binární chalcogenidová sloučenina tvořená prvky (As a Se příprava viz kapitola 3.3.1), která vytváří krystalickou strukturu  $As_2Se_3$ . Z její rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že se jedná o monoklinickou krystalickou strukturu s parametry mřížky uvedenými v tabulce P-4, kde jsou tyto parametry mřížky srovnány s hodnotami z literatury. Záznam z difrakční rentgenové analýzy je uveden na obrázku P-5. Dále byl vzorek charakterizován pomocí infračervené mikroskopie na optickém mikroskopu Olympus BX51 s kamerou DP72. Snímky z této analýzy jsou uvedeny na obrázku P-6. Je na nich možné pozorovat krystaly  $As_2Se_3$  ve struktuře této látky. Určení teploty tání vzorku bylo provedeno pomocí diferenční termické analýzy na diferenčním termickém analyzátoru DTA03 s výslednou hodnotou  $T_t = 644$  K ( $370,85$  °C), jak je patrné z DTA diagramu na obrázku P-7. Tato hodnota je mírně nižší než je hodnota  $T_t = 650$  K ( $376,85$  °C) uvedená v pracích Madelunga [125] a Millse [40], ale vyšší než hodnota  $T_t = 641$  K ( $367,85$  °C) uvedená Nemilovem [127]. Tyto rozdíly v hodnotách teploty tání mohou být způsobeny použitím jiné rychlosti ohřevu (v našem případě byla použita rychlost  $10$  K  $min^{-1}$ ), a také kalibrací a použitým přístrojem pro stanovení teploty tání.

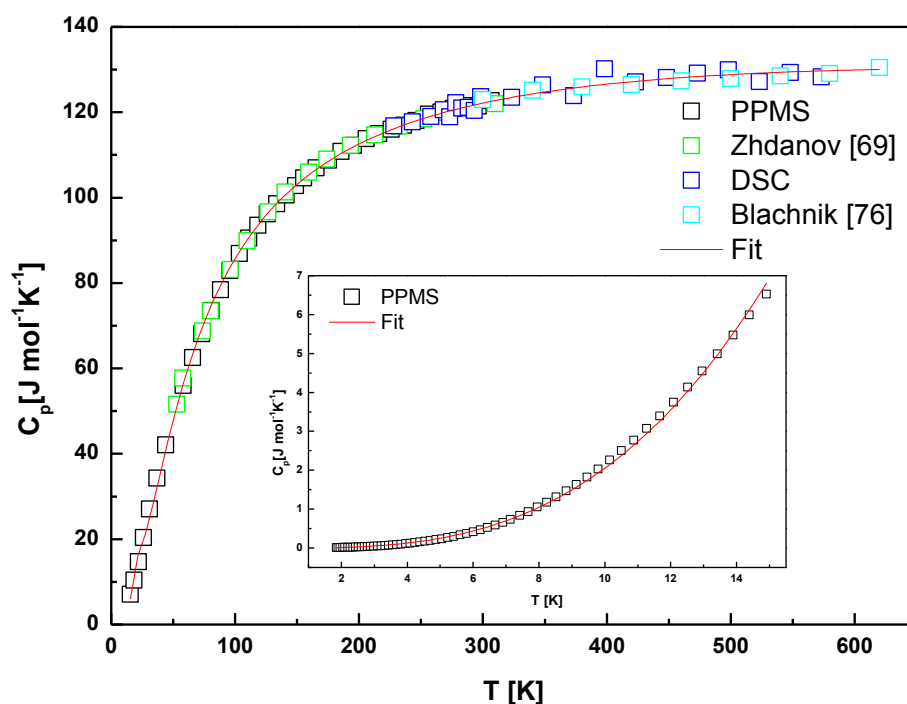
Následně byla měřena tepelná kapacita za využití DSC Pyris 1 v teplotním rozmezí  $228,15 - 573,15$  K až do blízkosti teploty tání látky pomocí modifikované krokové metody a na PPMS v teplotním rozmezí  $1,9 - 312$  K. Tato data jsou souhrnně uvedena na obr. 46.

Chybové úsečky na tomto obrázku znázorňují 2% z naměřených hodnot. Hodnoty tepelné kapacity při teplotách 598,15 a 623,15 K začínají skokově narůstat, což lze zdůvodnit blízkostí teploty fázového přechodu (s-l) krystalického  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .



Obr. 46: Teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $\text{As}_2\text{Se}_3$  stanovené modifikovanou krokovou a relaxační metodou

Získaná experimentální data jsou uvedena v tabulce P-8. Tato experimentální a vybraná data z literatury byla proložena funkcemi (37) a (38), přičemž experimentální data získaná v této práci na DSC pro teplotu 598 a 623 K byla vynechána z důvodu odchýlení v blízkosti teploty fázové transformace. Proložení bylo provedeno v teplotním intervalu 1,9 – 573,15 K (viz Obr. 47), vedle dat získaných v rámci dizertační práce byla použita data získaná Zhdanovem [69] (52,9 – 310 K) a Blachnikem [76] (300 – 640 K). Parametry použitých regresních funkcí a jejich koeficienty determinace jsou uvedeny v tabulce 22. Pro nízké hodnoty naměřené na PPMS v teplotním intervalu 1,9 – 15 K byla použita kubická funkce (38). Pomocí těchto funkcí je možné dopočítat hodnoty tepelné kapacity v celém studovaném teplotním intervalu. Získané funkce zohledňují několik druhů dat získaných z různých typů přístrojů s nízkou relativní chybou měření, což se promítá do její vysoké přesnosti.



Obr. 47: Experimentální a publikovaná data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $As_2Se_3$  proložena funkcemi (37) a (38) s parametry dle tabulky 22

$$C_p(As_2Se_3) = A + BT^{-1} + CT^1 + DT^{-2} + ET^{-3} \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (37)$$

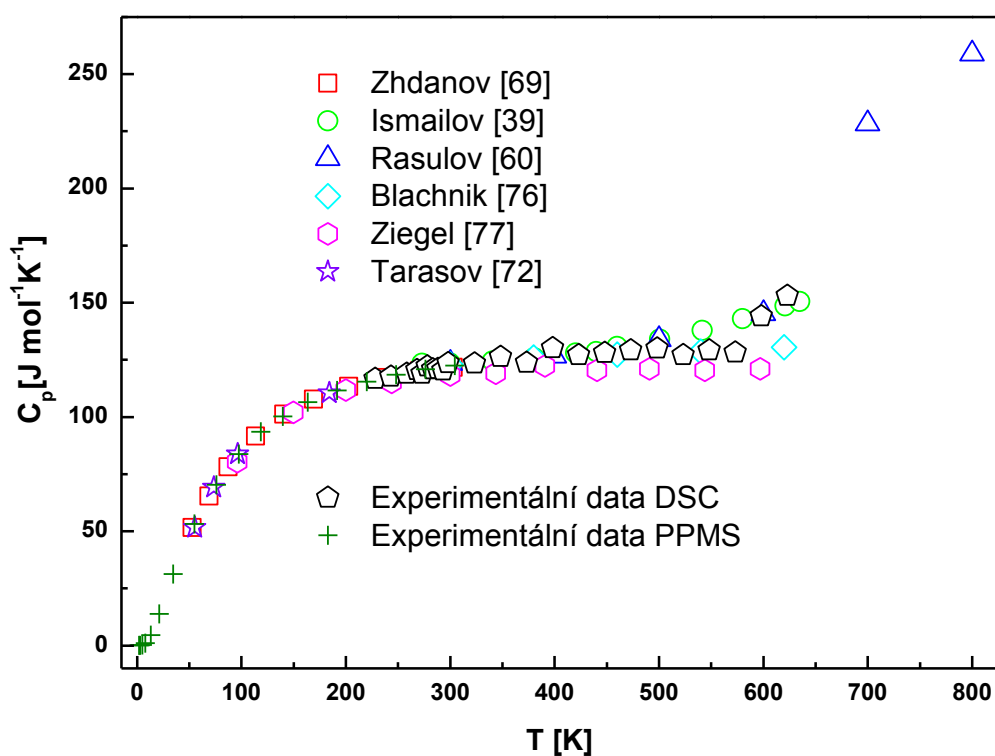
$$C_p(As_2Se_3) = AT^3 \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (38)$$

Tabulka 22: Parametry a koeficienty determinace funkcí (37) a (38) popisujících teplotní závislost tepelné kapacity krystalického  $As_2Se_3$

Parametr	Hodnota pro teplotní interval 15 – 640 K (funkce (37))	Hodnota pro teplotní interval 1,9 – 15 K (funkce (38))
A	$150,45 \pm 0,46$	$20,6 \cdot 10^{-4} \pm 8,3 \cdot 10^{-6}$
B	$-7,81 \cdot 10^3 \pm 55,49$	
C	$-13,3 \cdot 10^{-3} \pm 9,80 \cdot 10^{-4}$	
D	$1,58 \cdot 10^5 \pm 2,02 \cdot 10^3$	
E	$-1,12 \cdot 10^6 \pm 2,13 \cdot 10^3$	
R2	0,99926	0,99858

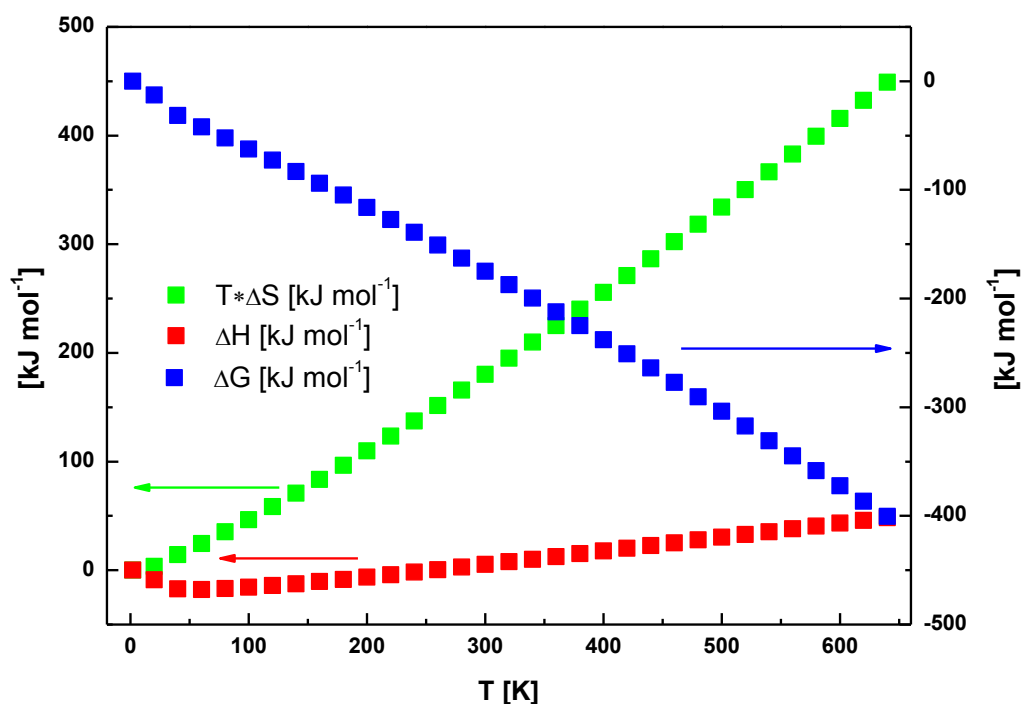


Na obrázku 48 jsou porovnávána naměřená data tepelné kapacity s publikovanými daty stanovenými v širokém teplotním intervalu. Jak je z obrázku patrné, experimentální data získaná pomocí DSC a PPMS jsou v dobré shodě s daty uvedenými Blachnikem a kol [76], Rasulovem [60] a také Ismailhovem a kol. [39] a jsou při teplotách nad 300 K vyšší, než ve své práci uvádí Ziegel a kol. [77]. Při teplotách nižších než 300 K jsou naměřené hodnoty tepelné kapacity téměř shodná s daty uvedenými Tarasovem a kol. [72] a Zhdanovem a kol. [69]. Oba tyto autoři měřili na stejném typu adiabatického kalorimetru a uvádějí velmi nízkou chybu měření 0,3%. To svědčí o velmi nízké chybě stanovení  $C_p$  modifikovanou krokovou (DSC) a relaxační metodou (PPMS).



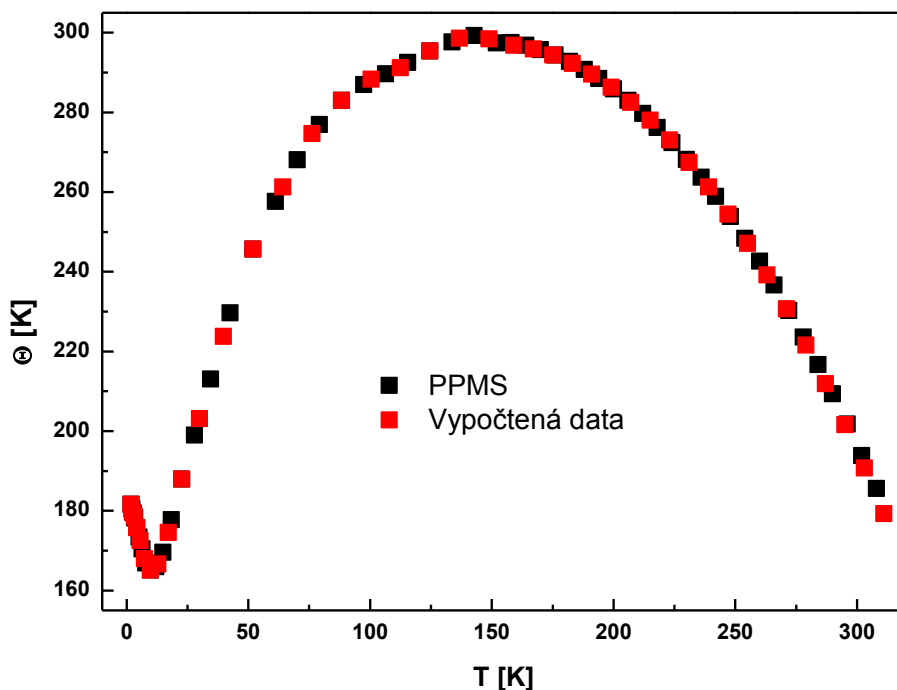
Obr. 48: Experimentální a publikované teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $As_2Se_3$

Stanovené teplotní závislosti tepelné kapacity posloužily k určení dalších termodynamických veličin, a to změny entalpie, entropie a Gibbsovy energie, které byly vypočteny za použití vztahů (34), (35) a (36). Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce P-9 pro teplotní rozmezí 1,9 – 640 K a graficky jsou znázorněny na obrázku 49.



Obr. 49: Teplotní závislosti entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $As_2Se_3$

Další veličinou charakterizující studované materiály byla Debyeova teplota (viz kap. 2.1.2). Samotný výpočet vychází ze zjednodušení, kdy se zanedbává rozdíl mezi tepelnou kapacitou při konstantním tlaku a tepelnou kapacitou při konstantním objemu ( $c_v \approx c_p$ ). V našem případě byly experimentálně získány hodnoty tepelné kapacity při konstantním tlaku ( $c_p$ ) a díky použitému zjednodušení bylo možno pomocí rovnice (20) vypočítat Debyeovu teplotu. Pro tento složitý výpočet byl použit analytický software Anaconda Python 3.5, který je volně dostupný na internetových stránkách <https://www.continuum.io>. Na obrázku 50 je srovnání takto vypočítaných dat Debyeovy teploty krystalického  $As_2Se_3$  s hodnotami získanými pomocí softwaru, který využívá přístroj PPMS 6000 v teplotním intervalu 1,9 – 312 K. Z obrázku je patrné, že model použitý v této práci pro výpočet Debyeovy teploty je v celém teplotním intervalu v dobré shodě s daty, která byla získána z PPMS.

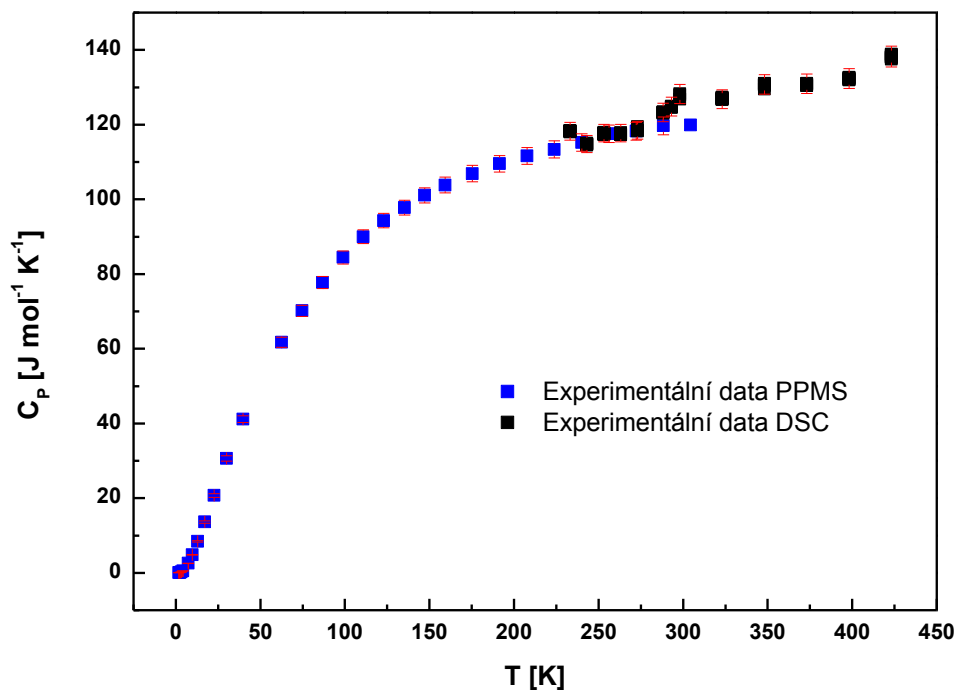


Obr. 50: Teplotní závislosti Debyeovy teploty krystalického  $As_2Se_3$  vypočtené z experimentálních dat a určené vyhodnocovacím softwarem PPMS

### 4.3.2 $As_2Se_3$ amorfni

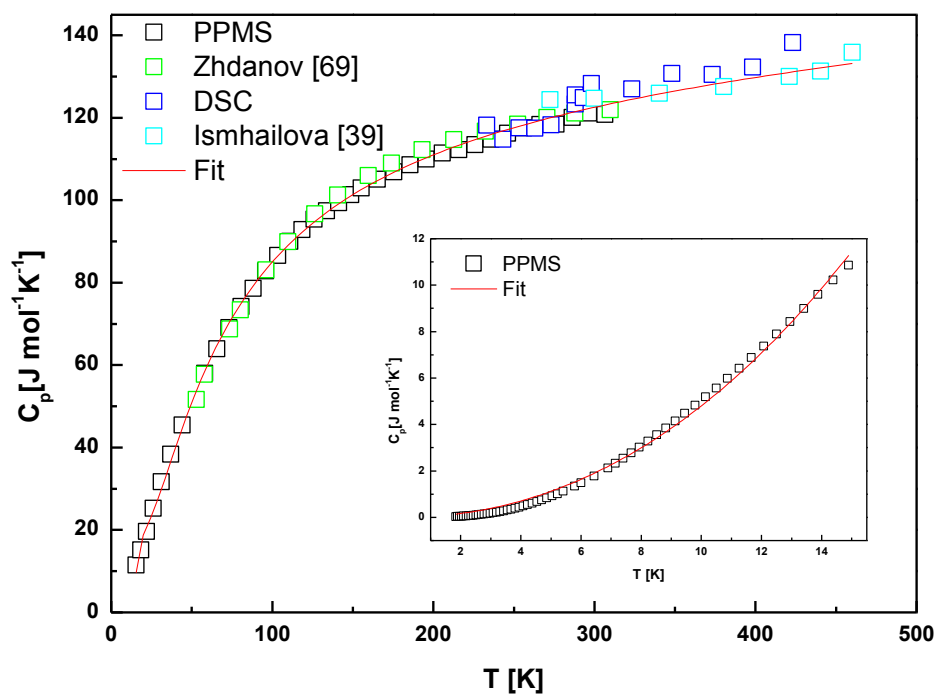
Další měřenou látkou byla amorfni forma selenidu arsenitého (příprava viz kap. 3.3.1). Záznam z rentgenové difrakční analýzy je zobrazen na obrázku P-10. Vzorek byl podroben infračervené mikroskopické analýze, snímky z této analýzy jsou uvedeny na obrázku P-11. Je z nich patrná amorfni struktura, stopy krystalických zárodků nejsou identifikovatelné.

Tepelná kapacita amorfniho  $As_2Se_3$  byla měřena na DSC Pyris 1 a na pulzním kalorimetru Quantum Design PPMS 6000 v teplotním rozmezí 1,9 – 423 K, naměřené hodnoty jsou uvedeny na Obr. 51. Délka chybové úsečky odpovídá 2% z naměřených hodnot  $C_p$ .



Obr. 51: Teplotní závislosti tepelné kapacity amorfního  $As_2Se_3$  stanovené modifikovanou krokovou a relaxační metodou

Experimentální data získaná pomocí DSC a PPMS jsou uvedena v tabulce P-12. Metodou nejmenších čtverců byly z experimentálních a vybraných publikovaných dat od Zhdanova [69] a Ismhailova [39] určeny rovnice teplotní závislosti molární tepelné kapacity v teplotním rozsahu 1,9 – 15 K funkce (40) a 15 – 460 K funkce (39) s parametry uvedenými v tabulce 23 včetně hodnot koeficientů determinace. Grafické zobrazení proložení těchto dat v celém teplotním rozsahu 1,9 – 460 K je zobrazeno na obrázku 52. Získané funkce (39) a (40) mohou být použity k výpočtu hodnot tepelné kapacity  $As_2Se_3$  v teplotním rozsahu 1,9 – 460 K. Stejně jako v případě krystalického  $As_2Se_3$  tak i zde bylo pro zpřesnění funkce využito spojení získaných experimentální dat s vybranými údaji z literatury.



Obr. 52: Experimentální a publikovaná data teplotní závislosti tepelné kapacity amorfního  $As_2Se_3$  proložená funkcemi (39) a (40) s parametry dle tabulky 23

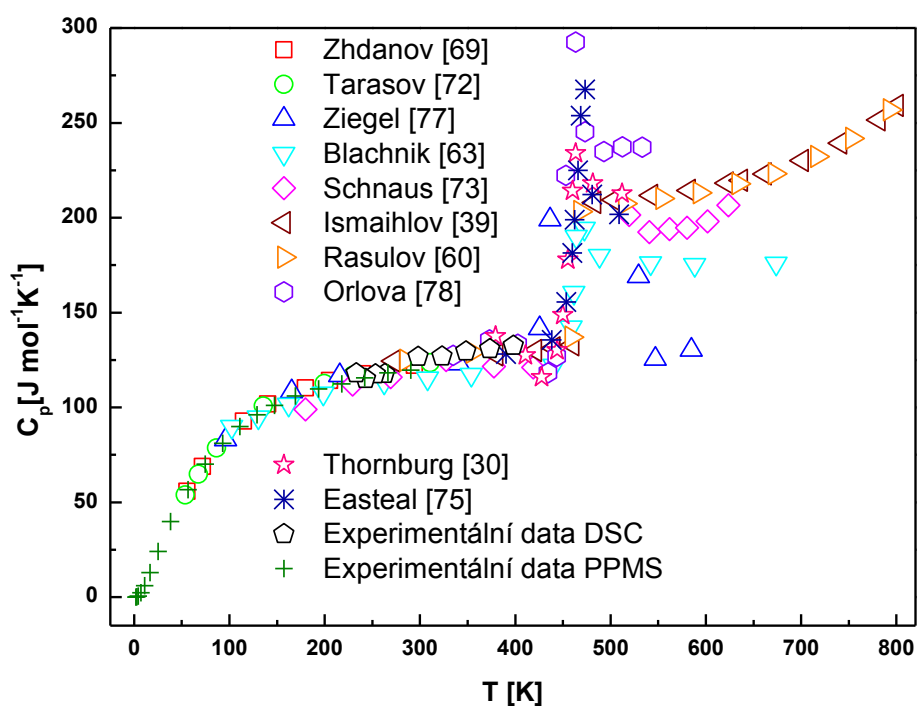
$$C_p(As_2Se_3) = A + BT^{-1} + CT^1 + DT^{-2} + ET^{-3} \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (39)$$

$$C_p(As_2Se_3) = AT^2 + BT^3 \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (40)$$

Tabulka 23: Parametry a koeficienty determinace funkcí (39) a (40) popisujících teplotní závislost tepelné kapacity amorfního  $As_2Se_3$

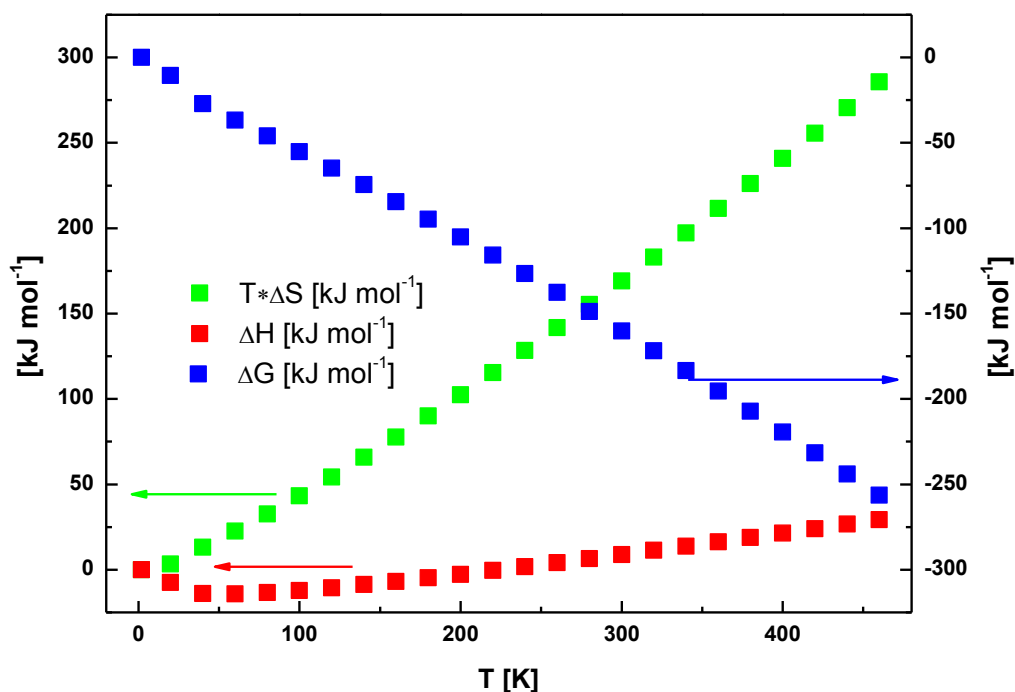
Parametr	Hodnota pro teplotní interval 15 – 460 K (funkce (39))	Hodnota pro teplotní interval 1,9 – 15 K (funkce (40))
A	$135,29 \pm 1,21$	$4,24 \cdot 10^{-2} \pm 1,71 \cdot 10^{-3}$
B	$-6,45 \cdot 10^3 \pm 1,29 \cdot 10^2$	$5,77 \cdot 10^{-4} \pm 1,37 \cdot 10^{-5}$
C	$24,58 \cdot 10^{-3} \pm 3,07 \cdot 10^{-3}$	
D	$12,57 \cdot 10^4 \pm 4,34 \cdot 10^3$	
E	$-87,23 \cdot 10^4 \pm 4,35 \cdot 10^4$	
$R^2$	0,9974	0,99581

Na obrázku 53 jsou porovnána data tepelné kapacity experimentálně naměřená v této práci s údaji z literatury v širokém teplotním intervalu 1,9 – 823 K. Jak je z obrázku patrné, experimentální data  $C_p$  jsou v dobré shodě s daty publikovanými Orlovou a kol [78], Rasulovem [60] a při vyšších teplotách i Thornburgem a kol. [30] a Easteal a kol. [75]. Jsou jen mírně vyšší, než ve své práci uvádí Blachnik a kol. [76], Ziegel a kol [77] a Schnaus a kol. [73]. Při teplotách nižších než 300 K jsou ve velmi dobré shodě s daty Tarasova a kol. [72] a Zhdanov a kol. [69], kteří měřili na stejném typu adiabatického kalorimetru a ve svých pracích uvádějí relativní chybu stanovení pouhých 0,3%. Vzhledem k dobré shodě experimentálních dat s hodnotami naměřenými těmito autory lze považovat data získaná v rámci této práce za přesná i v oblasti nízkých teplot.



Obr. 53 Experimentální a publikované teplotní závislosti tepelné kapacity amorfního  $As_2Se_3$

Funkce (39) a (40) s parametry uvedenými v tabulce 23 posloužily k určení teplotních závislostí změny entalpie, entropie a Gibbsovy energie amorfního  $As_2Se_3$ . Získané hodnoty těchto veličin jsou uvedeny v tabulce P-13 pro teplotní rozmezí 1,9 – 460 K, graficky jsou znázorněny na obrázku 54.



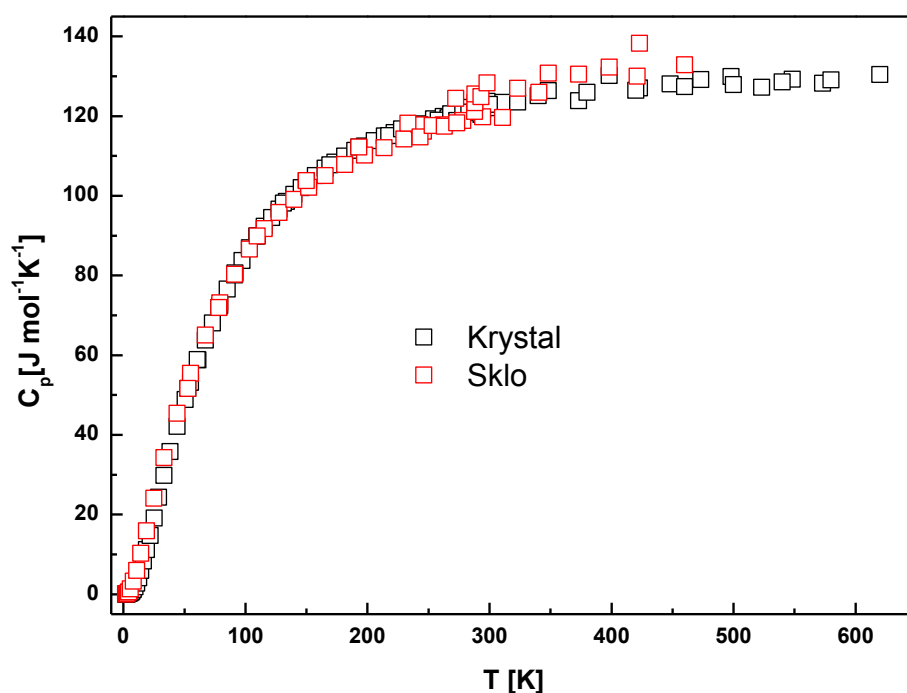
Obr. 54: Teplotní závislosti entalpie, entropie a Gibbsovy energie amorfního  $As_2Se_3$

Rozdíl mezi strukturou skla a krystalu je patrný z obrázku 13 (viz kapitola 2.4.1). Vysvětlení rozdílu v tepelné kapacitě skla a krystalu  $As_2Se_3$  je možné najít v mnoha publikacích [39,60,72,77]. Autoři se shodují na tom, že téměř shodná tepelná kapacita skla a krystalu je způsobena zachováním struktury kovalentních vazeb látky. To by vedlo k tomu, že tepelná kapacita není ovlivněna uspořádaností samotného systému, pokud nedochází ke změně kovalentních vazeb [60]. K hlavní změně dochází až v blízkosti teploty skelné transformace, kde dochází ke skokové změně tepelné kapacity skla oproti krystalu a to má za následek i zvýšení entalpie a entropie látky [60,72]. Někteří autoři [39] vysvětlují tuto skokovou změnu tepelné kapacity tím, že při teplotě  $T_g$  dochází ke změně struktury při fázovém přechodu (z pevné fáze na kapalnou), kdy se spotřebovává energie a to způsobuje růst tepelné kapacity. Další možností vysvětlení je, že ve středním intervalu teploty  $T_g$  dochází k procesu, při kterém rychlost molekulárního tepelného pohybu neodpovídá změně teploty, při kterém se detekuje tzv. relaxační charakter změny tepelné kapacity.

Na obrázku 55 je srovnání experimentálních dat tepelné kapacity krystalického (v rozmezí teplot 1,9 – 640 K) a amorfního (v rozmezí teplot 1,9 – 460 K)  $As_2Se_3$  (zobrazen každý pátý experimentální bod). Z obrázku je patrné, že v rozmezí teplot 1 – 340 K se tepelná

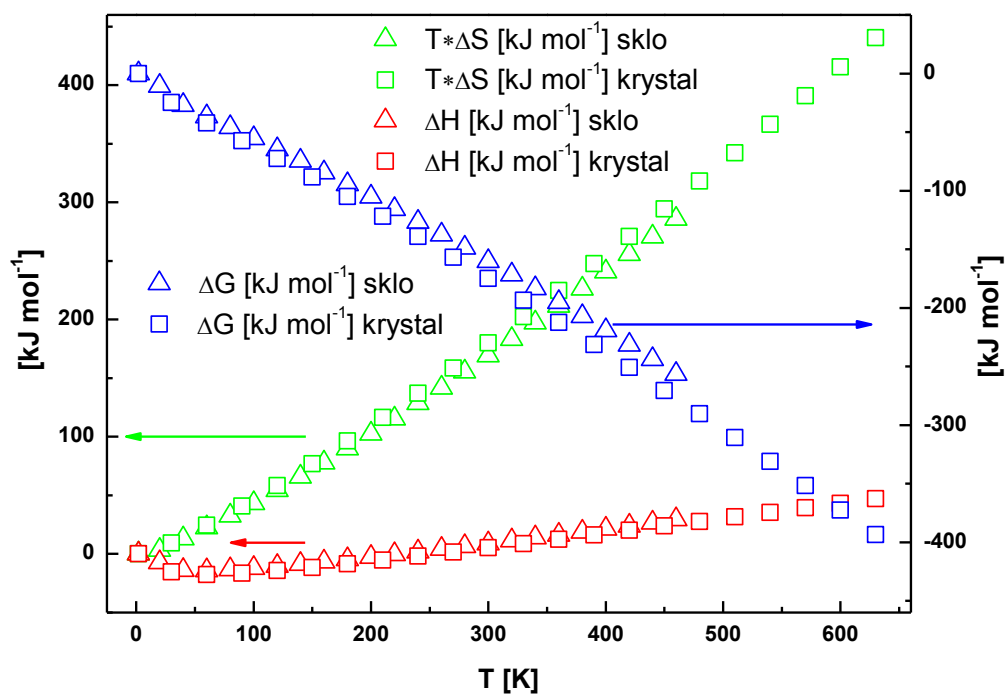
kapacita těchto dvou struktur téměř neliší (i když je patrné, že při teplotách 2 - 40 K dosahuje vyšších hodnot tepelné kapacity amorfni fáze a následně okolo teploty 40 K dochází k téměř identickým hodnotám a opět k odchýlení dochází nad teplotou 125 K, kde má vyšší hodnoty tepelné kapacity krystalická fáze. Tento trend se opět změní v okolí teploty 298 K, kde dochází k navýšení hodnot tepelné kapacity amorfni fáze oproti krystalické). Ke změně tepelné kapacity amorfni struktury dochází při teplotách nad 340 K, a čím více se blíží k teplotě skelné transformace ( $T_g = 465$  K [39]) dochází i k růstu tepelné kapacity a ke zvyšování rozdílu mezi tepelnou kapacitou amorfniho a krystalického vzorku. Stejný přístup a experimentální pozorování rozdílnosti tepelné kapacity amorfniho a krystalického vzorku v okolí teploty 300 K pozoroval i Ziegel a kol. [77]. Ve své práci uvádí při teplotě 423 K až 40% nárůst tepelné kapacity skla oproti krystalu.

Toto srovnání je možné provést i na termodynamických funkcích, které byly vypočtené za pomoci rovnic (38 a 39). Tyto závislosti je možné vidět na obrázku 56.



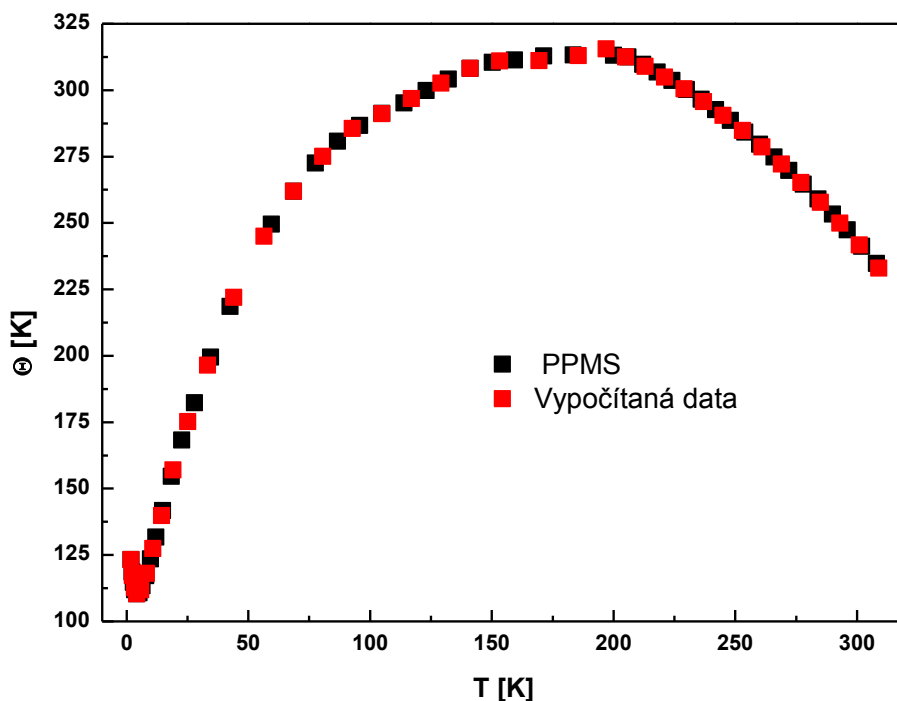
Obr. 55: Teplotní závislosti tepelné kapacity amorfniho a krystalického  $As_2Se_3$





Obr. 56: Teplotní závislosti entalpie, entropie a Gibbsovy energie amorfního a krystalického  $As_2Se_3$  v širokém teplotním rozmezí

I v případě amorfního  $As_2Se_3$  byla vypočítána data Debyeovy teploty (postup popsáný v kapitole 4.3.1). Tato získaná data byla porovnána s daty získané ze softwaru využívající přístroj PPMS. Na obrázku 57 jsou uvedeny Debyeovy teploty v teplotním intervalu 1,9 - 312 K. Jak je patrné, data vypočítaná pomocí rovnice (20) jsou ve velmi dobré shodě s daty získanými z PPMS.

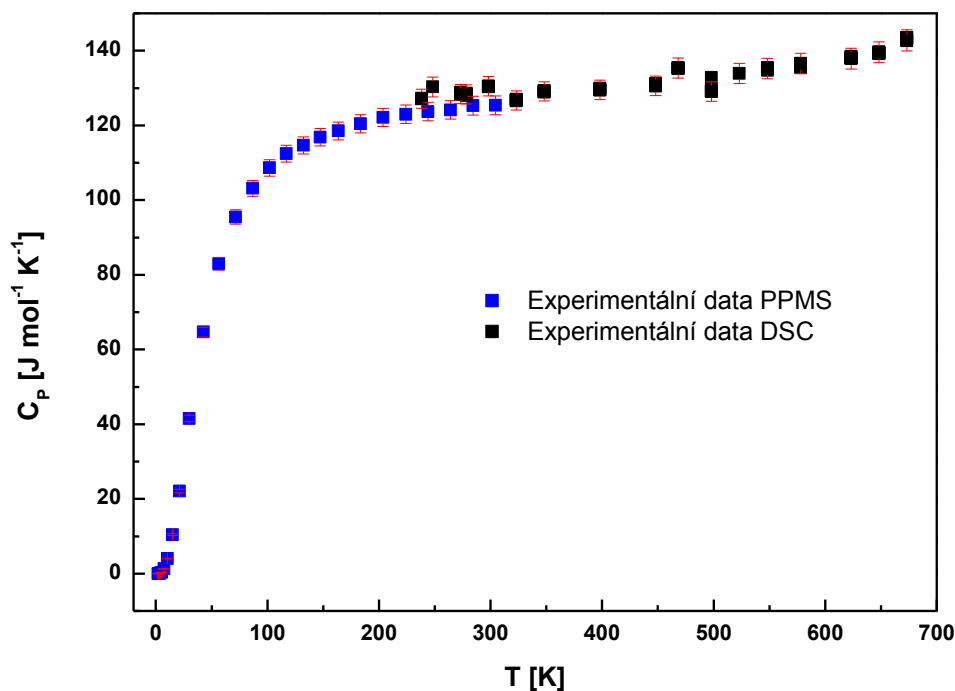


Obr. 57: Teplotní závislosti Debyeovy teploty amorfního  $As_2Se_3$  vypočtené z experimentálních dat a určené vyhodnocovacím softwarem PPMS

### 4.3.3 $Sb_2Te_3$ krystalický

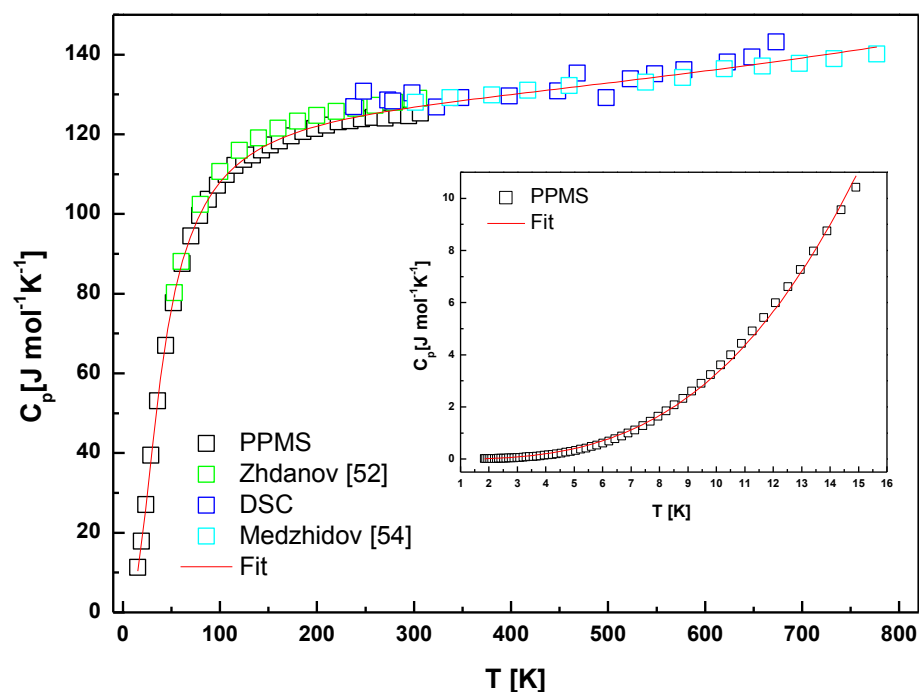
V pořadí třetí studovanou látkou patřící do skupiny základních chalcogenidových sloučenin byl  $Sb_2Te_3$  (příprava viz kapitola 3.3.1). Za použití přímé syntézy z prvků není možné připravit amorfni fázi  $Sb_2Te_3$ , z tohoto důvodu byla v této práci studována pouze krystalická forma této sloučeniny. Z rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že se jedná o hexagonální krystalickou strukturu s parametry mřížky uvedenými v tabulce P-14. Tyto parametry jsou porovnány s mřížkovými parametry nalezenými v literatuře (tabulka P-14). Z rentgenové difrakční analýzy byl získán záznam, který je zobrazen na obrázku P-15. Vzorek  $Sb_2Te_3$  byl také podroben infračervené mikroskopické analýze, snímky jsou uvedeny na obrázku P-16. Pro určení teploty tání byla provedena diferenční termická analýza na analyzátoru DTA03 s výslednou hodnotou  $T_t = 883,9$  K ( $610,75$  °C). Na obrázku P-17 je zobrazen získaný termogram s naznačením vyhodnocení teploty tání. Získaná hodnota je nižší než teploty tání nalezené v literatuře:  $T_t = 894,15$  K ( $621$  °C) Howlett a kol. [51] a Madelung [125] a  $T_t = 892$  K Mills [40]. To je možné zdůvodnit použitím jiného měřicího přístroje, odlišnými způsoby kalibrace, případně i různými rychlostmi ohřevu.

Následně byla měřena tepelná kapacita krystalického  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  za využití DSC Pyris 1 v teplotním rozmezí 238,15 – 673,15 K pomocí modifikované krokové metody a na PPMS za využití relaxační metody v teplotním rozmezí 1,9 – 312 K. Tato data jsou souhrnně uvedena na Obr. 58, chybové úsečky zde představují 2% z naměřených hodnot.



Obr. 58: Teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  stanovené modifikovanou krokovou a relaxační metodou

Experimentální data získaná v této práci jsou uvedena v tabulce P-18. Tato data byla společně s daty z literatury (Zhdanov [52] a Medzhidov [54]) proložena polynomickou funkcí (41) v rozmezí teplot 15 – 777 K a kubickou funkcí (42) v rozmezí teplot 1,9 – 15 K (viz Obr. 59). Parametry těchto funkcí jsou uvedeny v tabulce 24 včetně hodnot koeficientů determinace. Tyto funkce mohou být použity k výpočtu tepelných kapacit v celém teplotním rozmezí 1,9 – 777 K. Data autorů Zhdanova [52] a Medzhidova [54] byla vybrána z důvodu nízké chyby měření, ve spojení s daty stanovenými v rámci této práce tak byla získána velmi přesná funkce teplotní závislosti tepelné kapacity v širokém teplotním intervalu.



Obr. 59: Experimentální a publikovaná data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Te_3$  proložena funkcemi (41) a (42) s parametry dle tabulky 24

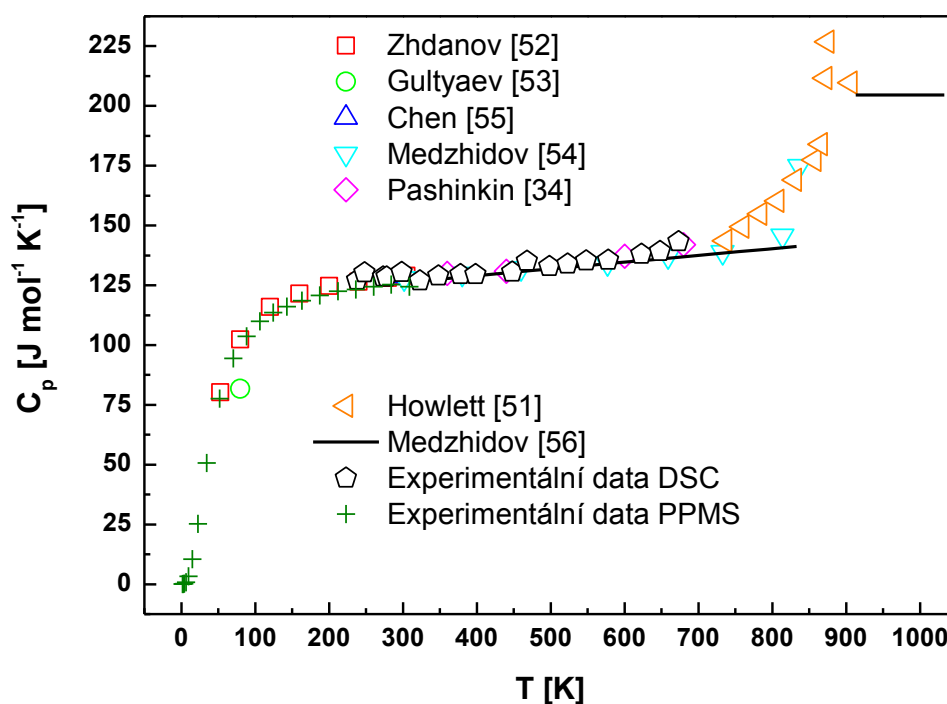
$$C_p(Sb_2Te_3) = A + BT^{-1} + CT^{-2} + DT^2 + ET^{-3} + FT^{-4} \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (41)$$

$$C_p(Sb_2Te_3) = AT^3 \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (42)$$

Tabulka 24: Parametry a koeficienty determinace funkcí (41) a (42) popisujících teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Te_3$

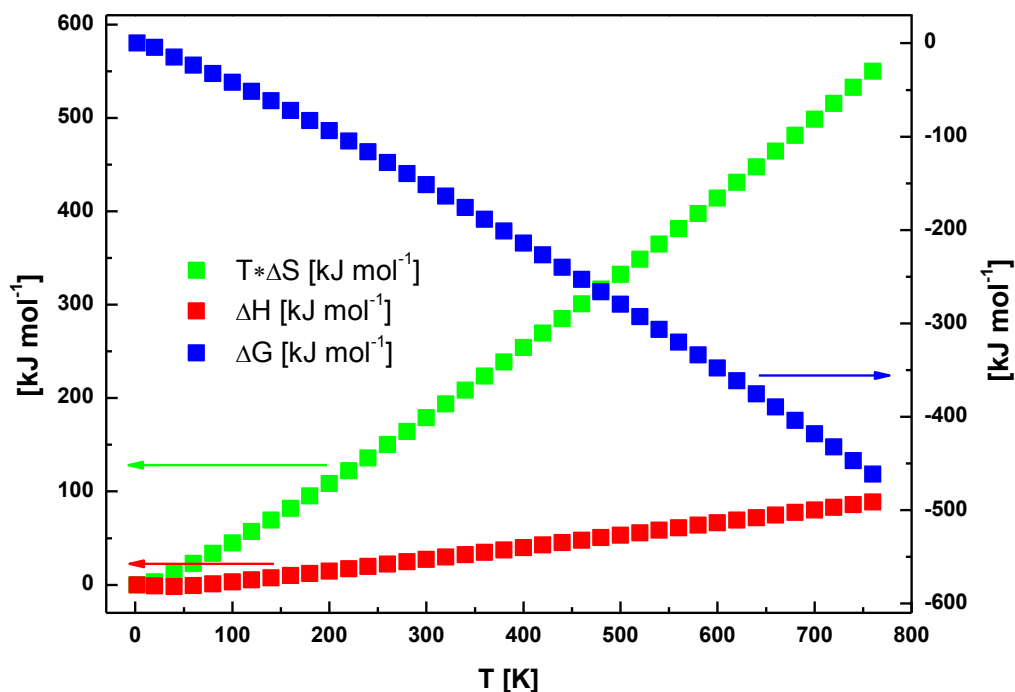
Parametr	Hodnota pro teplotní interval 15 – 777 K (funkce (41))	Hodnota pro teplotní interval 1,9 – 15 K (funkce (42))
A	$130,37 \pm 0,56$	$3,28 \cdot 10^{-3} \pm 1,49 \cdot 10^{-5}$
B	$-1,27 \cdot 10^3 \pm 1,34 \cdot 10^2$	
C	$-13,25 \cdot 10^4 \pm 9,17 \cdot 10^3$	
D	$2,22 \cdot 10^{-5} \pm 1,46 \cdot 10^{-6}$	
E	$3,54 \cdot 10^6 \pm 2,28 \cdot 10^5$	
F	$-2,52 \cdot 10^7 \pm 1,83 \cdot 10^6$	
$R^2$	0,99808	0,99823

Na obrázku 60 je znázorněno porovnání tepelných kapacit naměřených v této práci a dat publikovaných v širokém teplotním intervalu 1 – 1033 K [34,51-56]. Z obrázku je patrné, že experimentální data stanovená v této práci jsou v dobré shodě s daty uvedenými Pashinkinem a kol [34], Medzhidovem a kol. [54] a při teplotách pod 300 K jsou v souladu s daty Zhdanova [52], který ve své práci uvádí velmi vysokou hodnotu správnosti měření ( $\pm 0,3\%$ ).



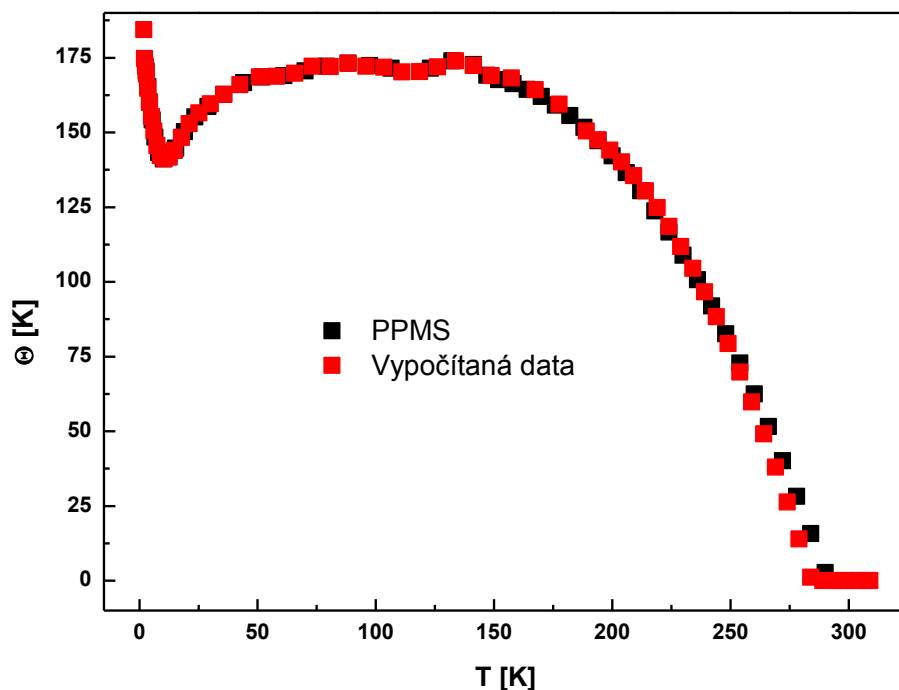
Obr. 60: Experimentální a publikované teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Te_3$

Získané teplotní funkce (41) a (42) s parametry uvedenými v tabulce 24 byly použity k určení teplotních závislostí termodynamických veličin v intervalu od 1,9 do 777 K. Tyto závislosti jsou znázorněny na obrázku 61, konkrétní data jsou uvedena v tabulce P-19.



Obr. 61: Teplotní závislosti entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $Sb_2Te_3$

Stejným postupem jako v přechozích případech byly získány hodnoty Debyeovy teploty v teplotním intervalu 1,9 – 312 K (viz Obr. 62). Jak je z obrázku patrné, data vypočítaná zjednodušeným postupem (viz kap. 4.3.1) za využití rovnice (20) jsou téměř shodná, až v okolí 250 K dochází k mírnému odchýlení vypočítaných dat Debyeovy teploty od dat získanými pomocí přístroje PPMS a jeho vyhodnocovacího software. Odchýlení je pravděpodobně důsledkem zjednodušení výpočtového postupu.



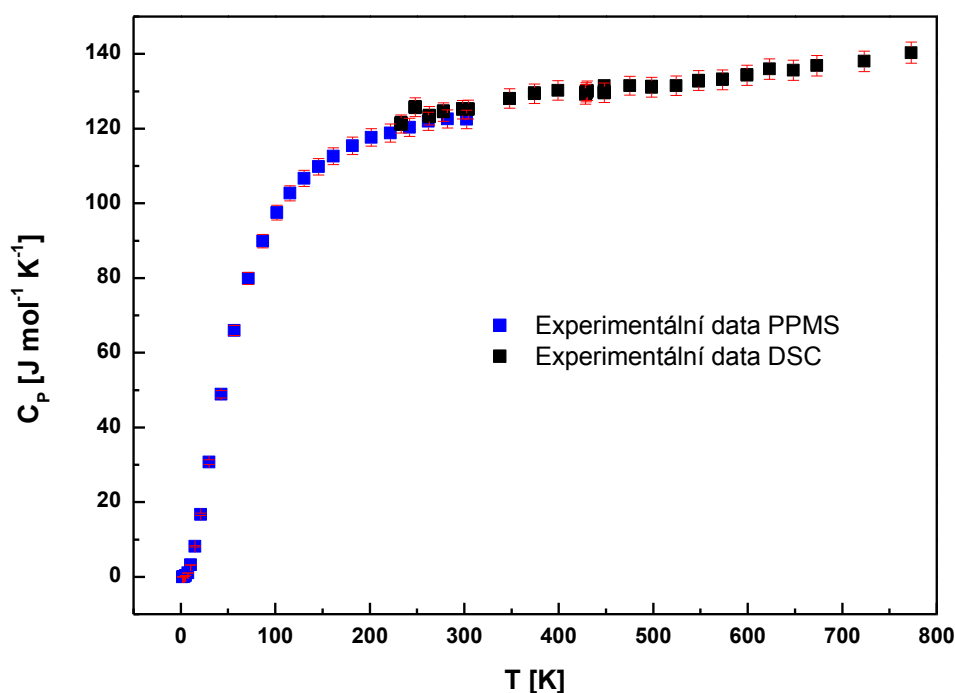
Obr. 62: Teplotní závislosti Debyeovy teploty krystalického  $Sb_2Te_3$  vypočtené z experimentálních dat a určené vyhodnocovacím softwarem PPMS

#### 4.3.4 $Sb_2Se_3$ krystalický

Předposlední měřenou látkou patřící do skupiny binárních chalcogenidových sloučenin byl  $Sb_2Se_3$ , který byl syntetizován postupem uvedeným v kapitole 3.3.1. Ten neumožňoval připravit  $Sb_2Se_3$  v amorfni fázi, a proto se následující text týká výhradně krystalické formy  $Sb_2Se_3$ . Z rentgenové difrakční analýzy bylo potvrzeno, že se jedná o ortorombickou krystalickou strukturu s parametry mřížky uvedenými v tabulce P-20. Získané parametry jsou shodné s parametry nalezenými v literatuře (tabulka P-20). Difraktogram analyzovaného vzorku je zobrazen na obrázku P-21. Dále byl vzorek podroben infračervené mikroskopické analýze, snímky jsou uvedeny na obrázku P-22. Je na nich patrná vrstevnatá krystalická struktura této sloučeniny. Určení teploty tání vzorku bylo provedeno pomocí analyzátoru DTA03 s výslednou hodnotou  $T_t = 881,5$  K ( $608,35$  °C). Tento DTA záznam je zobrazen na obrázku P-23 s naznačením způsobu vyhodnocení teploty tání krystalického  $Sb_2Se_3$ . Stanovená teplota tání je o něco nižší než hodnoty uváděné Madelungem [125] ( $T_t = 885,15$  K ( $612$  °C)) a Millsem [40] či Glatzem a kol. [61] ( $T_t = 888,15$  K ( $615$  °C)). Rozdíly

v hodnotách teploty tání je možné přisuzovat použití různých rychlostí ohřevu vzorku, použitím odlišných typů zařízení a také postupů kalibrace daného přístroje.

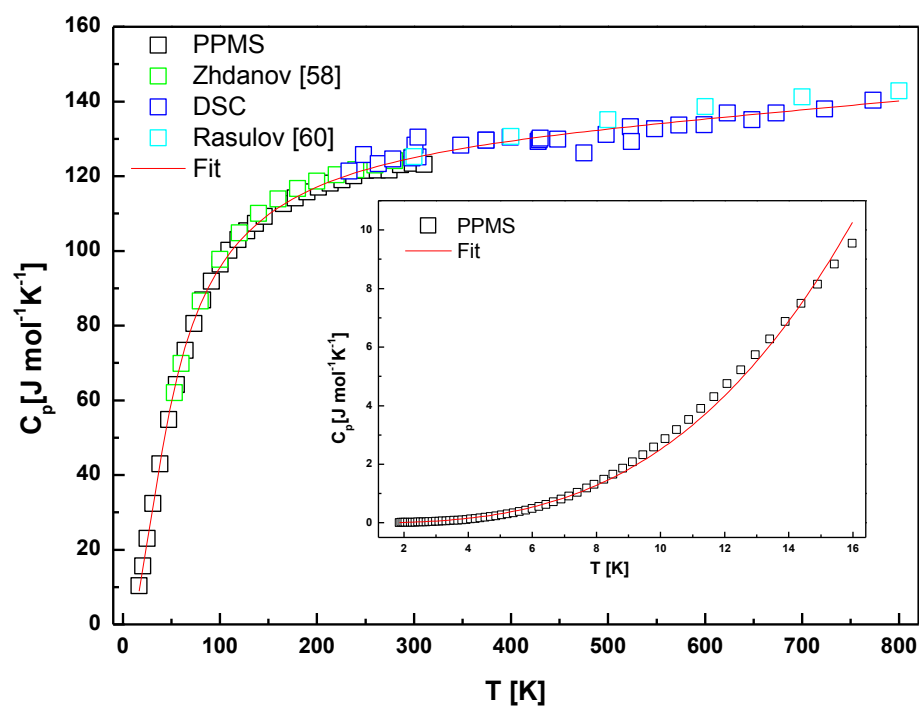
Hodnoty tepelné kapacity  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  stanovené na DSC Pyris 1 a pomocí PPMS pro teplotní rozmezí 1,9 – 773,15 K jsou uvedeny na Obr. 63, chybové úsečky zde znázorňují 2% z naměřených hodnot.



Obr. 63: Teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  stanovené modifikovanou krokovou a relaxační metodou

Experimentální data získaná z DSC a PPMS jsou uvedena v tabulce P-24 v celém teplotním intervalu 1,9 – 773,15 K. Pro získání matematického vztahu vyjadřujícího závislost tepelné kapacity na teplotě byla použita data z DSC a PPMS, která byla doplněna vybranými daty z literatury (Zhdanov [58] a Rasulov [60] v teplotním rozmezí 53 – 300 K, resp. 300 – 800 K). Nejlepšího proložení bylo dosaženo použitím funkcí (43) a (44) pro teplotní intervaly 1,9 – 15 a 15 – 800 K. Konstanty těchto funkcí jsou uvedeny v tabulce 25, fitovaná experimentální a literární data a vypočítané křivky proložení jsou znázorněny na Obr. 64. Rovnice (43) a (44) umožňují dopočítat hodnoty tepelné kapacity  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  s vysokou přesností v teplotním rozsahu 1,9 – 800 K.





Obr. 64: Experimentální a publikovaná data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Se_3$  proložena funkcemi (43) a (44) s parametry dle tabulky 25

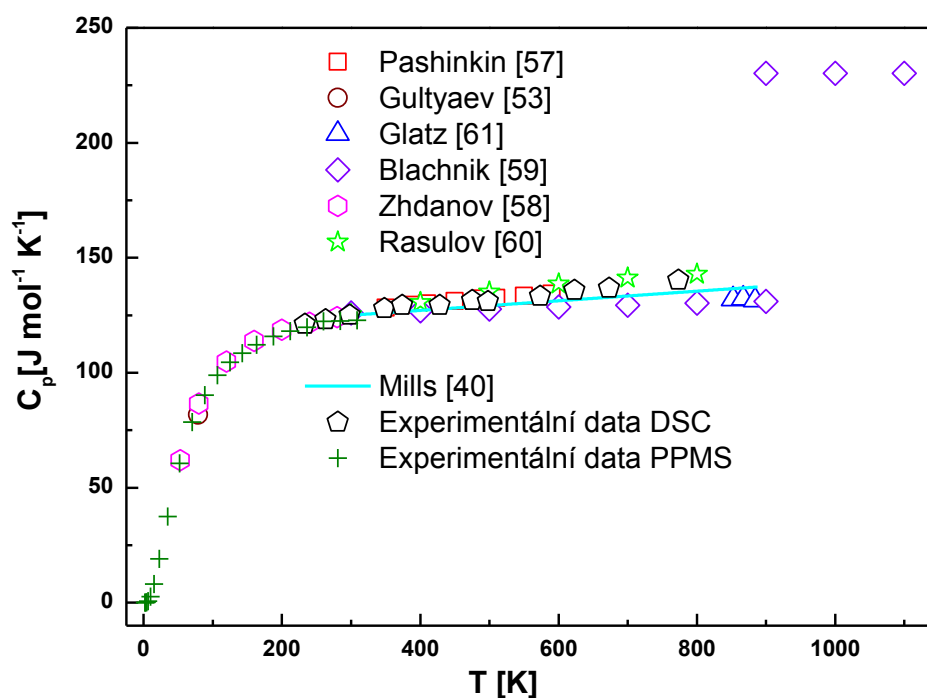
$$C_p(Sb_2Se_3) = A + BT^{-1} + CT^2 + DT^{-3} + ET^{-4} \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (43)$$

$$C_p(Sb_2Se_3) = AT^3 \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (44)$$

Tabulka 25: Parametry a koeficienty determinace funkcí (43) a (44) popisujících teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Se_3$

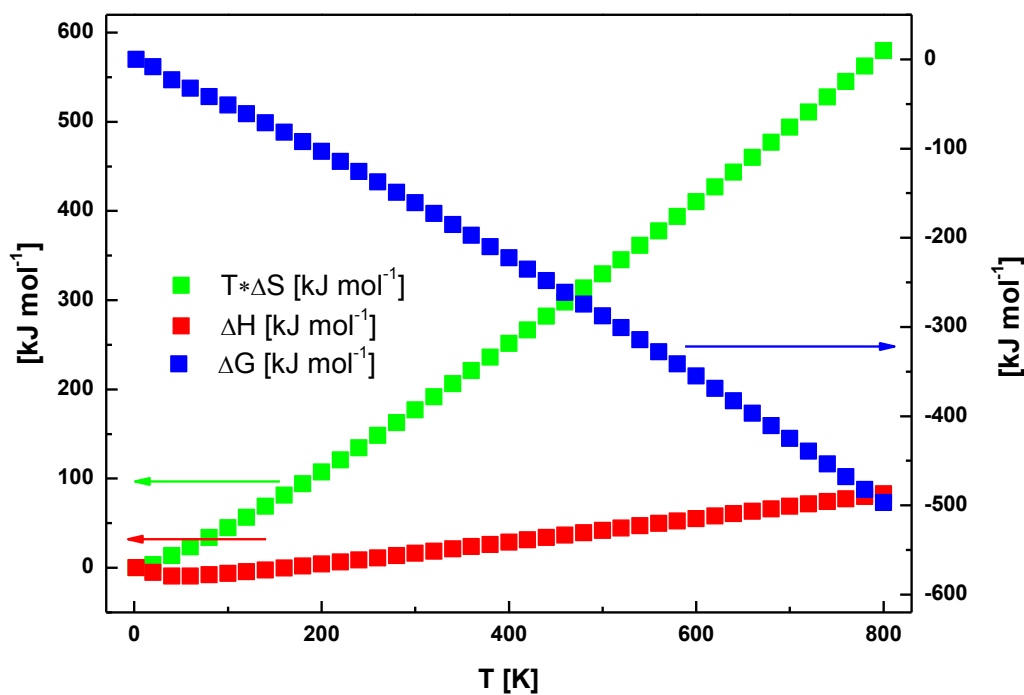
Parametr	Hodnota pro teplotní interval 15 – 800 K (funkce (43))	Hodnota pro teplotní interval 1,9 – 15 K (funkce (44))
A	$138,86 \pm 0,24$	$2,52 \cdot 10^{-3} \pm 1,74 \cdot 10^{-5}$
B	$-4,48 \cdot 10^3 \pm 29,48$	
C	$1,08 \cdot 10^{-5} \pm 1,01 \cdot 10^{-6}$	
D	$1,63 \cdot 10^6 \pm 4,15 \cdot 10^4$	
E	$-1,64 \cdot 10^7 \pm 6,21 \cdot 10^5$	
$R^2$	0,99855	0,99576

Na obrázku 65 jsou porovnány hodnoty tepelné kapacity, které byly stanoveny v rámci této práce s daty uváděnými v literatuře v teplotním intervalu 1,9 – 1100 K [40,53,57]. Jak je z obrázku patrné, naměřená data jsou ve skvělé shodě s daty uvedenými Pashinkinem a kol. [57] v celém teplotním rozsahu a při teplotách od 300 K níže jsou v dobré shodě s údaji Zhdanova [58]. Při vyšších teplotách jsou stanovené hodnoty tepelné kapacity poněkud vyšší, než ve své práci uvádí Blachnik a kol. [59], při teplotách 400 K a méně se však s nimi shodují. Data, která uvádí ve své práci Rasulov [60], jsou při teplotách nad 400 K vyšší než naměřené hodnoty, při nižších teplotách jsou v dobré shodě s daty této dizertace.



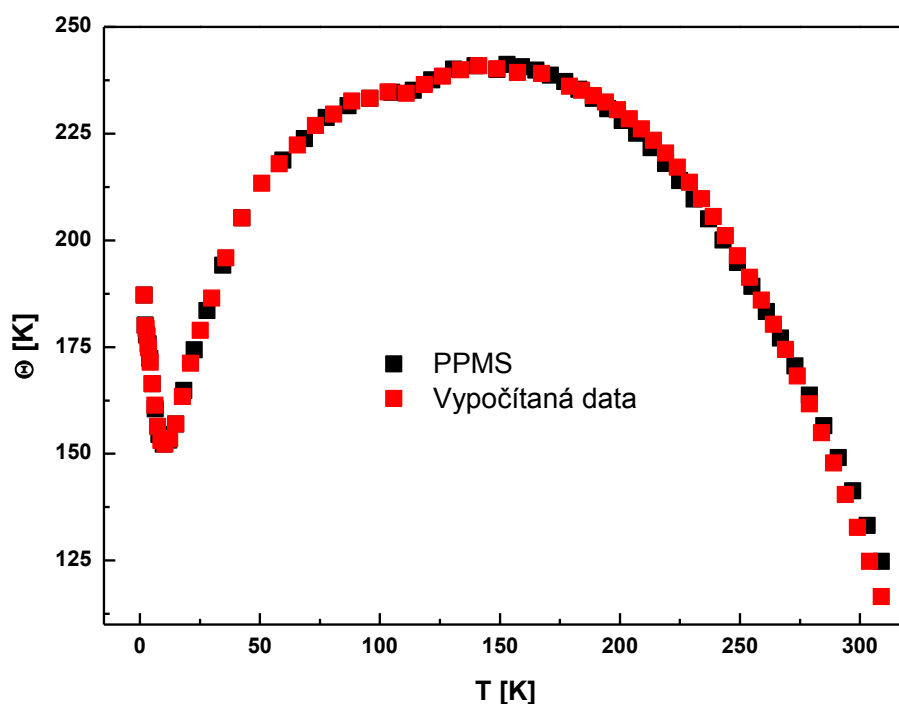
Obr. 65: Experimentální a publikované teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Se_3$

Stanovené parametry funkcí (43) a (44) byly využity k určení dalších termodynamických veličin a jejich teplotních závislostí. Vypočítané hodnoty entalpie, entropie a Gibbsovy energie pro teplotní interval 1,9 – 800 K jsou uvedeny v tabulce P-25 a graficky znázorněny na obrázku 66.



Obr. 66: Teplotní závislosti entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Za využití rovnice (20) byla z experimentálních dat tepelné kapacity vypočítána Debyeova teplota. Na obrázku 67 je zobrazena teplotní závislost vypočítaných dat Debyeovy teploty ve srovnání s hodnotami získanými pomocí PPMS v teplotním intervalu 1,9 – 312 K. Jak je z obrázku patrné, dochází v okolí 200 K k mírnému odchýlení vypočítaných dat Debyeovy teploty, které je pravděpodobně důsledkem zjednodušení výpočtového postupu.



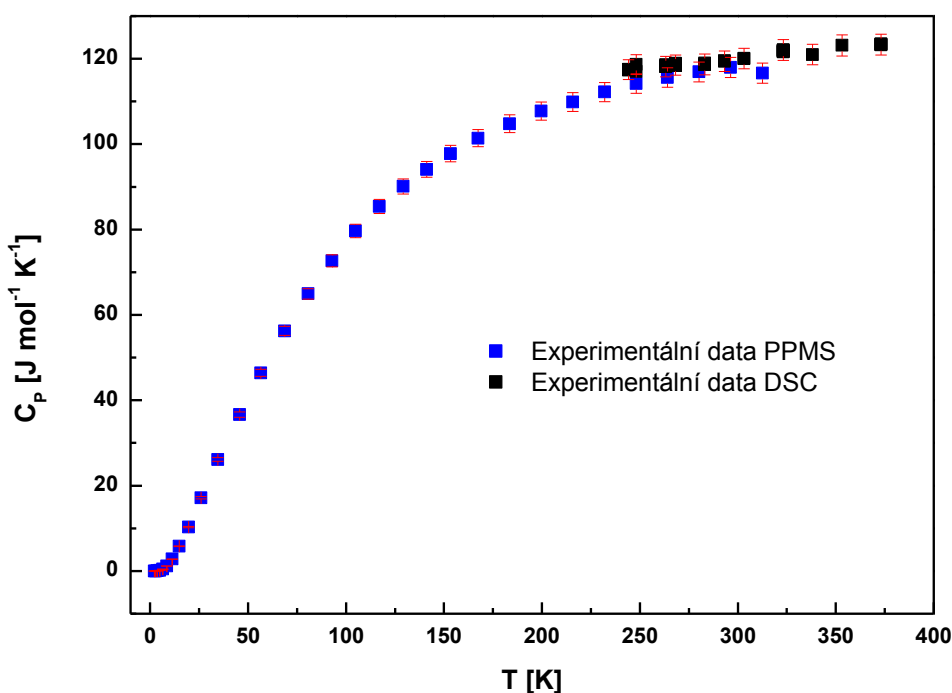
Obr. 67: Teplotní závislosti Debyeovy teploty krystalického  $Sb_2Se_3$  vypočtené z experimentálních dat a určené vyhodnocovacím softwarem PPMS

#### 4.3.5 $Sb_2S_3$ krystalický

Poslední měřenou látkou patřící do skupiny binárních chalcogenidových sloučenin byl  $Sb_2S_3$ , který byl připraven dle postupu uvedeného v kapitole 3.3.1. Použitý postup neumožňuje připravit  $Sb_2S_3$  v amorfni fázi, proto byla v této práci studována pouze krystalická forma této sloučeniny. Z rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že se jedná o ortorombickou krystalickou strukturu s parametry mřížky uvedenými v tabulce P-26, v níž jsou zároveň porovnány s parametry nalezenými v literatuře. Difrakční záznam je k nahlédnutí v příloze P-27. Dále byl vzorek charakterizován pomocí infračervené mikroskopické analýzy, snímky jsou uvedeny na obrázku P-28. Na těchto obrázcích je možné vidět strukturu chalcogenidové binární sloučeniny, která je vrstevnatá a tvořena krystalky  $Sb_2S_3$ . Teplota tání tohoto vzorku  $T_t = 826$  K ( $552,85$  °C) byla stanovena pomocí analyzátoru DTA03. Na obrázku P-29 je zobrazen záznam této analýzy s ukázkou vyhodnocení teploty tání. Získaná hodnota byla porovnána s údaji z literatury a bylo zjištěno, že je o několik stupňů vyšší než  $T_t = 823,15$  K ( $550$  °C) uváděná Madelungem [125] a  $T_t = 823$  K ( $549,75$  °C) naměřená Millsem [40] a Gurevichem a kol. [62]. Tyto nepatrné rozdíly v teplotě tání

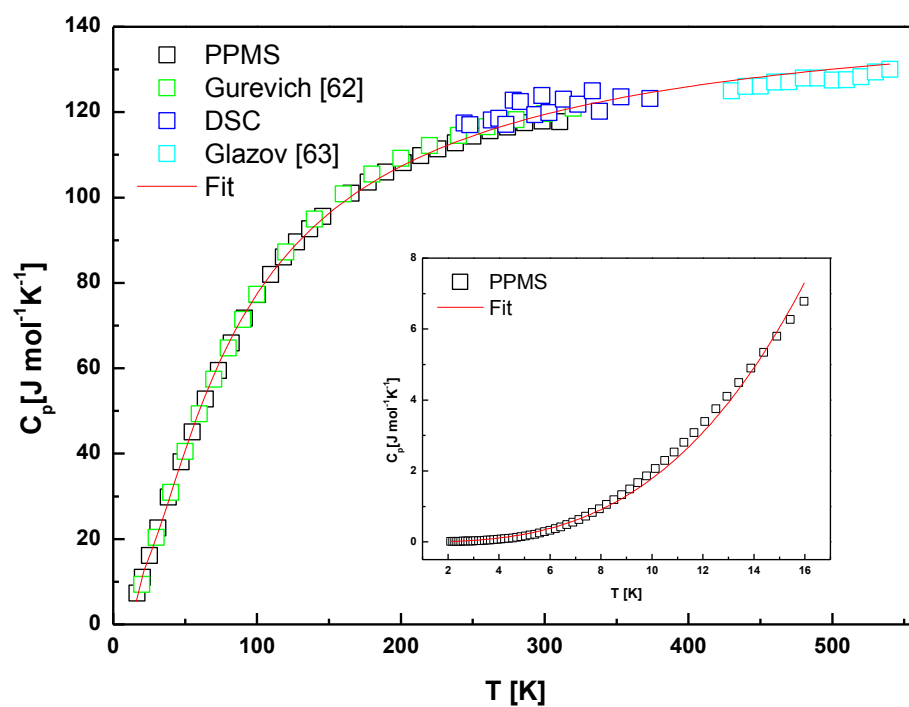
látky je možné vysvětlit použitím různých rychlostí ohřevu vzorku při měření či použitím odlišných typů přístrojů.

Teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2S_3$  stanovené modifikovanou krokovou metodou na diferenčním skenovacím kalorimetru v teplotním rozsahu 244 – 373 a pomocí relaxační metody na Quantum Design PPMS 6000 v teplotním rozmezí 1,9 – 312 K jsou uvedeny na Obr. 68, příslušné hodnoty pak v tabulce P-30. Chybové úsečky na Obr. 68 znázorňují 2% z naměřených hodnot.



Obr. 68: Teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2S_3$  stanovené modifikovanou krokovou a relaxační metodou

Hodnoty tepelné kapacity stanovené pomocí DSC a PPMS byly doplněny vybranými daty z literatury [62] a [63] a v teplotním intervalu 1,9 – 540 K byly proloženy polynomickou funkcí (45) pro teplotní interval 15 – 540 K a kubickou funkcí (46) v teplotním intervalu 1,9 – 15 K. Parametry těchto funkcí jsou uvedeny v tabulce 26, jejich průběh je graficky zachycen na obrázku 69.



Obr. 69: Experimentální a publikovaná data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2S_3$  proložená funkcemi (45) a (46) s parametry dle tabulky 26

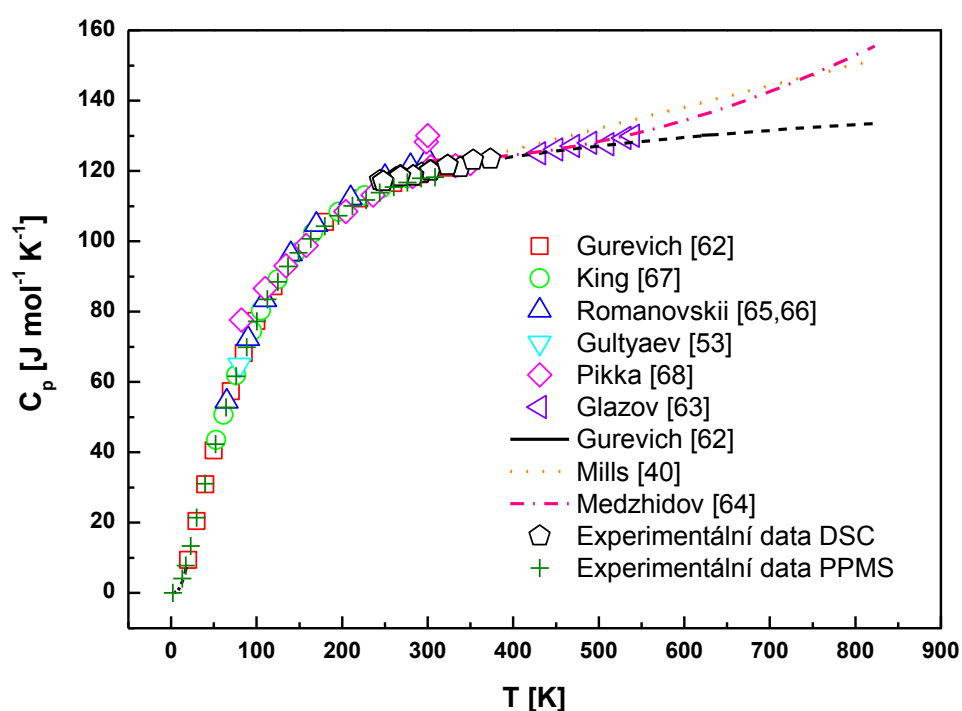
$$C_p(Sb_2S_3) = A + BT^{-1} + CT^{-2} + DT^{-3} + ET^{-4} \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (45)$$

$$C_p(Sb_2S_3) = AT^3 \quad [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (46)$$

Tabulka 26: Parametry a koeficienty determinace funkcí (45) a (46) popisujících teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2S_3$

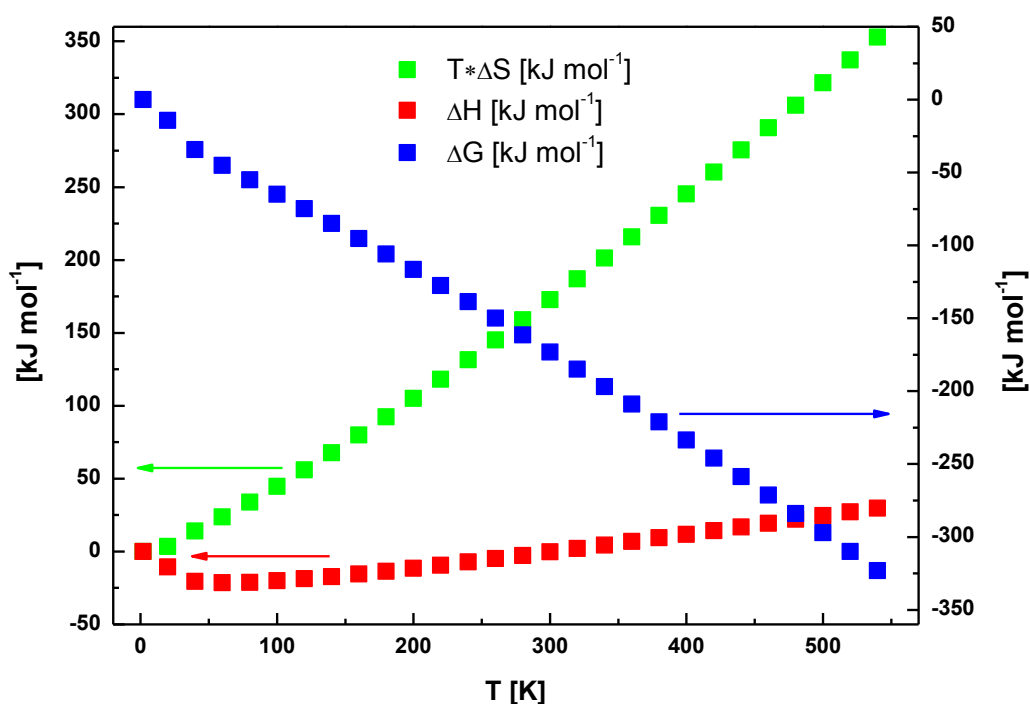
Parametr	Hodnota pro teplotní interval 15 – 540 K (funkce (45))	Hodnota pro teplotní interval 1,9 – 15 K (funkce (46))
A	$147,57 \pm 0,32$	$1,79 \cdot 10^{-3} \pm 1,39 \cdot 10^{-5}$
B	$-9,25 \cdot 10^3 \pm 90,83$	
C	$2,54 \cdot 10^5 \pm 6,88 \cdot 10^3$	
D	$-3,25 \cdot 10^6 \pm 1,84 \cdot 10^5$	
E	$1,55 \cdot 10^7 \pm 1,57 \cdot 10^6$	
$R^2$	0,9989	0,9948

Na obrázku 70 jsou porovnána data tepelné kapacity krystalického  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  naměřená v této práci s hodnotami publikovanými v teplotním intervalu 1 – 823 K. Experimentální data jsou v dobré shodě s hodnotami uváděnými Gurevichem a kol. [62], Romanovskii a kol. [65, 66] a Pikkou a kol. [68] (s výjimkou dat souvisejících s fázovou změnou, kterou také popisují ve své práci). Také je patrné, že naměřená data jsou v dobré shodě s tepelnými kapacitami, které vypočítal Medzhidov [64].



Obr. 70: Experimentální a publikované tepelné kapacity krystalického  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

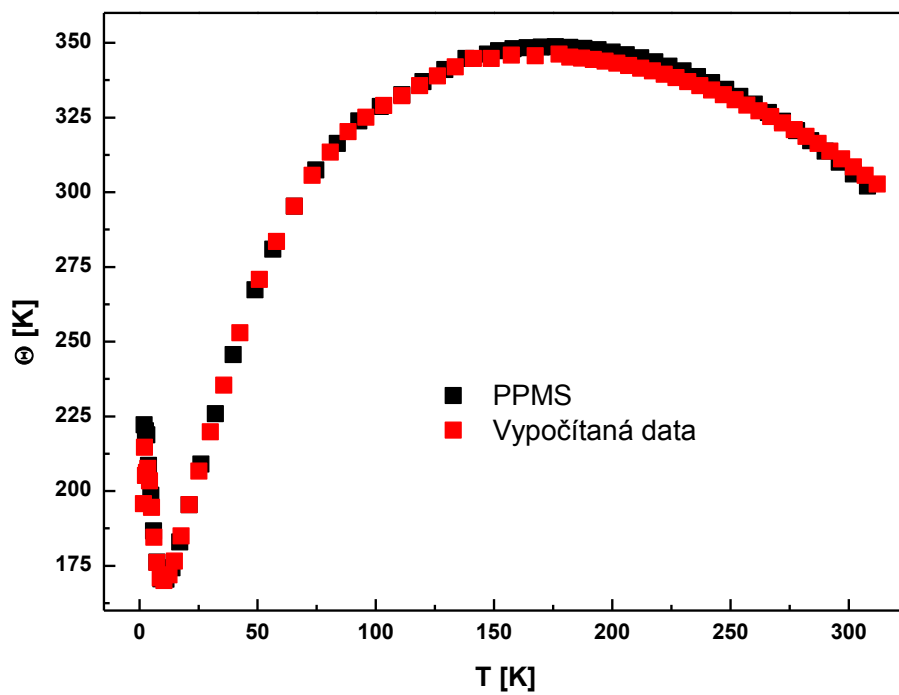
Získané funkce  $C_p(\text{Sb}_2\text{S}_3) = f(T)$  posloužily k výpočtu hodnot změny entalpie, entropie a Gibbsovy energie  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  v teplotním rozmezí 1,9 – 540 K (viz tabulka P-31), graficky jsou tyto teplotní závislosti znázorněny na obrázku 71.



Obr. 71: Teplotní závislosti entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Získané hodnoty tepelné kapacity byly dále použity pro výpočet Debyeovy teploty. Za využití rovnice (20) a analytického softwaru Anaconda Python 3.5 (viz kapitola 3.1.6) byly zjištěny hodnoty Debyeovy teploty v teplotním intervalu 1,9 – 312 K. Tato data byla porovnána s údaji získanými přístrojem PPMS při měření tepelných kapacit. Na obrázku 72 je vynesena teplotní závislost Debyeovy teploty vypočítané v této práci a Debyeovy teploty určené pomocí PPMS. Jak je z obrázku patrné, dochází v okolí 145 K k mírnému odchýlení vypočítaných dat Debyeovy teploty, které je pravděpodobně důsledkem zjednodušení výpočtového postupu, od teploty 260 K jsou obě závislosti opět v dobré shodě.





Obr. 72: Teplotní závislosti Debyeovy teploty krystalického  $Sb_2S_3$  vypočtené z experimentálních dat a určené vyhodnocovacím softwarem PPMS

## 5 ZÁVĚR

Dizertační práce je věnována studiu molární tepelné kapacity  $C_p$  sloučenin základních chalkogenů (S, Se, Te) s prvky IV a V skupiny periodického systému. Tepelná kapacita je jednou z nejdůležitějších fyzikálně chemických veličin a její znalost umožňuje dále vypočítat důležité termodynamické vlastnosti, mezi které se řadí změny entalpie, entropie a Gibbsovy energie. Z hodnot tepelné kapacity je rovněž možné určit Debyeovu teplotu.

Před započítím vlastních experimentů bylo nutné získat veškeré dostupné informace zabývající se tímto tématem. Výsledkem literární rešerše bylo zjištění, že mnohé nalezené údaje jsou velmi zastaralé (např. z let 1937, 1959, 1960 aj.), u dalších zdrojů autoři často neuvádějí nezbytné informace o použitých postupech či přístrojích, anebo uvádějí značnou chybu získaných výsledků a jejich vysokou nepřesnost, což je v současné době pro vědeckou práci neakceptovatelné. Tyto skutečnosti vedly k tomu, že publikovaná data tepelných kapacit a dalších termodynamických funkcí vybraných chalkogenidových sloučenin bylo nutné v rámci dizertační práce ověřit, zpřesnit, či doplnit a rozšířit teplotní intervaly, ve kterých lze jejich hodnoty nalézt v tabelované podobě či dopočítat pomocí vhodných funkčních závislostí.

Tepelná kapacita vybraných binárních chalkogenidů byla studována na dvou odlišných kalorimetrech. Prvním z nich byl diferenční skenovací kalorimetr DSC Pyris 1 od firmy Perkin-Elmer, který se řadí mezi kompenzační kalorimetry a umožňuje provádět měření v rozmezí teplot 228,15 – 853,15 K. Druhým použitým zařízením patřícím do skupiny tepelně pulzních kalorimetrů byl Quantum Design PPMS 6000, který umožňuje měření v teplotním intervalu 1,9 – 312 K.

Před měřením vlastní tepelné kapacity vybraných chalkogenů a jejich binárních sloučenin na těchto přístrojích bylo provedeno ověření správnosti výsledků měření s cílem zjistit, zda dosažená relativní chyba vyhovuje požadavku nepřekročit 2%. V případě DSC byly testovány dvě základní metody stanovení tepelné kapacity využívající standardní látky o deklarovaných hodnotách tepelné kapacity, kterými byly safír, molybden, měď a zlato. Ze získaných výsledků vyplynulo, že ani kroková, ani kontinuální metoda neposkytují výsledky s dostatečnou přesností. Z tohoto důvodu bylo nutné nalézt takový postup měření a způsob vyhodnocení experimentálních dat, který by poskytl hodnoty tepelné kapacity s požadovanou přesností a spolehlivostí. Proto byla navržena a optimalizována nová metoda měření tepelné kapacity nazvaná modifikovaná kroková metoda, která využívá některé prvky klasické

krokové metody, především způsob vyhodnocení tepelné kapacity (viz kap. 3.3.2.2), a která požadavek snížení relativní chyby měření pod 2% splnila. Modifikovaná metoda vychází z lineárního ohřevu vzorku v krátkých teplotních intervalech, avšak širších nežli klasická kroková metoda a hodnota tepelné kapacity je vždy střední hodnotou platnou pro tento interval. Výsledky získané pomocí nové metody v porovnání s klasickou krokovou metodou jsou uvedeny v tabulce 21, kde jsou patrné rozdíly v přesnosti a chybě měření tepelných kapacit těmito metodami. Kontinuální metoda v této tabulce zahrnuta není, jelikož dosahovala výrazně horších výsledků nežli tyto dvě metody krokové.

Druhým použitým zařízením pro měření tepelných kapacit byl systém PPMS 6000, u kterého byla použita relaxační metoda měření (viz kap. 3.3.3). Tento postup poskytuje velmi dobré výsledky při využití standardních materiálů [116,126] s chybou do 2%. Po ověření vyhovující správnosti stanovení tepelných kapacit byla obě zařízení použita pro měření tepelných kapacit vybraných chalkogenidových materiálů v širokém teplotním rozsahu. Při použití PPMS 6000 byly všechny látky proměřeny v teplotním intervalu 1,9 – 312 K. U kalorimetru DSC byly teplotní intervaly pro každou látku různé, a to z důvodu lišících se teplot tání, různých fázových stavů (krystal-sklo), stability jednotlivých prvků ve sloučeninách, fázových přechodů aj. V případě krystalického  $As_2Se_3$  byl použit teplotní interval od 228,15 – 573,15 K, amorfni  $As_2Se_3$  byl měřen v rozsahu 233,15 – 423,15 K, ostatní chalkogenidy byly studovány pouze v krystalické podobě,  $Sb_2Te_3$  v intervalu 238,15 – 673,15 K,  $Sb_2Se_3$  v rozsahu 233,15 – 773,15 K a  $Sb_2S_3$  v teplotním rozmezí 244,15 – 373,15 K. Získané tepelné kapacity byly doplněny publikovanými daty, u nichž autoři udávají nízkou chybu měření, a poté byly proloženy polynomickými funkcemi popisujícími teplotní závislost tepelné kapacity. Následně byly tyto funkce použity pro výpočet dalších důležitých termodynamických veličin, jako jsou změny entalpie, entropie a Gibbsovy energie (viz Obr. 53, 58, 64, 68 a 71 a tabulky P-9, P-13, P-19, P-25 a P-31). Tepelné kapacity v rozmezí 1,9 – 312 K byly dále využity pro výpočet Debyeovy teploty. Tento výpočet byl proveden za využití softwaru Anaconda Python 3.5 od firmy Continuum Analytics a vztahů (19-21). Výpočty vycházejí ze zjednodušení, které zanedbává rozdíl mezi hodnotami specifické tepelné kapacity při konstantním tlaku a objemu, tedy že  $c_v \approx c_p$ . Takto určené Debyeovy teploty byly následně porovnány s daty, která byla získána pomocí speciálního softwaru [27], kterým disponuje přístroj Quantum Design PPMS 6000. Porovnání teplotních závislostí Debyeovy teploty stanovených oběma způsoby je v grafické podobě znázorněno na obrázcích 50, 57, 62, 67 a 72. Oba postupy poskytují prakticky shodné výsledky u obou forem  $As_2Se_3$  a

u  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . V případě  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  dochází v určitém teplotním intervalu k zanedbatelným odchylkám, které lze přisoudit chybě výpočtu způsobené jeho zjednodušením.

Nejvýznamnějším výstupem této práce je nová metoda pro měření tepelné kapacity na přístroji DSC. Tato modifikovaná kroková metoda poskytuje, na rozdíl od kontinuální a klasické krokové metody, výsledky s relativní chybou menší nežli 2% (viz kap. 3.3.2.1 a 3.3.2.2). Relaxační metodou na přístroji PPMS 6000 byla získána data tepelné kapacity vybraných binárních chalkogenidových sloučenin v širokých teplotních intervalech od 1,9 K výše a s relativní chybou měření do 2%, čehož lze využít k charakterizaci těchto látek. Nalezené funkční závislosti  $C_p = f(T)$  pak umožily výpočet dalších základních fyzikálních veličin.

## 6 LITERATURA

- [1] Moore W. J., Fyzikální chemie, SNTL 1979, Praha.
- [2] Tockstein A., Fyzikální chemie 1, Univerzita Pardubice 1982, Pardubice.
- [3] Dvořák J., Boháčková V., Fyzikální chemie II., Academia 1960, Praha.
- [4] Mortimer R. G., Physical Chemistry 3<sup>rd</sup> ed., 2008, USA.
- [5] Kello V., Tkáč A., Fyzikálna chémia, Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatury 1969, Bratislava.
- [6] Brdička R., Dvořák J., Základy fyzikální chemie, Academia, Praha 1977.
- [7] Beiser A., Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha 1978.
- [8] Zielenkiewicz W., Calorimetry, Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences (2005) 121-241.
- [9] Zielenkiewicz W., Margas E., Theory of Calorimetry, Academy of Sciences (2002), 190.
- [10] Lashley J. C., Hundley M. F., Migliori A., Sarrao J. L., Pagliuso P. G., Darling T. W., Jaime M., Cooley J. C., Hults W. L., Morales L., Thoma D. J., Smith J. L., Boerio-Goates J., Woodfield B. F., Stewart G. R., Fisher R. A., Phillips N. E., Cryogenics, 43 (2003), 369.
- [11] Málek J., Mitsuhashi T., Ohashi N., Taniguchi Y., Kawaji H., Atake T., J. Chem. Thermodyn., 43 (2011), 405.
- [12] Málek J., Chovanec J., Svoboda R., Taniguchi Y., Kawaji H., J. Chem. Thermodyn., 81 (2015), 101.
- [13] Pilar R., Svoboda L., Honcova P., Oravova L., Thermochim. Acta, 546 (2012), 81.
- [14] Oravová L., Dizertační práce, Univerzita Pardubice 2010.
- [15] Lewis J. E., Phys. Lett. A, 47 (1976), 654.
- [16] Arita Y., Suzuki K., Matsui T., J. Phys. Chem. Sol., 66 (2005), 231.
- [17] Pilař R., Honcová P., Košťál P., Sádovská G., Svoboda L., J. Therm. Anal. Calorim., 118 (2014), 485.
- [18] Brown M. E., Handbook of thermal analysis and calorimetry volume 1, Rhodes University 1998, Jižní Afrika Grahamstown.
- [19] Cheng S. Z. D., Handbook of thermal analysis and calorimetry volume 3, University of Akron 2002, USA.

- [20] ASTM norm E1269-11: Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry, ASTM Internatioanal, Pennsylvania.
- [21] McNaughton J. L., Mortimer C. T., Differential scanning Calorimetry, University of Keele, 1975 London.
- [22] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H.-J.: Differential Scanning Calorimetry, 2<sup>nd</sup> ed., Springer Verlag, Berlin, 2003.
- [23] Application note M149-v1, Setaram
- [24] Mraw S. C., Naas D. F., J. Chem. Thermodyn., 11 (1979), 567.
- [25] Pilař R., Honcová P., Košťál P., Svoboda L., Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 19 (2013), 87.
- [26] Kourková L., Svoboda R., Sádovská G., Podzemná V., Kohutová A., Thermochim. Acta, 491 (2009), 80.
- [27] Application note, part number 1085-150 H-1, Heat Capacity Option User's Manual, Quantum Design, USA (San Diego).
- [28] <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>
- [29] Zachariasen W. H., J. Am. Ceram. Soc., 54 (1932), 3841.
- [30] Thornburg D. D., Johnson R. I., J. Non-Cryst. Solids, 17 (1975), 2.
- [31] Fairman R., Ushkov B., Semiconduct Semimet I, 78 (2004), 1.
- [32] O'Hare P. A. G., Lewis B. M., Susman S., Volin K. J., J. Chem. Therm., 22 (1990), 1191.
- [33] Jyotiranjana O., Srivastava S. K., Opt. Mater., 32 (2010), 1488.
- [34] Pashinkin A. S., Malkova A. S., Mikhailova M. S., Russ. J. Phys. Chem. A, 82 (2008), 878.
- [35] Gurevich V. M., Gavrichev K. S., Gorbunov V. E., Busheva E. V., Golushina L. N., Bergman G. A., Geochem. Int., 40 (2002), 194.
- [36] Zakery A., Elliott S. R., Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications, Berlin, 2007.
- [37] Soo-Jin L., Jun-Ku A., Sung-Min Y., Young-Sam P., Byoung-Gon Y., Soon-Gil Y., Met. Mater. Int., 14 (2008), 487.
- [38] Frumar M., Chemie pevných látek I, Univerzita Pardubice, 1992.
- [39] Ismailov S. M., Rasulov S. M., High Tem., 26 (1989), 546.
- [40] Mills K. C., Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides, Butterworths 1974, London.

- [41] Design Institute for Physical Properties, Sponsored by AIChE. (2005; 2008; 2009; 2010; 2011; 2012). DIPPR Project 801 - Full Version. Design Institute for Physical Property Research/AIChE. Online version available at:  
[http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpDIPPRPF7/viewerType:toc/root\\_slug:dippr-project-801-full/url\\_slug:heat-capacity-liquid?b-q=sulphur%20capacity&b-subscription=TRUE&b-group-by=true](http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpDIPPRPF7/viewerType:toc/root_slug:dippr-project-801-full/url_slug:heat-capacity-liquid?b-q=sulphur%20capacity&b-subscription=TRUE&b-group-by=true)
- [42] Montgomery L. A., Boeing Company, Kansas, (1974).
- [43] Yaws C. L., Yaws' Handbook of Properties of the Chemical Element, Knovel, (2001). Online version available at:  
[http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpYHPCE007/viewerType:toc/root\\_slug:yaws-handbook-properties/url\\_slug:table-17-heat-capacity?b-q=tellurium%20capacity&b-subscription=TRUE&b-group-by=true](http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpYHPCE007/viewerType:toc/root_slug:yaws-handbook-properties/url_slug:table-17-heat-capacity?b-q=tellurium%20capacity&b-subscription=TRUE&b-group-by=true)
- [44] Anderson C. T., Metall. Bur. Min., 59 (1937), 1036.
- [45] Slansky C. M., Coulter L. V., Chem. Lab., 61 (1937), 564.
- [46] Davydov A. V., Rand M. H., Argent B. B., Calphad, 19 (1995), 375.
- [47] Takeda S., Okazaki H., Tamaki S., J. Phys. Soc. Japan, 54 (1985), 1890.
- [48] Chang S. S., Bestul A. B., J. Chem. Thermodyn., 6 (1974), 325.
- [49] Gaur U., Shu H., Mehta A., Wunderlich B., J. Phys. Chem. Ref. Data, 10 (1981), 89.
- [50] Moynihan C. T., Schnaus U. E., J. Americ. Ceram. Soc., 54 (1970), 136.
- [51] Howlett B. W., Misra S., Bever M. B., T. Am. I. Min. Met. Eng., 230 (1964), 1367.
- [52] Zhdanov V. M., Zh. Fiz. Khim., 45 (1971), 2388.
- [53] Gulyaev P. V., Petrov A. V., Fiz. Tverd. Tela, 1 (1959), 368.
- [54] Medzhidov R. A., Rasulov S. M., Zh. Fiz. Khim., 53 (1979), 191.
- [55] Chen X., Zhou H. D., Kiswandhi A., Miotkowski I., Chen Y. P., Sharma, P. A., Lima Sharma A. L., Hekmaty M. A., Smirnov D., Jiang Z., Appl. Phys. Lett., 99 (2011), 261912.
- [56] Medzhidov R. A., Rasulov S. M., Fiz. Tverd. Tela, 4 (1973), 133.
- [57] Pashinkin A. S., Malkova A. S., Mikhailova M. S., Russ. J. Phys. Chem. A, 82 (2008), 1035.
- [58] Zhdanov V. M., Zh. Fiz. Khim., 45 (1971), 2387.
- [59] Blachnik R., Schneider A., J. Chem. Thermodyn., 3 (1971), 227.
- [60] Rasulov S. M., Teplofiz. Vys. Temp., 26 (1988), 81.
- [61] Glatz A. C., Cordo K. E., J. Phys. Chem., 70 (1966), 3757.

- [62] Gurevich V.M., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Busheva E.V., Golushina L.N., Bergman G.A., *Geochem. Int.*, 40 (2002), 164.
- [63] Glazov V. M., Pashinkin A. S., Malkova A. S., *Zh. Fiz. Khim.*, 72 (1998), 1927.
- [64] Medzhidov R. A., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 25 (1987), 814.
- [65] Romanovskii V. A., Tarasov V. V., *Fiz. Tverd. Tela*, 2 (1960), 1287.
- [66] Romanovskii V. A., Tarasov V. V., *Fiz. Tverd. Tela*, 2 (1960), 1294.
- [67] King E. G., Weller W. W., *Burea. Min. Rep. Inv.*, 6040 (1962), 5.
- [68] Pikka T., Fridkin V. M., *Izvest. Akad. Nauk. Ser. Fiz.*, 33 (1969), 364.
- [69] Zhdanov V. M., Maltsev A. K., *Zh. Fiz. Khim.*, 42 (1968) 2051.
- [70] Tverjanovich A., *J. Non-Cryst. Solids*, 298 (2002), 226.
- [71] Medzhidov R. A., Rasulov S. M., *Zh. Fiz. Khim.*, 49 (1975), 1344.
- [72] Tarasov V. V., Zhdanov V. M., Maltsev A. K., Dembovskii S. A., *Zh. Fiz. Khim.*, 43 (1969), 467.
- [73] Schnaus U. E., Moynihan C. T., Gammon R. W., Macedo P. B., *Phys. Chem. Glasses*, 11 (1970), 213.
- [74] Rasulov S. M., Medzhidov R. A., *Zh. Fiz. Khim.*, 51 (1977), 1649.
- [75] Easteal A. J., Wilder J. A., Mohr R. K., Moynihan C. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (1977), 134.
- [76] Blachnik R., Hoppe A., Wickel U., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 463 (1980), 78.
- [77] Zigel V. V., Orlova G. M., Dyakova G. N., *Fiz. Khim. Stek.*, 1 (1975), 558.
- [78] Orlova G. M., Borisova Z. V., *Termodin. Svoistva Met. Rasplavov*, 2 (1979) 149.
- [79] Medzhidov R. A., *High Temp.-High Press.*, 24 (1992), 363.
- [80] Medzhidov R. A., *Fiz. Khim. Stek.*, 14 (1988), 616.
- [81] Tarasov V. V., Zhdanov V. M., *Zh. Fiz. Khim.*, 44 (1970), 2384.
- [82] Vinogradova G. Z., Dembovskii S. A., *Izv. An. SSSR Neorg. Mater.*, 1 (1965), 1838.
- [83] Blachnik R., Hoppe A., *J. Non-Cryst. Solids*, 34 (1979), 191.
- [84] Nemilov S. V., *Fiz. Khim. Stek.*, 8 (1982), 465.
- [85] Haggerty J. S., Cooper A. R., Heasley J. H., *Phys. Chem. Glasses*, 9 (1968), 47.
- [86] Orlova G. M., Muromtsev V. A., *Fiz. Khim. Stek.*, 5 (1979), 361.
- [87] Tomaszkiwicz I., Hope G. A., O'Hare P. A. G., *J. Chem. Therm.*, 27 (1995), 901.
- [88] Zhdanov V. M., *Zh. Fiz. Khim.*, 45 (1971), 2387.
- [89] Wiedemeier H., Siemers P., Gaur U., Wunderlich B., *Termochim. Acta*, 27 (1978), 223.
- [90] Bevolo A. J., Shanks H. R., Eckels D. E., *Phys. Rev. B-Solid St.*, 13 (1976), 3523.



- [91] Ishihara Y., Yoshita Y., Nakada I., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55 (1986), 1948.
- [92] Finegold L., *Phys. Rev. Lett.*, 13 (1964), 233.
- [93] Medzhidov R. A., Rasulov S. M., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 14 (1976), 654.
- [94] Eser E., Koc H., Mamedov B. A., Askerov I. M., *Int. J. Thermophys.*, 32 (2011), 2163.
- [95] Stolen S., Johnsen H. B., Abe R., Atake T., Grande T., *J. Chem. Therm.*, 31 (1999), 465.
- [96] O'Hare P. A. G., Zywockinski A., Curtiss L. A., *J. Chem. Therm.*, 28 (1996), 459.
- [97] Atake T., Abe R., Honda K., Kawaji H., Johnsen H. B., Stolen S., *J. Phys. Chem. Solids*, 61 (2000), 1373.
- [98] Tarasov V. V., Zhdanov V. M., Maltsev A. K., *Zh. Fiz. Khim.*, 42 (1968), 1305.
- [99] Zhdanov V. M., *Zh. Fiz. Khim.*, 43 (1969), 2618.
- [100] Rasulov S. M., Medzhidov R. A., *Inz. Fiz. Zh.*, 31 (1976), 739.
- [101] O'Hare P. A. G., Curtiss L. A., *J. Chem. Therm.*, 27 (1995), 643.
- [102] Bergman G. A., Shmuk E. I., 3 (1964), 91.
- [103] Weller W. W., Kelley K. K., *Bur. Min. Rep. Invest.*, 6511 (1964), 7.
- [104] Medzhidov R. A., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 26 (1988), 817.
- [105] Shoemaker G. E., Rayne J. A., Ure R. W. Jr, *Phys. Rev.*, 185 (1969), 1046.
- [106] Itskevich E. S., *Zh. Fiz. Khim.*, 35 (1961), 1813.
- [107] Gorbachuk N. P., Bolgar A. S., Sidorko V. R., Goncharuk L. V., *Powder Metall. Met. C+*, 43 (2004), 284.
- [108] Melekh B. T., Semenvich S. A., *Izv. An. SSSR Neorg. Mater.*, 3 (1967), 1984.
- [109] Pashinkin A. S., Malkova A. S., Mikhailova M. S., *Izv. Vuz. Elekt.*, 5 (2007), 80.
- [110] Wohlrab M., *Ann. Phys-Berlin*, 17 (1966), 89.
- [111] Bolling G. F., *J. Chem. Phys.*, 33 (1960), 305.
- [112] Stolyarova T. A., Gavrilov N. M., Nekrasov I. Y., *Geokhimiya+*, 9 (1990), 1367.
- [113] Pashinkin A. S., Malkova A. S., *Russ. J. Phys. Chem.*, 79 (2005), 1169.
- [114] Kelley K. K., *USA Bull. Bur. Mines*, 406 (1937), 154.
- [115] Stölen S., Grönvold F., *Thermochim. Acta*, 327 (1999), 1.
- [116] Dachs E., Bertoldi Ch., *Eur. J. Mineral.*, 17 (2005), 251.
- [117] Wartenberg V. H. v., Entfernung von kohlenstoff aus Schwefel. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 286 (1956), 243.
- [118] NIST data Mo: National Bureau of Standards Certificate, Standard reference material 781, Molybdenum-Heat Capacity.

- [119] Hwang J. S., Lin K. J., Tien Ch., *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1997), 94.
- [120] Stolen S., Sondena R., *Phys. Rev. B*, 79 (2009), 135
- [121] Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S., Planas Leitão M.L., Roux M.V., Torres L.A., *Thermochim. Acta*, 331 (1999), 93.
- [122] Knovel: Yaws' handbook of properties of the chemical elements, [http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpYHPCE007/viewerType:toc/root\\_slug:yaws-handbook-properties](http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpYHPCE007/viewerType:toc/root_slug:yaws-handbook-properties)
- [123] Knovel: Critical Tables (2nd Edition), <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpKCTE000X/knovel-critical-tables/knovel-critical-tables>
- [124] Knovel: Yaws' Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons, <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYTPCHEE8/yaws-transport-properties/yaws-transport-properties>
- [125] Madelung O., *Semiconductors Data Handbook*, 2004, Germany.
- [126] Sterrett K. F., Blackburn D. H., Bestul A. B., Chang S. S., Horman J. A., *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. C*, 69 (1965), 19.
- [127] Nemilov S. V., *Fizika i Khimiya Stekla*, 8 (1982), 465.
- [128] Lityagina L. M., Kulikova L. F., Zibrov I. P., Dyuzheva T. I., Nikolaev N. A., Brazhkin V. V., *Journal Alloy Compounds*, 644 (2015), 799.
- [129] Sosovska S. M., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., *Journal Alloy Compounds*, 425 (2006), 206.
- [130] Li X., Rao F., Song Z., Ren K., Liu W., Sun Z., *Applied Surface Science*, 257 (2011), 4566.
- [131] Thankamma G., Kunjomana A. G., *Journal of Crystal Growth*, 415 (2015), 65.
- [132] El-Sayad E. A., Moustafa A. M., Marzouk S. Y., *Physica B*, 404 (2009), 1119.
- [133] Koc H., Mamedov A. M., Deligoz E., Ozisik H., *Solid state Sciences*, 14 (2012), 1211.
- [134] Chen L., Zhu W., Han Q., Yang X., Lu L., Wang X., *Materials letters*, 63 (2009), 1258.

## Seznam použitých symbolů

A	Plocha pod křivkou vzorku	[cm <sup>2</sup> ]
A*	Plocha pod křivkou standardu	[cm <sup>2</sup> ]
A <sub>b</sub>	Plocha pod křivkou základní linie	[cm <sup>2</sup> ]
a, b, c	Mřížkové parametry	[Å]
c <sub>e</sub>	Elektronový specifický tepelný tok	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
c <sub>1</sub>	Opravní funkce specifické tepelné kapacity za konstantního tlaku	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
c <sub>p</sub>	Specifická tepelná kapacita za konstantního tlaku	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
c <sub>p</sub> <sup>m</sup>	Specifická tepelná kapacita zahrnující magnetické účinky	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
c <sub>v</sub>	Specifická tepelná kapacita za konstantního objemu	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
C	Tepelná kapacita kalorimetru	[J K <sup>-1</sup> ]
C <sub>a</sub>	Tepelná kapacita platformy, tepelně-vodivé pasty a dalších částí systému	[J K <sup>-1</sup> ]
C <sub>P</sub>	Molární tepelná kapacita za konstantního tlaku	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
C <sub>P exp</sub>	Experimentální tepelná kapacita	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
C <sub>P tab</sub>	Tabelovaná tepelná kapacita	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
C <sub>V</sub>	Molární tepelná kapacita za konstantního objemu	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
C <sub>x</sub>	Tepelná kapacita vzorku	[J K <sup>-1</sup> ]
C <sub>x</sub> (T)	Teplotní závislost tepelné kapacity vzorku	
G	Gibbsova energie	[J mol <sup>-1</sup> ]
G <sub>T</sub>	Gibbsova energie při teplotě T	[J mol <sup>-1</sup> ]
h	Planckova konstanta 6,626.10 <sup>-34</sup>	[J.s <sup>-1</sup> ]
H	Entalpie	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
H <sub>T</sub>	Entalpie při teplotě T	[J mol <sup>-1</sup> ]
ΔH <sub>exp</sub>	Experimentální změna entalpie	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
ΔH <sub>tab</sub>	Tabelovaná změna entalpie	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
I	Proud	[A]
k	Boltzmanova konstanta 1,3806.10 <sup>-23</sup>	[J K <sup>-1</sup> ]
K <sub>1</sub>	Tepelná vodivost mezi platformou a tepelným okolím	[J m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
K <sub>2</sub>	Tepelná vodivost mezi vzorkem a platformou	[J m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
m	Hmotnost	[g]
m*	Hmotnost standardu	[g]
N	Stupeň volnosti	
P	Příkon	[W]

$P_0$	Nulový příkon	[W]
$P(p)$	Tlak	[Pa]
$P_R$	Elektrický příkon k referenčnímu materiálu	[W]
$P_S$	Elektrický příkon ke vzorku	[W]
$Q$	Teplo	[J]
$dQ_{izobar}$	Izobarické teplo	[J]
$dQ_{izochor}$	Izochorické teplo	[J]
$R$	Univerzální plynová konstanta 8,314	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$R$	Elektrický odpor	[Ω]
$R^2$	Koeficient determinace	
$S$	Absolutní entropie	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$S_T$	Absolutní entropie při teplotě T	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$t$	Čas	[s]
$T$	Teplota	[K]
$T_o$	Teplota okolí	[K]
$T_c$	Teplota kalorimetru	[K]
$T_g$	Teplota skelné transformace	[K]
$T_p$	Teplota platformy	[K]
$T_R$	Teplota referenčního materiálu	[K]
$T_s$	Teplota okolí	[K]
$T_S$	Teplota vzorku	[K]
$T_x$	Teplota vzorku	[K]
$T_t$	Teplota tání	[K]
$T_{exp}$	Experimentální teplota	[°C]
$T_{tab}$	Tabelovaná teplota	[°C]
$\Delta T_{SR}$	Rozdíl teplot vzorku a referenčního materiálu	[K]
$U$	Vnitřní energie	[J]
$V$	Objem	[l]
$V_M$	Molární objem	[m <sup>3</sup> ]
$W$	Práce	[J = N m = kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> ]
$y$	Vzdálenost signálu od základní linie	
$y^*$	Vzdálenost signálu referenčního materiálu od základní linie	

## Řecké symboly

$\alpha$	Koeficient objemové roztažnosti	[K <sup>-1</sup> ]
$\beta$	Rychlost ohřevu	[K s <sup>-1</sup> ]
$\Delta\Phi_{SR}$	Rozdíl tepelného toku vzorku a referenčního materiálu	[kg m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> ] [W]
$\varepsilon$	Ochlazovací konstanta	[s <sup>-1</sup> ]
$\kappa$	Poissonův koeficient	
$\lambda$	Tepelný tok	[W K <sup>-1</sup> ]
$\chi$	Koeficient izotermické stlačitelnosti	
$\omega_D$	Debyeova frekvence	[K]
$\theta_D$	Debyeova charakteristická teplota	[K]
$\tau$	časová konstanta	

## **Publikační činnost autora**

### **Články v odborných časopisech související s tématem dizertační práce**

**Pilař R.**, Honcová P., Košťál P., Svoboda L.

*Optimization of heat capacity measurement using DSC*

Sci. Pap. Univ. Pardubice 19A (2013) 87-98.

**Pilař R.**, Honcová P., Košťál P., Svoboda L., Sádovská G.

*Modified stepwise method for determining heat capacity by DSC*

J. Therm. Anal. Calorim. 118 (2014) 485-491.

### **Články v odborných časopisech nesouvisející s tématem dizertační práce**

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Oravová L.

*Study of magnesium chloride hexahydrate as heat storage material*

Thermochim. Acta 546 (2012) 81 – 86.

**Pilař R.**, Honcová P., Schulz G., Schick C., Málek J.

*Enthalpy relaxation of selenium observed by fast scanning calorimetry*

Thermochim. Acta 603 (2015) 142-148.

**Pilař R.**, Pachmáň J., Matyáš R., Honcová P., Honc D.

*Comparison of heat capacity of solid explosives by DSC and group contribution methods*

J. Therm. Anal. Calorim. 121 (2015) 683-689.

Sádovská G., Honcová P., **Pilař R.**, Oravová L., Honc D.

*Calorimetric study of calcium nitrate tetrahydrate and magnesium nitrate hexahydrate*

J. Therm. Anal. Calorim. 124 (2016) 539-546.

Sazama P., Mokrzycki L., Wichterlová B., Vondrová A., **Pilař R.**, Dědeček J., Sklenák Š., Tabor E.

*Unprecedented propane-SCR-NO<sub>x</sub> activity over template-free synthesized Al-rich Co-\*BEA zeolite*

J. Catal. 332 (2015) 201-211.

Sazama P., **Pilař R.**, Mokrzycki L., Vondrová A., Kaucký D., Plšek J., Sklenák Š., Šťastný P., Klein P.

*Remarkably enhanced density and specific activity of active sites in Al-rich Cu-, Fe- and Co-beta zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>*

Appl. Catal. B-Environ. 189 (2016) 65-74.

Honcová P., **Pilař R.**, Danielik V., Šoška P., Sádovská G., Honc D.

*Suppression of supercooling of magnesium nitrate hexahydrate for latent heat storage application and evaluation of corrosive behaviour in aluminium alloy*

J. Therm. Anal. Calorim. - Odesláno.

Sazama P., Kaucký D., **Pilař R.**, Sklenák Š., Morávková J., Pastvová J., Supronowicz B., Mokrzycki L., Klein P., Tabor E.

*Superior activity of non-interacting close acidic protons in Al-rich Pt/H-\*BEA zeolite in isomerization of n-hexane*

ACS Catal. - Odesláno

## Účast na zahraničních konferencích

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Oravová L.

*Thermodynamic study of magnesium chloride hexahydrate*

1<sup>st</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry  
Craiova, Rumunsko, 7. – 10.9.2011, poster, str. 356; ISBN: 978-606-11-1893-9.

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Luňáková P., Oravová L.

*The thermal stability of magnesium chloride hexahydrate*

International Days of Material Science - ReAdMat 2011

AFI Palace, Pardubice, 15. – 16.9.2011, poster

Podzemná V., Svoboda L., **Pilař R.**

*Study of enzymatic reaction using IC-calorimeter*

1<sup>st</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry  
Craiova, Rumunsko, 7. – 10.9.2011, poster, str. 359; ISBN: 978-606-11-1893-9.

**Pilař R.**, Svoboda L., Košťál P., Honcová P.

*Thermal properties of antimony triselenide*

10<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry 2012

Pardubice, 10. – 14.6.2012, poster, str 184; ISBN: 978-80-7395-499-4.

**Pilař R.**, Svoboda L., Košťál P., Honcová P.

*Heat capacity and thermodynamic properties of antimony triselenide*

International Days of Material Science - ReAdMat 2012

AFI Palace Pardubice, 25. – 26.9.2012, poster, str. 40; ISBN: 978-80-7395-524-3.

**Pilař R.**, Svoboda L., Košťál P., Honcová P.

*Heat capacities and some thermodynamic properties of antimony chalcogenides*

CCTA11 the 11<sup>th</sup> Conference on Calorimetry and Thermal Analysis

Zakopane, Poland, 9. – 13.9.2012, poster, str. 43; ISBN: 978-83-63663-01-8.



Honcová P., **Pilař R.**, Svoboda R., Košťál P., Málek J.

*Thermal behavior of amorphous  $Sb_xSe_{1-x}$*

CCTA11 the 11<sup>th</sup> Conference on Calorimetry and Thermal Analysis

Zakopane, Poland, 9. – 13.9.2012, poster, str. 97; ISBN: 978-83-63663-01-8.

Málek J., Shánělová J., Honcová P., Košťál P., Svoboda R., Zmrhalová Z., Podzemná V.,  
Barták J., Pilný P., **Pilař R.**

*Thermal properties of antimony triselenide*

10<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry 2012

Pardubice, 10. – 14.6.2012, přednáška, str. 85; ISBN: 978-80-7395-499-4.

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Košťál P.

*Heat capacity and thermodynamic properties of antimony tritelluride*

4<sup>th</sup> Point Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference

FCHT, Pardubice, 24. – 27.6.2013, poster, str. 169 – 172; ISBN: 978-80-7395-603-5.

**Pilař R.**, Pachmáň J., Matyáš R., Honcová P., Košťál P.

*Heat capacity of selected explosive materials*

4<sup>th</sup> Point Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference

FCHT, Pardubice, 24. – 27.6.2013, poster, str. 249 – 252; ISBN: 978-80-7395-603-5.

**Pilař R.**, Svoboda L., Košťál P., Honcová P.

*Thermal properties of arsenic triselenide*

2<sup>nd</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry

Vilnius, Litva, 27. – 30.8.2013, poster, str. 280; ISBN: 978-3-940237-33-0.

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Košťál P.

*Heat capacity and thermodynamic properties of amorphous arsenic triselenide*

International Days of Material Science - ReAdMat 2013

ABC Center, Pardubice, 24. – 25.9.2013, poster, str. 48; ISBN: 978-80-7395-666-0.

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Košťál P.

*Comparison of amorphous and crystalline*

11<sup>th</sup> Conference on Solid State Chemistry

Trenčianské Teplice, Slovensko, 6. – 11.7.2014, poster, str. 181; ISBN: 978-80-971648-0-5.

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Košťál P.

*Heat capacity and thermodynamic properties of antimony trisulphide*

International Days of Material Science - ReAdMat 2014

Hotel Zlatá štika, Pardubice, 16. – 17.9.2014, poster

**Pilař R.**, Vondrová A., Mokrzycki L., Dědeček J., Klein P., Sádovská G., Sazama P.

*Unprecedented propane-SCR-NO<sub>x</sub> activity over template-free synthesized Al-rich Co-\*BEA zeolite*

47. Symposium on Catalysis

Praha, 2. – 4.11.2015, poster P15; ISBN: 978-80-87351-37-6.

**Pilař R.**, Vondrová A., Mokrzycki L., Dědeček J., Tabor E., Sazama P.

*Unprecedented propane-SCR-NO<sub>x</sub> activity over template-free synthesized Al-rich Co-\*BEA zeolite*

ICEC 2016 - 9<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis

Newcastle, Austrálie, 10. – 13.7.2016, poster

**Pilař R.**, Vondrová A., Mokrzycki L., Dědeček J., Klein P., Sádovská G., Sazama P.

*Activity of Al-rich Co-\*BEA in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> using propane as a reducing agent*

47. Symposium on Catalysis

Praha, 7. – 9.11.2016, poster

## Účast na domácích konferencích

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Oravová L.

*Využití hydrátové soli k akumulaci tepelné energie*

Trendy v anorganické technologii 2011

Pardubice, 13. – 15.6.2011, poster, str. 132 – 135; ISBN: 978-80-7395-371-3.

Podzemná V., Svoboda L., **Pilař R.**

*Sledování průběhu enzymatických reakcí pomocí IC-kalorimetru*

Trendy v anorganické technologii 2011

Pardubice, 13. – 15.6.2011, poster, str. 136 – 139; ISBN: 978-80-7395-371-3.

Luňáková P., Trojan M., **Pilař R.**

*Klasický a suspenzní způsob přípravy pigmentů typu vlastnosti pigmentu typu  $BaSn_{1-x}Tb_xO_3$*

13. ročník konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech

Pardubice, 22.9.2011, poster

Podzemná V., Svoboda L., **Pilař R.**

*Studium enzymatických reakcí pomocí IC-kalorimetru*

33. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář

Srní na Šumavě, 23. - 27.5.2011, přednáška, str. 152-154; ISBN: 978-80-7395-398-0.

**Pilař R.**, Svoboda L., Honcová P., Košťál P.

*Stanovení tepelné kapacity vybraných chalkogenidových materiálů pomocí DSC*

35. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář

Třeboň, 27. – 31.5.2013, přednáška, str. 115 -118; ISBN: 978-80-7395-611-0.

**Pilař R.**, Svoboda L., Košťál P., Honcová P.

*Optimalizace měření tepelné kapacity pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru DSC*

4 ročník Moderní trendy v anorganických technologiích 2014 (Trendy 2014)

VŠCHT, Praha, 11.–13.6.2014, poster, str. 144 – 147; ISBN: 978-80-7080-889-4.

## **Sebevzdělávací aktivity**

Summer School of Calorimetry, Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis, 19. – 24.6.2011, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement, Lyon, Francie.

Odborná stáž, Universität Rostock, Institut für Physik, Prof. Ch. Schick, 21.10. – 15.11.2013.

## Příloha

### Obsah přílohy

*Tabulka P-1: Porovnání tabelovaných [118] a vypočítaných hodnot tepelné kapacity molybdenu podle rovnice (33), její parametry pro experimentální  $C_P$  viz tabulka 20*

*Tabulka P-2: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie molybdenu vypočítané pomocí rovnic (33) – (36), parametry rovnice (33) pro experimentální  $C_P$  viz tabulka 20*

*Tabulka P-3: Tabelované teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie molybdenu [118]*

*Tabulka P-4: Mřížkové parametry krystalického  $As_2Se_3$*

*Obr. P-5: Difrakční záznam krystalického  $As_2Se_3$*

*Obr. P-6: Snímky krystalického  $As_2Se_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu*

*Obr. P-7: DTA záznam měření teploty tání krystalického  $As_2Se_3$*

*Tabulka P-8: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $As_2Se_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1*

*Tabulka P-9: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $As_2Se_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (38), parametry funkcí (37) a (38) viz tabulka 22*

*Obr. P-10: Difrakční záznam amorfního  $As_2Se_3$*

*Obr. P-11: Snímky amorfního  $As_2Se_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu*

*Tabulka P-12: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity amorfního  $As_2Se_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1*

*Tabulka P-13: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie amorfního  $As_2Se_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (36), (39), (40), parametry funkcí (39) a (40) viz tabulka 23*

*Tabulka P-14: Mřížkové parametry krystalického  $Sb_2Te_3$*

*Obr. P-15: Difrakční záznam krystalického  $Sb_2Te_3$*

*Obr. P-16: Snímky krystalického  $Sb_2Te_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu*

*Obr. P-17: DTA záznam měření teploty tání krystalického  $Sb_2Te_3$*

*Tabulka P-18: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Te_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1*

*Tabulka P-19: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $Sb_2Te_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (36), (41), (42), parametry funkcí (41) a (42) viz tabulka 24*

*Tabulka P-20: Mřížkové parametry krystalického  $Sb_2Se_3$*

*Obr. P-21: Difrakční záznam krystalického  $Sb_2Se_3$*

*Obr. P-22: Snímky krystalického  $Sb_2Se_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu*

*Obr. P-23: DTA záznam měření teploty tání krystalického  $Sb_2Se_3$*

*Tabulka P-24: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Se_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1*

*Tabulka P-25: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $Sb_2Se_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (36), (43), (44), parametry funkcí (43) a (44) viz tabulka 25*

*Tabulka P-26: Mřížkové parametry krystalického  $Sb_2S_3$*

*Obr. P-27: Difrakční záznam krystalického  $Sb_2S_3$*

*Obr. P-28: Snímky krystalického  $Sb_2S_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu*

*Obr. P-29: DTA záznam měření teploty tání krystalického  $Sb_2S_3$*

*Tabulka P-30: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2S_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1*

*Tabulka P-31: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $Sb_2S_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (36), (45), (46), parametry funkcí (45) a (46) viz tabulka 26*

Tabulka P-1: Porovnání tabelovaných [118] a vypočítaných hodnot tepelné kapacity molybdenu podle rovnice (33), její parametry pro experimentální  $C_p$  viz. tabulka 20

<b>T</b> [°C]	<b>T</b> [K]	<b>C<sub>p</sub> exp</b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>C<sub>p</sub> tab</b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>Rozdíl C<sub>p</sub></b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>Chyba</b> měření [%]
-10	263,15	23,77	23,40	0,37	1,6
0	273,15	23,94	23,56	0,39	1,6
10	283,15	24,10	23,71	0,40	1,7
20	293,15	24,25	23,85	0,40	1,7
30	303,15	24,39	23,99	0,39	1,6
40	313,15	24,51	24,13	0,38	1,6
50	323,15	24,63	24,26	0,37	1,5
60	333,15	24,74	24,38	0,36	1,5
70	343,15	24,84	24,50	0,34	1,4
80	353,15	24,94	24,61	0,33	1,3
90	363,15	25,03	24,72	0,31	1,3
100	373,15	25,12	24,82	0,29	1,2
110	383,15	25,20	24,92	0,28	1,1
120	393,15	25,28	25,02	0,26	1,0
130	403,15	25,35	25,11	0,24	1,0
140	413,15	25,43	25,20	0,23	0,9
150	423,15	25,50	25,28	0,21	0,8
160	433,15	25,56	25,37	0,20	0,8
170	443,15	25,63	25,44	0,18	0,7
180	453,15	25,69	25,52	0,17	0,7
190	463,15	25,75	25,60	0,16	0,6
200	473,15	25,81	25,67	0,14	0,6
210	483,15	25,87	25,74	0,13	0,5
220	493,15	25,92	25,81	0,12	0,5
230	503,15	25,98	25,87	0,10	0,4
240	513,15	26,03	25,94	0,09	0,4
250	523,15	26,08	26,00	0,08	0,3
260	533,15	26,13	26,07	0,07	0,3
270	543,15	26,18	26,13	0,05	0,2
280	553,15	26,23	26,19	0,04	0,2
290	563,15	26,28	26,25	0,03	0,1

Tabulka P-1: pokračování

<b>T</b> [°C]	<b>T</b> [K]	<b>C<sub>p</sub> exp</b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>C<sub>p</sub> tab</b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>Rozdíl C<sub>p</sub></b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>Chyba</b> <b>měření [%]</b>
300	573,15	26,33	26,31	0,02	0,1
310	583,15	26,37	26,37	0,01	0,0
320	593,15	26,42	26,42	0,00	0,0
330	603,15	26,46	26,48	-0,01	0,1
340	613,15	26,51	26,53	-0,02	0,1
350	623,15	26,55	26,59	-0,04	0,1
360	633,15	26,60	26,64	-0,05	0,2
370	643,15	26,64	26,69	-0,05	0,2
380	653,15	26,68	26,74	-0,06	0,2
390	663,15	26,72	26,80	-0,07	0,3
400	673,15	26,76	26,85	-0,08	0,3
410	683,15	26,80	26,90	-0,09	0,3
420	693,15	26,85	26,94	-0,10	0,4
430	703,15	26,89	26,99	-0,11	0,4
440	713,15	26,93	27,04	-0,12	0,4
450	723,15	26,96	27,09	-0,12	0,5
460	733,15	27,00	27,14	-0,13	0,5
470	743,15	27,04	27,18	-0,14	0,5
480	753,15	27,08	27,23	-0,15	0,5
490	763,15	27,12	27,28	-0,16	0,6
500	773,15	27,16	27,32	-0,16	0,6
510	783,15	27,20	27,37	-0,17	0,6
520	793,15	27,23	27,41	-0,18	0,6
530	803,15	27,27	27,46	-0,19	0,7
540	813,15	27,31	27,50	-0,19	0,7
550	823,15	27,35	27,55	-0,20	0,7



Tabulka P-2: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie molybdenu vypočítané pomocí rovnic (33) – (36), parametry rovnice (33) pro experimentální  $C_p$  viz tabulka 20

T [°C]	T [K]	$H_T - H_{263,15}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$S_T - S_{263,15}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$G_T - G_{263,15}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
-10	263,15	0,00	-	-
0	273,15	238,59	57,29	-15,41
10	283,15	478,84	74,52	-20,62
20	293,15	720,62	84,59	-24,08
30	303,15	963,81	91,73	-26,84
40	313,15	1208,31	97,27	-29,25
50	323,15	1454,01	101,80	-31,44
60	333,15	1700,86	105,63	-33,49
70	343,15	1948,76	108,95	-35,44
80	353,15	2197,66	111,89	-37,31
90	363,15	2447,51	114,51	-39,14
100	373,15	2698,25	116,89	-40,92
110	383,15	2949,84	119,06	-42,67
120	393,15	3202,24	121,06	-44,39
130	403,15	3455,41	122,92	-46,10
140	413,15	3709,32	124,65	-47,79
150	423,15	3963,93	126,27	-49,47
160	433,15	4219,24	127,79	-51,13
170	443,15	4475,20	129,23	-52,79
180	453,15	4731,80	130,60	-54,45
190	463,15	4989,01	131,89	-56,10
200	473,15	5246,82	133,12	-57,74
210	483,15	5505,21	134,30	-59,38
220	493,15	5764,17	135,43	-61,02
230	503,15	6023,68	136,51	-62,66
240	513,15	6283,72	137,55	-64,30
250	523,15	6544,29	138,55	-65,94
260	533,15	6805,37	139,51	-67,57
270	543,15	7066,95	140,44	-69,21
280	553,15	7329,03	141,34	-70,85

Tabulka P-2: pokračování

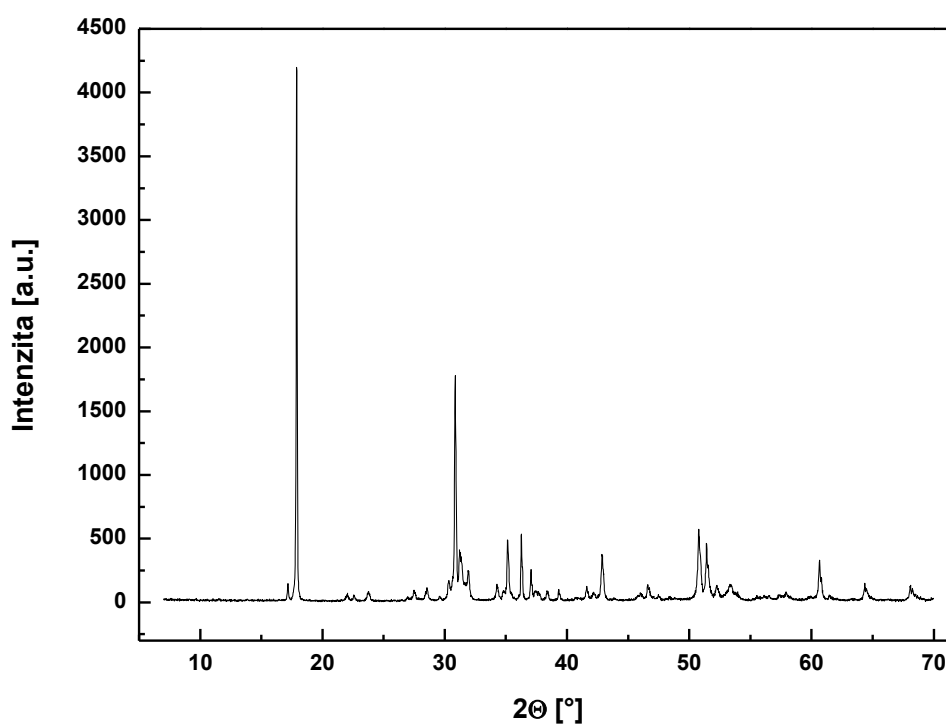
<b>T</b> [°C]	<b>T</b> [K]	<b>H<sub>T</sub> - H<sub>263,15</sub></b> [J mol <sup>-1</sup> ]	<b>S<sub>T</sub> - S<sub>263,15</sub></b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>G<sub>T</sub> - G<sub>263,15</sub></b> [kJ mol <sup>-1</sup> ]
290	563,15	7591,59	142,21	-72,49
300	573,15	7854,62	143,05	-74,13
310	583,15	8118,12	143,86	-75,77
320	593,15	8382,08	144,65	-77,42
330	603,15	8646,50	145,42	-79,07
340	613,15	8911,36	146,17	-80,71
350	623,15	9176,66	146,90	-82,36
360	633,15	9442,40	147,61	-84,02
370	643,15	9708,57	148,30	-85,67
380	653,15	9975,16	148,97	-87,33
390	663,15	10242,17	149,63	-88,98
400	673,15	10509,60	150,27	-90,65
410	683,15	10777,44	150,90	-92,31
420	693,15	11045,69	151,51	-93,98
430	703,15	11314,34	152,11	-95,64
440	713,15	11583,39	152,70	-97,32
450	723,15	11852,84	153,28	-98,99
460	733,15	12122,69	153,84	-100,67
470	743,15	12392,92	154,40	-102,35
480	753,15	12663,55	154,94	-104,03
490	763,15	12934,56	155,47	-105,71
500	773,15	13205,95	155,99	-107,40
510	783,15	13477,72	156,50	-109,09
520	793,15	13749,88	157,01	-110,78
530	803,15	14022,41	157,50	-112,48
540	813,15	14295,31	157,99	-114,17
550	823,15	14568,59	158,47	-115,87

Tabulka P-3: Tabelované teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie molybdenu [118]

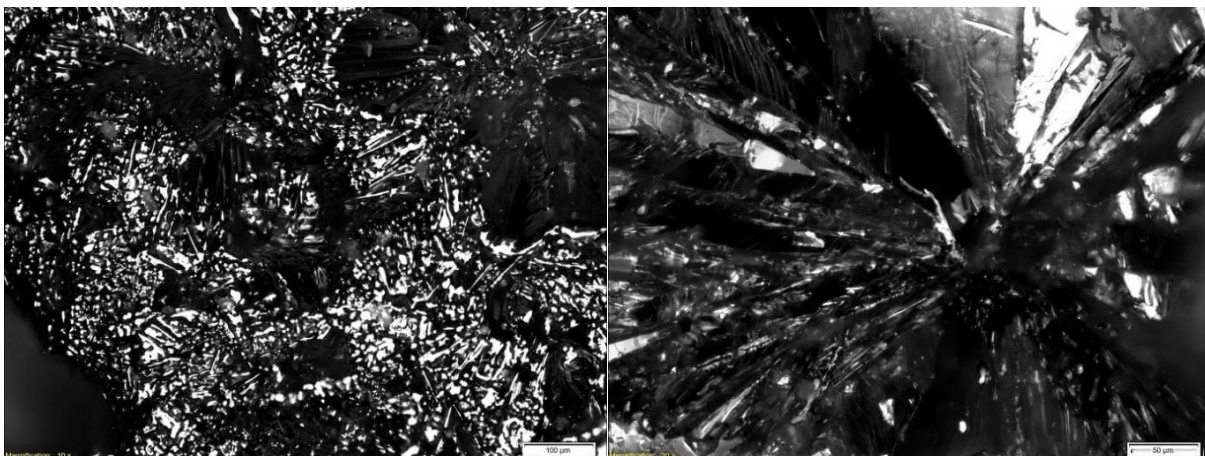
T [°C]	T [K]	$H_T - H_{263,15}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$S_T - S_{263,15}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$G_T - G_{263,15}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
-10	263,15	0,00	-	-
10	283,15	469,76	72,96	-20,19
30	303,15	946,51	89,82	-26,28
50	323,15	1429,27	99,69	-30,79
70	343,15	1917,28	106,71	-34,70
90	363,15	2409,95	112,16	-38,32
110	383,15	2906,80	116,63	-41,78
130	403,15	3407,46	120,42	-45,14
150	423,15	3911,63	123,72	-48,44
170	443,15	4419,05	126,63	-51,70
190	463,15	4929,52	129,25	-54,93
210	483,15	5442,87	131,63	-58,15
230	503,15	5958,94	133,81	-61,37
250	523,15	6477,63	135,82	-64,58
270	543,15	6998,82	137,69	-67,79
290	563,15	7522,42	139,44	-71,00
310	583,15	8048,36	141,08	-74,22
330	603,15	8576,57	142,62	-77,45
350	623,15	9106,99	144,09	-80,68
370	643,15	9639,57	145,48	-83,92
390	663,15	10174,26	146,80	-87,18
410	683,15	10711,02	148,06	-90,44
430	703,15	11249,83	149,27	-93,71
450	723,15	11790,64	150,43	-96,99
470	743,15	12333,43	151,54	-100,28
490	763,15	12878,17	152,61	-103,59
510	783,15	13424,85	153,64	-106,90
530	803,15	13973,43	154,64	-110,23
550	823,15	14523,91	155,61	-113,56

Tabulka P-4: Mřížkové parametry krystalického  $As_2Se_3$

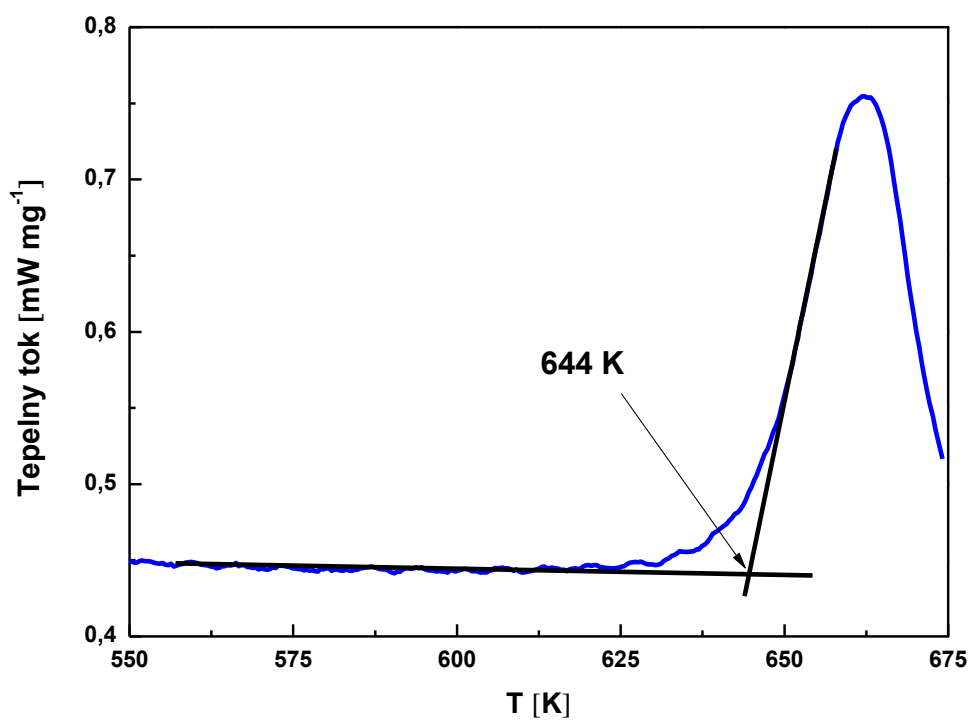
Zdroj	Mřížkový parametr [Å]		
	a	b	c
Dizertace	$12,05087 \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$	$9,88521 \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,28223 \pm 6,10^{-5}$
[125]	12,053	9,890	4,277
[128]	12,053	9,890	4,227
[129]	12,824	9,887	4,275



Obr. P-5: Difrakční záznam krystalického  $As_2Se_3$



Obr. P-6: Snímky krystalického  $As_2Se_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu



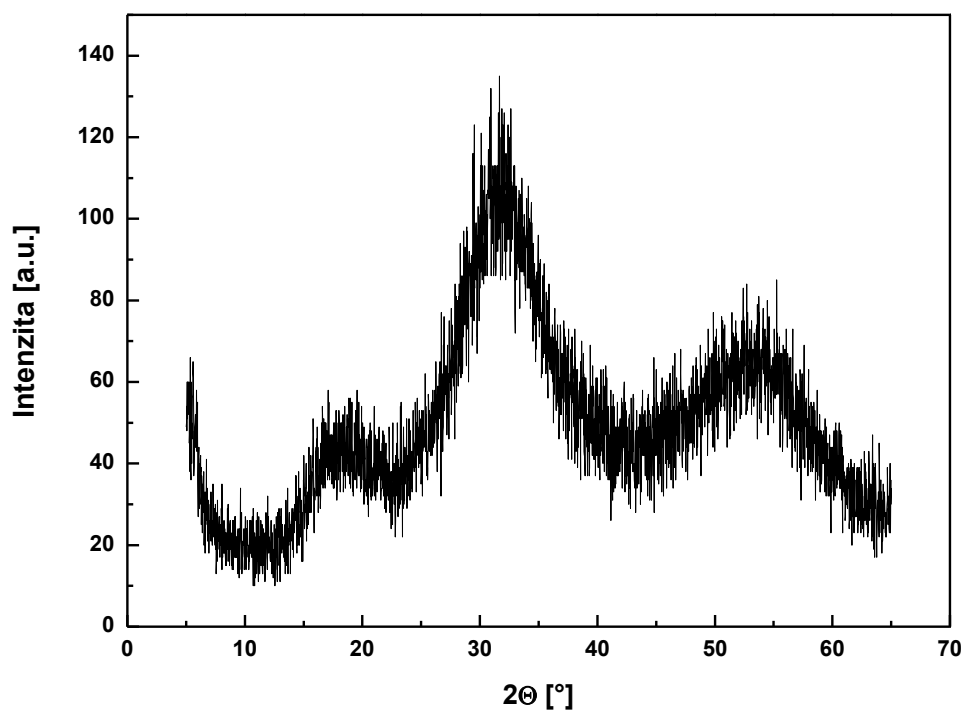
Obr. P-7: DTA záznam měření teploty tání krystalického  $As_2Se_3$

Tabulka P-8: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $As_2Se_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1

T [K]	$C_p$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_p$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_p$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
	<b>PPMS</b>	50,7	48,85		<b>DSC</b>
1,9	0,01	55,0	53,17	228,15	116,80
3,0	0,05	61,1	58,79	243,15	117,74
4,0	0,11	65,6	62,54	258,15	118,96
5,0	0,24	70,1	66,10	268,15	120,57
6,0	0,42	74,7	69,20	273,15	118,91
7,1	0,74	80,7	73,56	278,15	122,20
8,2	1,18	85,3	76,54	283,15	120,97
9,1	1,64	89,8	79,26	288,15	121,10
10,1	2,26	95,9	82,91	293,15	120,43
11,3	3,07	100,4	85,32	298,15	123,65
12,1	3,75	109,5	89,85	323,15	123,50
13,0	4,55	120,1	94,14	348,15	126,39
14,4	5,99	130,7	97,68	373,15	123,85
15,4	7,09	139,7	100,30	398,15	130,15
16,0	7,70	150,3	103,22	423,15	127,07
17,1	8,99	159,4	105,32	448,15	128,09
18,4	10,41	171,5	107,96	473,15	129,15
19,1	11,18	181,5	109,97	498,15	129,95
20,4	12,85	191,6	111,67	523,15	127,22
21,2	13,79	201,7	113,14	548,15	129,28
22,7	15,76	209,8	114,29	573,15	128,25
23,5	16,86	219,9	115,39	598,15	144,03
24,3	17,94	230,0	116,33	623,15	152,99
25,2	19,13	240,1	117,54	624,15	187,34
26,1	20,36	250,1	118,86		
27,0	21,62	260,2	119,79		
28,0	22,95	270,2	120,31		
29,0	24,33	280,3	121,36		
30,0	25,69	290,4	121,65		
35,8	32,82	300,5	121,48		
41,1	38,94	310,6	123,40		
45,7	43,69	312,7	126,52		

Tabulka P-9: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $As_2Se_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (38), parametry funkcí (37) a (38) viz tabulka 22

<b>T</b> [K]	<b>H<sub>T</sub> – H<sub>1,9</sub></b> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>S<sub>T</sub> – S<sub>1,9</sub></b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>G<sub>T</sub> – G<sub>1,9</sub></b> [kJ mol <sup>-1</sup> ]
1,9	0,00	-	-
20	-9,03	3,55	-12,58
40	-17,12	14,35	-31,47
60	-17,73	24,48	-42,21
80	-17,07	35,22	-52,29
100	-15,85	46,54	-62,39
120	-14,29	58,39	-72,68
140	-12,51	70,68	-83,19
160	-10,57	83,36	-93,93
180	-8,52	96,39	-104,91
200	-6,37	109,73	-116,11
220	-4,16	123,35	-127,51
240	-1,88	137,23	-139,11
260	0,44	151,35	-150,90
280	2,81	165,68	-162,87
300	5,21	180,21	-175,00
320	7,63	194,92	-187,29
340	10,09	209,82	-199,73
360	12,56	224,88	-212,31
380	15,05	240,09	-225,04
400	17,56	255,45	-237,89
420	20,08	270,95	-250,86
440	22,62	286,58	-263,96
460	25,16	302,33	-277,17
480	27,72	318,20	-290,49
500	30,28	334,19	-303,91
520	32,85	350,29	-317,44
540	35,43	366,49	-331,07
560	38,01	382,79	-344,79
580	40,59	399,19	-358,60
600	43,18	415,68	-372,50
620	45,77	432,27	-386,49



*Obr. P-10: Difrakční záznam amorfního  $As_2Se_3$*



*Obr. P-11: Snímky amorfního  $As_2Se_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu*



Tabulka P-12: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity amorfního  $As_2Se_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1

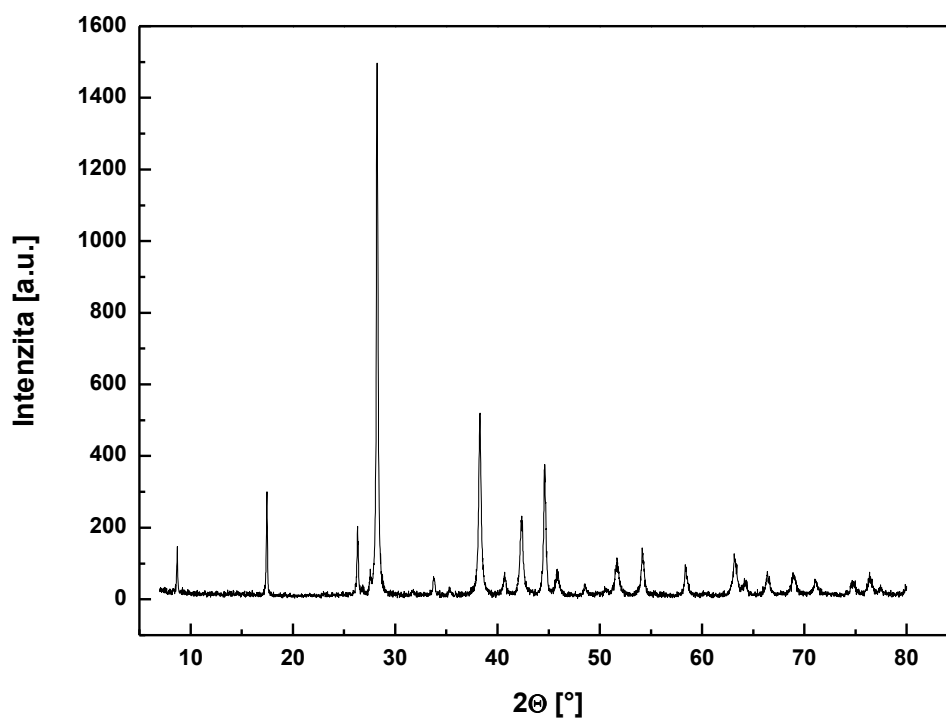
T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
	<b>PPMS</b>	45,64	46,91	312,70	118,80
1,90	0,04	50,68	51,61		
2,02	0,05	54,99	55,42		<b>DSC</b>
3,09	0,20	59,55	59,25	233,15	118,22
4,08	0,49	65,59	63,96	243,15	114,77
5,04	0,92	70,10	67,26	253,15	117,57
6,01	1,49	76,12	71,17	263,15	117,48
7,15	2,33	80,65	74,23	273,15	118,31
8,22	3,28	85,21	76,91	288,15	123,36
9,13	4,15	89,75	79,53	293,15	124,85
10,14	5,19	95,81	82,82	298,15	128,30
11,26	6,42	100,34	85,13	323,15	127,00
12,07	7,37	110,91	89,99	348,15	130,73
13,41	8,99	120,00	93,29	373,15	130,53
14,38	10,22	130,60	96,65	398,15	132,27
15,42	11,50	139,68	99,11	423,15	138,22
16,54	12,89	150,27	101,68		
17,13	13,60	159,32	103,81		
18,38	15,13	169,38	105,97		
19,03	15,94	181,47	107,80		
20,41	17,75	191,55	109,51		
21,13	18,64	201,66	110,88		
22,65	20,70	209,74	111,78		
23,45	21,77	221,87	112,98		
24,29	22,94	229,93	114,23		
25,16	24,08	240,02	115,19		
26,06	25,27	250,11	116,76		
27,95	27,86	260,17	117,98		
28,96	29,11	270,21	118,30		
29,99	30,63	280,28	118,79		
31,07	31,67	290,31	119,76		
35,74	37,01	300,47	120,21		
41,09	42,58	310,64	119,67		

Tabulka P-13: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie amorfního  $As_2Se_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (36), (39), (40), parametry funkcí (39) a (40) viz tabulka 23

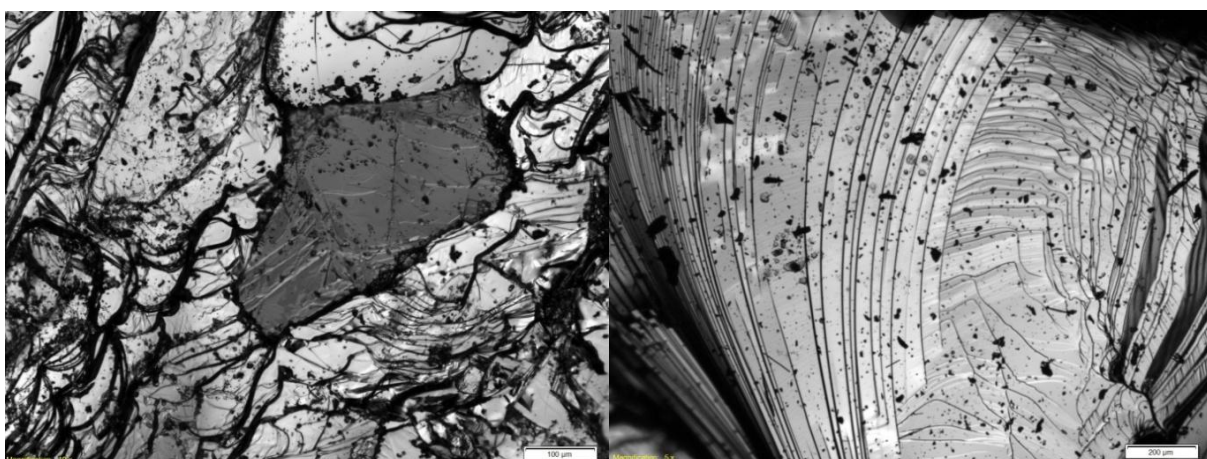
<b>T</b> [K]	<b>H<sub>T</sub> – H<sub>1,9</sub></b> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>S<sub>T</sub> – S<sub>1,9</sub></b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>G<sub>T</sub> – G<sub>1,9</sub></b> [kJ mol <sup>-1</sup> ]
1,9	0,00	-	-
20	-7,43	3,22	-10,65
40	-13,93	13,15	-27,08
60	-14,21	22,57	-36,78
80	-13,42	32,59	-46,00
100	-12,13	43,18	-55,31
120	-10,55	54,26	-64,81
140	-8,77	65,79	-74,56
160	-6,85	77,69	-84,55
180	-4,82	89,94	-94,76
200	-2,69	102,51	-105,20
220	-0,49	115,35	-115,84
240	1,77	128,45	-126,68
260	4,09	141,80	-137,71
280	6,45	155,36	-148,91
300	8,86	169,14	-160,29
320	11,30	183,12	-171,82
340	13,78	197,28	-183,50
360	16,30	211,62	-195,33
380	18,84	226,13	-207,30
400	21,41	240,80	-219,40
420	24,00	255,63	-231,63
440	26,62	270,60	-243,98
460	29,26	285,71	-256,45

Tabulka P-14: Mřížkové parametry krystalického  $Sb_2Te_3$

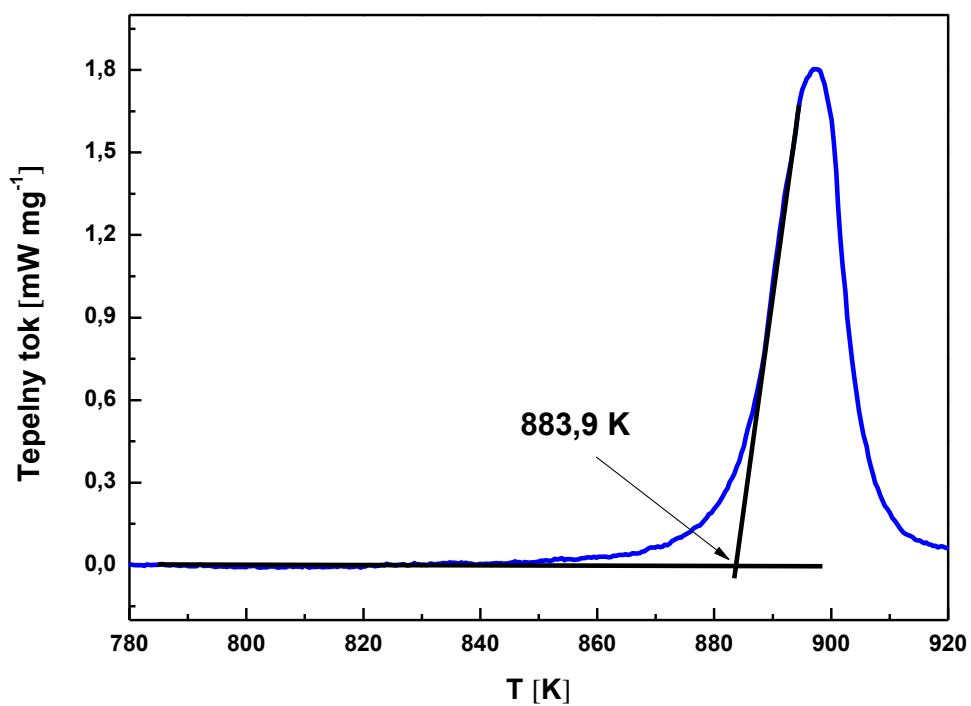
Zdroj	Mřížkový parametr [Å]		
	a	b	c
Dizertace	$4,26569 \pm 8.10^{-5}$		$30,45319 \pm 5,8.10^{-4}$
[125]	4,25		30,35
[130]	4,278		30,303
[131]	4,2574		30,2643



Obr. P-15: Difrakční záznam krystalického  $Sb_2Te_3$



Obr. P-16: Snímky krystalického  $Sb_2Te_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu



Obr. P-17: DTA záznam měření teploty tání krystalického  $Sb_2Te_3$

Tabulka P-18: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Te_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1

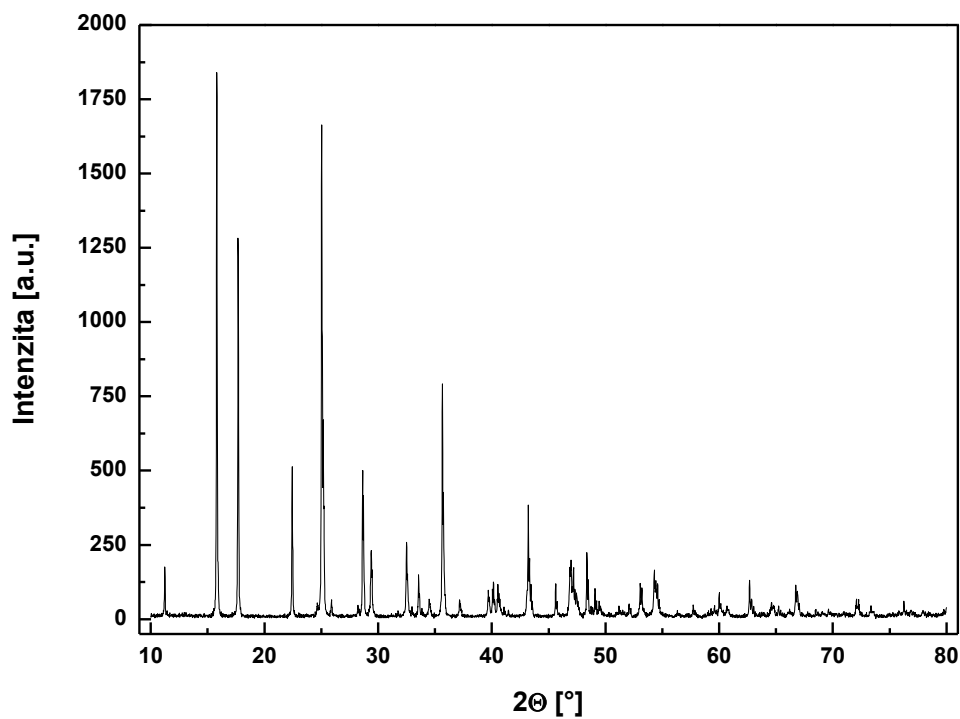
T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
	<b>PPMS</b>	50,73	76,01		<b>DSC</b>
1,89	0,01	55,03	81,34	238,15	126,92
2,03	0,02	59,58	86,07	248,15	130,78
3,09	0,06	65,64	91,22	273,15	128,57
4,09	0,16	70,15	94,43	278,15	128,31
5,04	0,33	74,67	96,93	298,15	130,40
6,01	0,61	80,71	100,40	323,15	126,79
7,14	1,11	85,27	102,53	348,15	129,15
8,23	1,84	89,82	104,23	398,15	129,62
9,14	2,60	95,88	106,72	448,15	130,85
10,15	3,60	100,41	108,16	468,15	135,30
11,27	4,91	110,99	111,19	498,15	129,21
12,09	5,99	120,08	112,94	523,15	133,89
13,42	7,98	130,69	114,58	548,15	135,18
14,39	9,55	139,77	115,68	578,15	136,21
15,44	11,32	150,36	117,07	623,15	138,11
16,56	13,29	159,43	118,00	648,15	139,38
17,76	15,45	171,50	119,39	673,15	143,15
18,40	16,65	181,57	120,14		
19,73	19,18	191,65	120,98		
20,43	20,61	201,77	121,79		
21,89	23,60	209,87	122,31		
22,67	25,31	221,96	123,09		
23,48	27,07	230,01	122,92		
24,32	28,91	240,07	123,35		
25,18	30,83	250,16	124,26		
26,09	32,89	260,21	124,39		
27,02	34,97	270,25	124,01		
28,98	39,40	280,32	125,28		
30,02	41,54	290,35	125,44		
35,78	53,08	300,49	125,61		
41,14	62,41	310,64	123,49		
45,67	69,20	312,68	122,72		

Tabulka P-19: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $Sb_2Te_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (36), (41), (42), parametry funkcí (41) a (42) viz tabulka 24

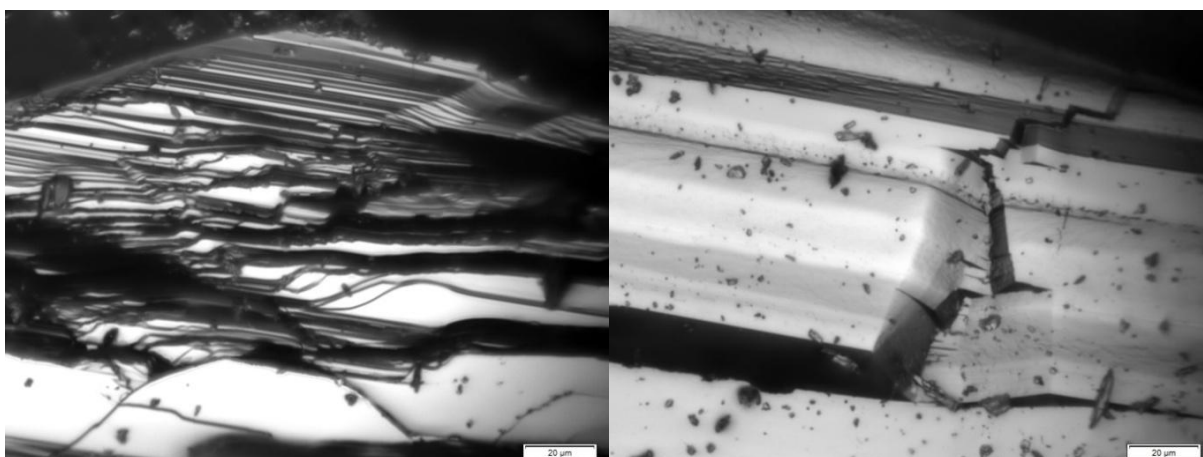
<b>T</b> [K]	<b>H<sub>T</sub> – H<sub>1,9</sub></b> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<b>S<sub>T</sub> – S<sub>1,9</sub></b> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<b>G<sub>T</sub> – G<sub>1,9</sub></b> [kJ mol <sup>-1</sup> ]
1,9	0,00	-	-
20	-1,41	3,11	-4,52
40	-1,99	13,00	-14,99
60	-0,73	22,89	-23,62
80	1,04	33,59	-32,55
100	3,07	44,95	-41,88
120	5,24	56,85	-51,61
140	7,50	69,19	-61,68
160	9,83	81,92	-72,08
180	12,21	94,98	-82,77
200	14,63	108,34	-93,72
220	17,07	121,97	-104,91
240	19,54	135,85	-116,32
260	22,02	149,96	-127,93
280	24,53	164,27	-139,74
300	27,06	178,78	-151,72
320	29,59	193,47	-163,87
340	32,15	208,33	-176,18
360	34,71	223,36	-188,65
380	37,29	238,54	-201,25
400	39,88	253,87	-213,99
420	42,48	269,34	-226,86
440	45,10	284,95	-239,85
460	47,73	300,69	-252,96
480	50,36	316,55	-266,19
500	53,01	332,53	-279,52
520	55,68	348,64	-292,96
540	58,35	364,86	-306,51
560	61,03	381,19	-320,15
580	63,73	397,62	-333,89
600	66,44	414,17	-347,72
620	69,17	430,81	-361,65
640	71,90	447,56	-375,66
660	74,65	464,40	-389,75
680	77,41	481,35	-403,93
700	80,19	498,38	-418,19
720	82,98	515,51	-432,53
740	85,78	532,73	-446,95
760	88,60	550,05	-461,45
770	90,01	558,74	-468,72

Tabulka P-20: Mřížkové parametry krystalického  $Sb_2Se_3$

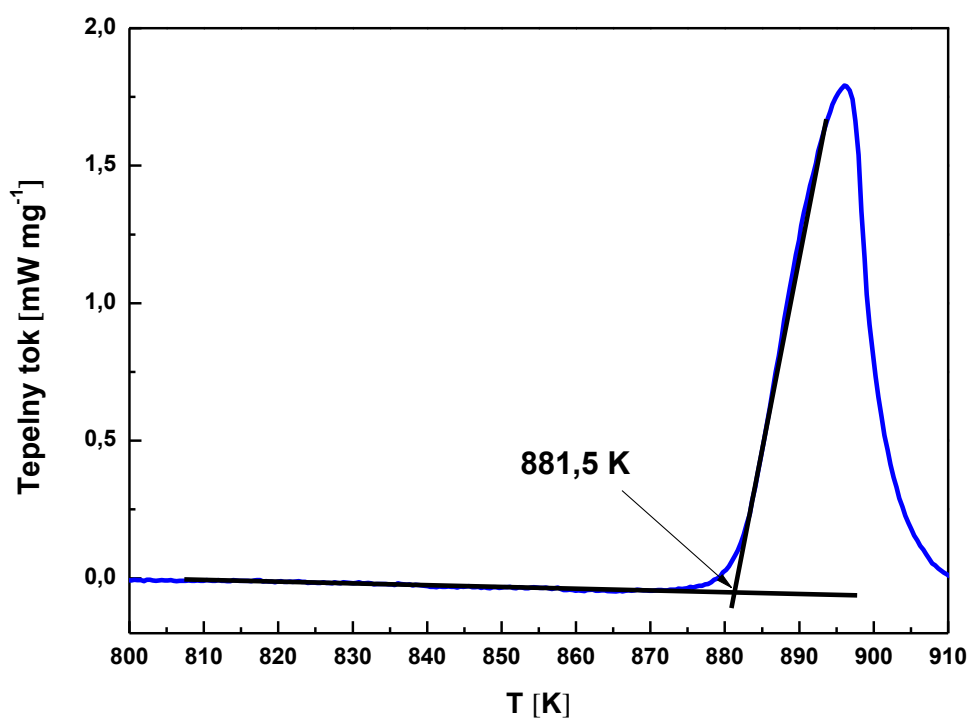
Zdroj	Mřížkový parametr [Å]		
	a	b	c
Dizertace	$11,64253 \pm 9 \cdot 10^{-5}$	$11,79062 \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$3,97979 \pm 5 \cdot 10^{-5}$
[125]	11,62	11,77	3,962
[132]	11,6432	11,7881	3,9770
[133]	11,71	11,62	4,14



Obr. P-21: Difrakční záznam krystalického  $Sb_2Se_3$



Obr. P-22: Snímky krystalického  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu



Obr. P-23: DTA záznam měření teploty tání krystalického  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$



Tabulka P-24: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2Se_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1

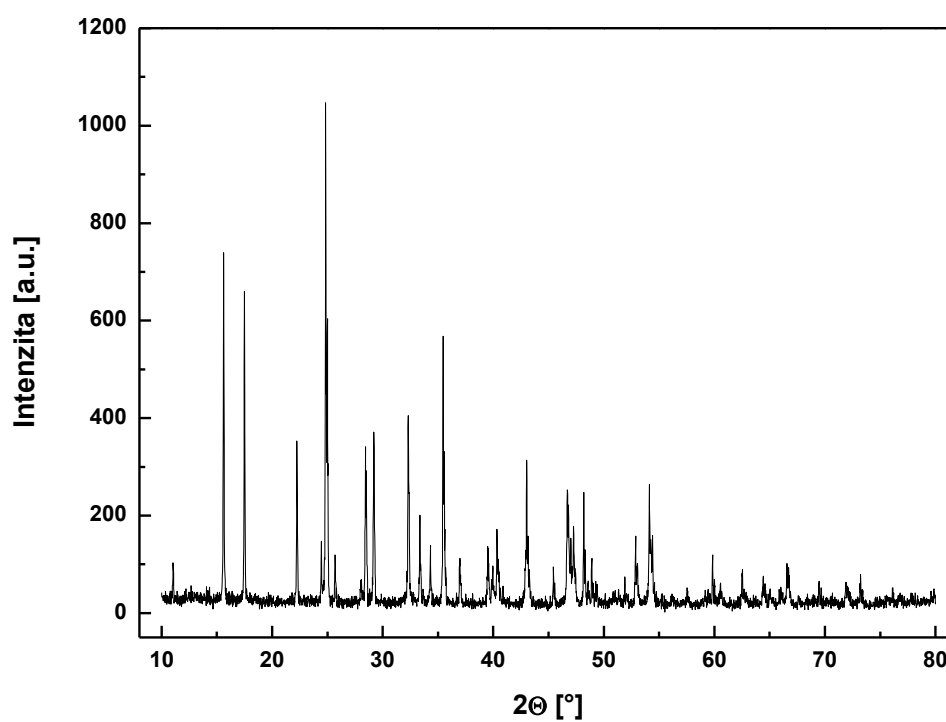
T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
	<b>PPMS</b>	61,11	70,58		<b>DSC</b>
1,90	0,01	65,64	74,70	233,15	121,32
3,08	0,05	70,14	78,49	248,15	125,74
4,08	0,13	76,18	82,71	263,15	123,32
5,04	0,27	80,72	85,91	278,15	124,60
6,00	0,49	85,27	88,64	298,15	124,86
7,14	0,91	91,33	91,86	304,15	125,16
8,23	1,48	95,87	94,39	301,15	128,31
9,13	2,08	100,41	96,43	374,15	129,61
10,14	2,87	110,99	100,78	304,15	130,40
11,26	3,90	120,07	103,52	348,15	128,31
12,08	4,75	130,67	106,00	374,15	129,61
13,41	6,28	141,26	108,31	399,15	130,40
14,38	7,50	150,35	110,16	428,15	129,23
15,42	8,83	161,41	111,90	429,15	129,67
16,55	10,30	171,48	113,48	430,15	130,12
17,14	11,09	181,55	114,80	448,15	129,89
18,39	12,79	191,63	116,09	475,15	126,23
19,72	14,61	201,74	117,06	498,15	131,12
20,42	15,65	211,84	118,05	523,15	133,25
21,14	16,71	221,95	118,29	524,15	129,27
22,66	19,00	230,01	119,22	548,15	132,64
23,47	20,30	240,07	120,44	573,15	133,64
24,30	21,61	250,14	121,54	599,15	133,78
25,18	23,00	260,19	122,32	623,15	136,86
26,08	24,44	270,23	122,00	648,15	135,11
27,01	25,92	280,31	122,84	673,15	136,87
30,00	30,85	290,35	123,44	723,15	138,02
35,78	39,39	300,51	123,73	773,15	140,33
41,13	46,82	310,65	123,19		
45,69	52,72	312,71	124,44		
50,74	58,99				
55,04	64,16				

Tabulka P-25: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $Sb_2Se_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (36), (43), (44), parametry funkcí (43) a (44) viz tabulka 25

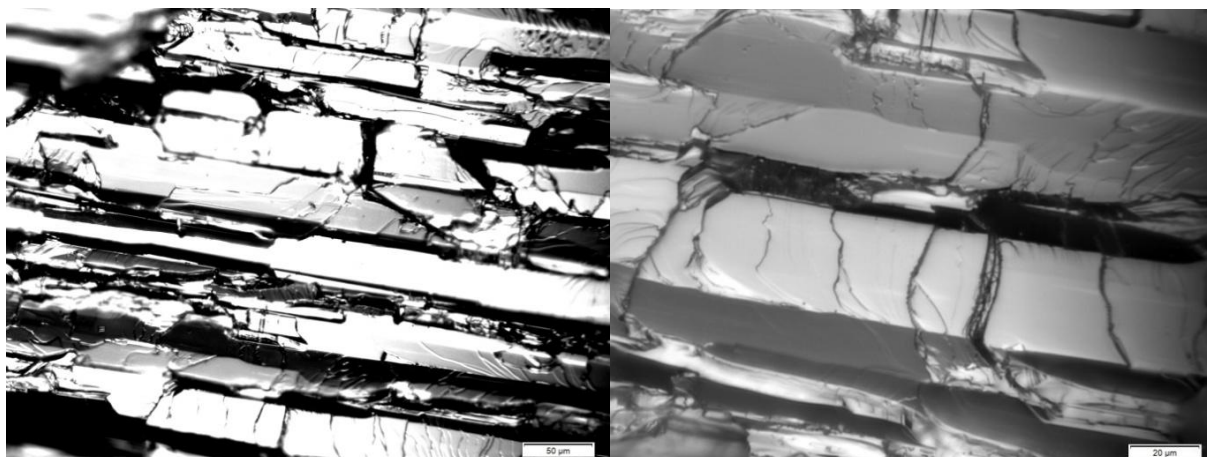
T [K]	$H_T - H_{1,9}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$S_T - S_{1,9}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$G_T - G_{1,9}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
1,9	0,00	-	-
20	-6,81	-10,09	3,29
40	-12,68	-26,13	13,46
60	-12,67	-35,95	23,27
80	-11,62	-45,43	33,80
100	-10,10	-55,06	44,96
120	-8,30	-64,94	56,64
140	-6,32	-75,09	68,77
160	-4,22	-85,51	81,29
180	-2,02	-96,18	94,16
200	0,24	-107,09	107,33
220	2,57	-118,21	120,78
240	4,94	-129,54	134,48
260	7,35	-141,07	148,42
280	9,79	-152,79	162,58
300	12,25	-164,68	176,93
320	14,73	-176,74	191,47
340	17,24	-188,95	206,19
360	19,76	-201,32	221,08
380	22,30	-213,83	236,13
400	24,85	-226,48	251,33
420	27,41	-239,26	266,67
440	29,98	-252,17	282,15
460	32,56	-265,19	297,76
480	35,16	-278,33	313,49
500	37,76	-291,59	329,35
520	40,38	-304,95	345,33
540	43,01	-318,41	361,42
560	45,65	-331,96	377,62
580	48,30	-345,62	393,92
600	50,97	-359,36	410,33
620	53,65	-373,19	426,84
640	56,35	-387,10	443,45
660	59,06	-401,09	460,15
680	61,79	-415,15	476,94
700	64,54	-429,28	493,83
720	67,31	-443,48	510,80
740	70,11	-457,75	527,86
760	72,93	-472,08	545,00
780	75,77	-486,46	562,23
800	78,64	-500,90	579,54

Tabulka P-26: Mřížkové parametry krystalického  $Sb_2S_3$

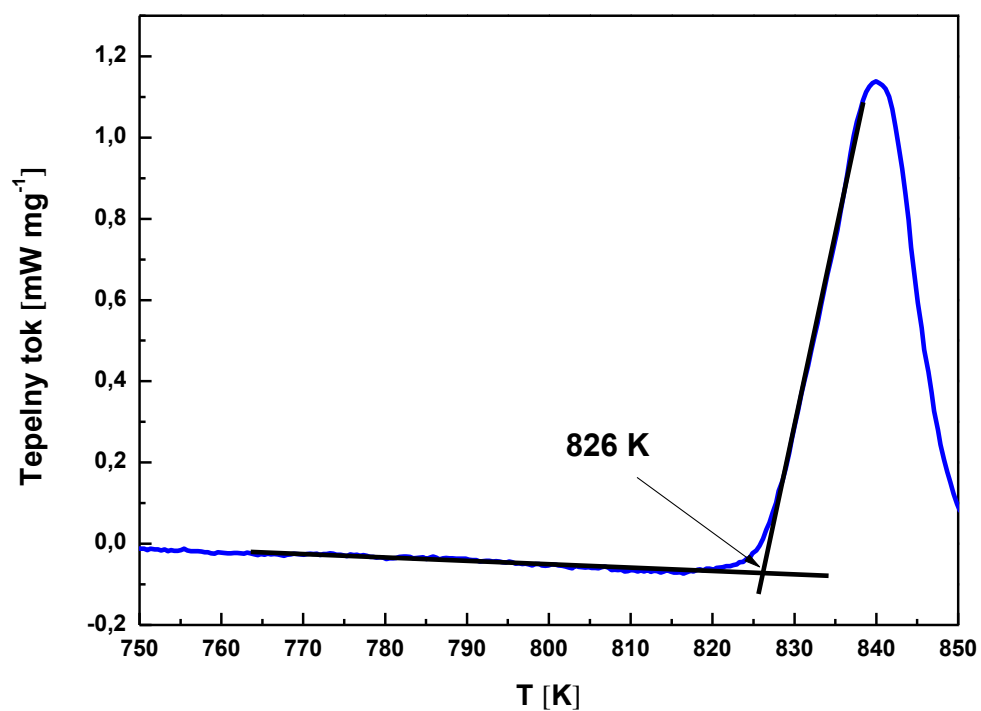
Zdroj	Mřížkový parametr [Å]		
	a	b	c
Dizertace	$11,2198 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$11,2855 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$3,8229 \pm 1 \cdot 10^{-4}$
[125]	11,299	11,31	3,8389
[133]	11,30	11,22	3,84
[134]	11,2	11,28	3,83



Obr. P-27: Difrakční záznam krystalického  $Sb_2S_3$



Obr. P-28: Snímky krystalického  $Sb_2S_3$  získané pomocí infračerveného optického mikroskopu



Obr. P-29: DTA záznam měření teploty tání krystalického  $Sb_2S_3$

Tabulka P-30: Experimentální data teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického  $Sb_2S_3$  stanovená na přístrojích PPMS 6000 a DSC Pyris 1

T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$C_P$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
	<b>PPMS</b>	50,71	41,17		<b>DSC</b>
1,89	0,01	55,01	45,09	244,15	117,40
2,03	0,01	61,08	50,33	248,15	117,04
3,08	0,03	65,62	53,89	263,15	118,13
4,08	0,08	70,13	57,41	268,15	118,52
5,04	0,16	74,65	60,54	273,15	117,15
6,00	0,32	80,69	64,92	278,15	122,80
7,14	0,63	85,25	67,98	283,15	122,44
8,22	1,05	91,30	71,70	293,15	119,37
9,13	1,49	95,85	74,60	298,15	123,87
10,14	2,07	100,39	77,23	303,15	119,90
11,26	2,80	110,96	82,77	313,15	123,02
12,07	3,39	120,04	86,78	323,15	121,86
13,41	4,48	130,65	90,76	333,15	124,95
14,38	5,33	141,24	94,22	338,15	120,15
15,42	6,26	150,32	97,21	353,15	123,54
16,55	7,29	161,38	100,13	373,15	123,21
17,14	7,84	171,43	102,60		
18,39	9,02	181,49	104,79		
19,04	9,66	191,57	106,73		
20,42	11,02	201,67	108,31		
21,14	11,77	211,77	110,03		
22,66	13,39	221,89	111,13		
23,47	14,26	231,96	112,42		
24,30	15,17	242,00	113,58		
25,16	16,12	250,08	114,36		
26,08	17,13	260,13	115,42		
27,00	18,16	270,17	116,30		
28,98	20,30	280,24	116,99		
30,01	21,43	290,28	117,55		
35,76	27,29	300,44	118,01		
41,12	32,46	310,58	117,99		
45,67	36,60	312,63	117,99		

Tabulka P-31: Teplotní závislosti změn entalpie, entropie a Gibbsovy energie krystalického  $Sb_2S_3$  vypočítané pomocí rovnic (34) – (36), (45), (46), parametry funkcí (45) a (46) viz tabulka 26

T [K]	$H_T - H_{1,9}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$S_T - S_{1,9}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$G_T - G_{1,9}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
1,9	0,00	-	-
20	-10,71	3,47	-14,18
40	-20,44	13,96	-34,41
60	-21,49	23,69	-45,18
80	-21,12	33,95	-55,07
100	-20,14	44,76	-64,89
120	-18,78	56,05	-74,84
140	-17,19	67,79	-84,97
160	-15,41	79,90	-95,31
180	-13,50	92,36	-105,86
200	-11,48	105,13	-116,61
220	-9,37	118,18	-127,55
240	-7,19	131,49	-138,69
260	-4,96	145,04	-150,00
280	-2,67	158,81	-161,48
300	-0,33	172,79	-173,12
320	2,04	186,96	-184,92
340	4,45	201,31	-196,86
360	6,88	215,83	-208,94
380	9,35	230,51	-221,16
400	11,84	245,35	-233,51
420	14,35	260,33	-245,98
440	16,88	275,45	-258,57
460	19,43	290,70	-271,27
480	22,00	306,08	-284,09
500	24,58	321,59	-297,01
520	27,17	337,21	-310,03
540	29,78	352,94	-323,16