

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studium termoelektrických vlastností monokrystalů

selenidu bismutitého s příměsí wolframu

Jiří Kulháněk

Bakalářská práce

2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří Kulhánek**
Osobní číslo: **C16709**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Studium termoelektrických vlastností monokrystalů selenidu bismutitého s příměsí wolframu**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši o termoelektrických vlastnostech selenidu bismutitého.
2. Připravte řadu monokrystalických vzorků systému $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$ (připravte vzorky s různým obsahem wolframu).
3. Fázovou čistotu a mřížkové parametry připravených vzorků ověřte pomocí rentgenové difrakční analýzy.
4. Monokrystalické vzorky charakterizujte měřením teplotních závislostí elektrické vodivosti, Hallova koeficientu a Seebeckova koeficientu.
5. Diskutujte experimentální výsledky.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů veducího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Vladimír Kucek, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 12. února 2019

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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4. 7. 2019

Jiří Kulhánek

Poděkování

Rád bych zde poděkoval Ing. Vladimíru Kuckovi Ph.D. za vedení, vstřícnost a podporu při vypracování této práce.

Dále bych chtěl poděkovat prof. Ing. Čestmírovi Drašarovi Dr. za ochotu a cenné rady.

Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině za všeobecnou podporu během mého studia na vysoké škole.

Anotace

Tato práce se zabývala výzkumem vlivu příměsi wolframu do monokrystalů selenidu bismutitého na jeho termoelektrické a transportní vlastnosti. Metodou řízeného chladnutí taveniny byla připravena řada vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$ o různých hodnotách x . Byla u nich měřena měrná elektrická vodivost, Hallův koeficient, Seebeckův koeficient a fázová čistota byla ověřena práškovou rentgenovou difrakcí. Byla zjištěna nízká rozpustnost wolframu v selenidu bismutitém ($x \leq 0,005$) a vzhledem k poklesu výkonového faktoru se příměs wolframu do selenidu bismutitého nejeví jako perspektivní pro termoelektrické aplikace.

Klíčová slova

monokrystal selenidu bismutitého, $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$, výkonový faktor, termoelektrické materiály, transportní vlastnosti, dopování, wolfram

Title

Study of thermoelectric properties of tungsten doped bismuth selenide single crystals

Annotation

This work deals with examining the influence of tungsten doping on single crystals of bismuth selenide in terms of thermoelectric and transport properties. The series of $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$ samples with varying values of x was prepared by the self-flux method. The measured properties were electrical conductivity, Hall coefficient and Seebeck coefficient. Phase purity was tested via XRD. The results showed low solubility of tungsten in bismuth selenide ($x \leq 0,005$) as well as decreased value of power factor suggesting that tungsten doping of bismuth selenide is not promising in regard to thermoelectric applications.

Keywords

bismuth selenide single crystals, $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$, power factor, thermoelectric materials, transport properties, doping, tungsten

OBSAH

Úvod.....	9
1 Teoretická část.....	10
1.1 Vlastnosti Bi_2Se_3	10
1.1 Vlastnosti TE materiálů.....	12
1.1.1 Měrná elektrická vodivost	12
1.1.2 Hallův jev.....	13
1.1.3 Seebeckův jev	14
1.1.4 Koeficient termoelektrické účinnosti.....	15
2 Experimentální část	16
2.1 Úvod.....	16
2.2 Příprava vzorků	16
2.2.1 Příprava krystalů o složení $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$	16
2.2.2 Syntéza dopantu WSe_2	16
2.3 Měření	17
2.3.1 Příprava vzorků k měření.....	17
2.3.2 Měření transportních vlastností	17
2.3.3 Seebeckův koeficient.....	18
2.3.4 Rentgenová difrakční analýza.....	19
3 Výsledky a diskuse	20
3.1 Rentgenodifrakční analýza.....	20
3.2 Transportní vlastnosti.....	22
3.2.1 Hallův koeficient/koncentrace volných nositelů proudu	22
3.2.2 Měrná elektrická vodivost	24
3.3 Termoelektrické vlastnosti	26
3.3.1 Seebeckův koeficient	26
3.3.2 Výkonový faktor	27
4 Závěr.....	28
5 Seznam použité literatury	29
6 Přílohy	30

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Tabulka 1 – Vybrané vlastnosti Bi_2Se_3	10
Obrázek 1 - Vrstevnatá krystalová struktura Bi_2Se_3	10
Obrázek 2 - Graf závislosti koeficientu termoelektrické účinnosti Z na teplotě...	11
Obrázek 3 – Schéma termoelektrického článku	14
Obrázek 4 - Graf závislosti měrné elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu...	15
Obrázek 5 - Schéma aparatury pro měření Hallova koeficientu a měrné...	18
Obrázek 6 - Sonda pro měření Seebeckova koeficientu	18
Obrázek 7 - Graf závislosti mřížkových parametrů a objemu elementární...	20
Obrázek 8 - Umístování WSe_2 do van der Waalsových poloh při vyšších...	21
Obrázek 9 - Graf závislosti koncentrace volných nositelů proudu...	22
Obrázek 10 - Graf závislosti měrné elektrické vodivosti na x pro $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$.	24
Obrázek 11 - Graf závislosti Hallovy pohyblivosti μ_H na x , vložený obrázek...	25
Obrázek 12 - Graf závislosti Seebeckova koeficientu na x pro $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$.	26
Obrázek 13 - Graf závislosti výkonového faktoru na teplotě pro různé hodnoty...	27
Obrázek 14 - Práškový rentgenogram pro $x = 0,0015$	30
Obrázek 15 - Práškový rentgenogram pro $x = 0,0075$	31

ÚVOD

Vzhledem ke snahám snížit uhlíkové emise a ztenčujícím se zásobám fosilních paliv je předmětem zájmu hledání nových a zefektivňování stávajících alternativních zdrojů elektrické energie. Mezi tyto patří termoelektrické generátory, které nabízejí možnost zužitkování odpadního tepla při rozličných procesech tak, jako přímý zdroj energie, nebo např. v kombinaci s radioaktivními materiály. Jedním ze zkoumaných aspektů je vliv příměsí na transportní a termoelektrické (TE) vlastnosti.

Jedním z nejběžněji používaných a zkoumaných materiálů v termoelektrických aplikacích v oblasti kolem 300 K je Bi_2Se_3 . [1]

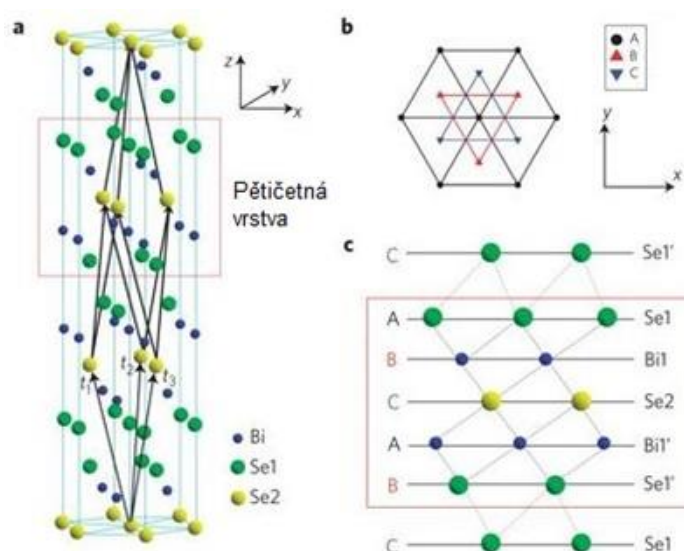
V práci [2] bylo dokázáno, že přídavek chromu do monokrystalického Bi_2Se_3 zlepšuje jeho termoelektrické vlastnosti. V této práci jsme se tedy v návaznosti na [2] zaměřili na výzkum vlivu stechiometrického přídavku wolframu, který se stejně jako chrom nachází v 6. skupině, na termoelektrické vlastnosti monokrystalického Bi_2Se_3 .

Za tímto účelem byly připraveny vzorky $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$ o různých hodnotách x a byla provedena teplotní měření měrné elektrické vodivosti, Hallova koeficientu a Seebeckova koeficientu a také prášková rentgenová difrakce.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vlastnosti Bi_2Se_3

Selenid bismutitý spadá do skupiny polovodičů takzvané tetradymitové struktury, které jsou hojně využívány v termoelektrických aplikacích [1] a mimo jiné jsou v poslední době zkoumané jako topologické izolátory [3]. Jedná se o látky s romboedrickou mřížkou z prostorové grupy $D_{3d}^5 - (R\bar{3}m)$, kterou je možné popsat jako hexagonální strukturu skládající se z pětičlenné série vrstev $\text{VI}^1 - \text{V} - \text{VI}^2 - \text{V} - \text{VI}^1$, které se dále opakují. (viz obrázek 1) Pro Bi_2Se_3 platí že VI^1 je Se^1 , VI^2 je Se^2 a V je Bi.



Obr. 1 Vrstevnatá krystalová struktura Bi_2Se_3 , b) Pohled ve směru osy $z =$ krystalografická osa c , c) Pohled z boku (upraveno z [2]).

Mřížkové parametry Bi_2Se_3 v této struktuře a některé jeho další vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

a [nm]	0,413 [4]
c [nm]	2,870 [4]
E_g [eV]	0,23 [5]
$T_{\text{tání}}$ [°C]	706 [4]

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti Bi_2Se_3

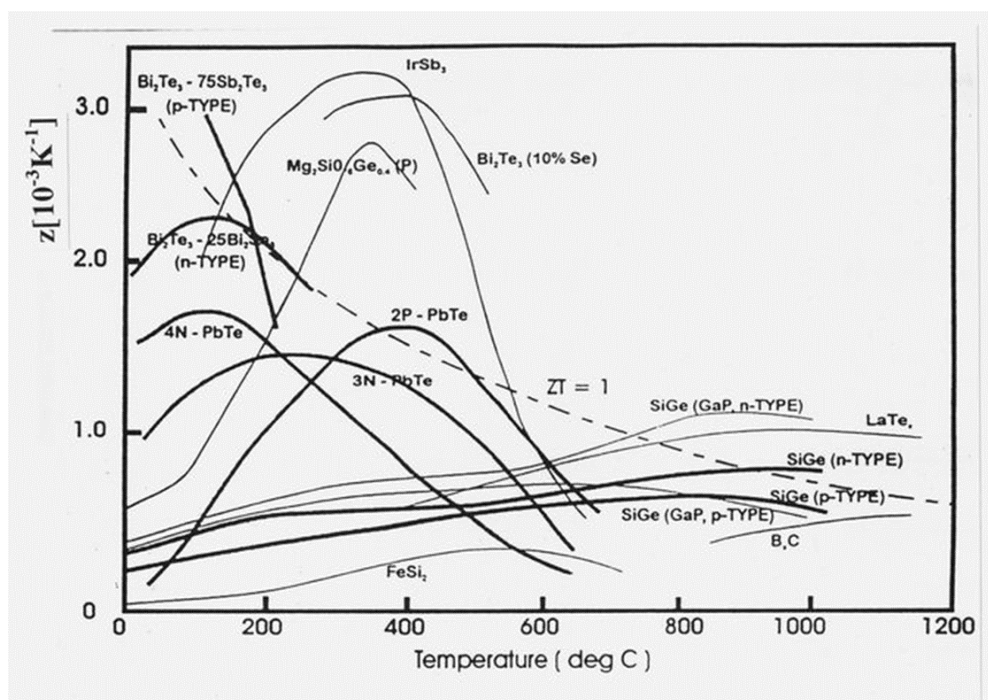
Při přípravě Bi_2Se_3 z taveniny stechiometrického složení vznikají krystaly s nadstechiometrií bismutu. Např. podle [4] vznikají ve složení 40,02 % Bi and 59,98 % Se. Ve struktuře Bi_2Se_3 se přirozeně vyskytují dva hlavní druhy poruch[6], kladně nabitě selenové vakance V_{Se}^+ (a $\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$) a záporně nabitě antistrukturální defekty Bi_{Te}^- . Výsledná koncentrace volných nositelů proudu je podle [7] potom:

$$[e^-] = [\text{V}_{\text{Se}}^+] - [\text{Bi}_{\text{Te}}^-]. \quad (1.1)$$

Selenové vakance v tomto případě převažují a Bi_2Se_3 se proto běžně chová jako úzkopásový

Polovodič typu N s hodnotou zakázaného pásu $E_g = 0,23$ eV.

Bi_2Se_3 je stejně jako ostatní sloučeniny tetradymitového typu nejvíce využíván v oblasti okolo 300 K. (obrázek 2 porovnání TE materiálů v závislosti na teplotě)



Obr. 2 Graf závislosti koeficientu termoelektrické účinnosti Z na teplotě pro prakticky používané materiály [8]

1.1 Vlastnosti TE materiálů

1.1.1 Měrná elektrická vodivost

Měrná elektrická vodivost je fyzikální veličina, která popisuje schopnost látky vést elektrický proud. Pokud na materiál obsahující volné nositele proudu působí vnější elektrické pole o intenzitě \mathbf{E} existuje vektor hustoty proudu \mathbf{J} , jenž lze popsat vztahem:

$$\mathbf{J} = qN\mathbf{v}_d \quad (1.2)$$

Kde q je náboj nositelů, N je jejich koncentrace a \mathbf{v}_d jejich driftová rychlost. Driftovou rychlost v polovodiči obsahujícím elektrony i díry lze dále vyjádřit jako:

$$\mathbf{v}_n = -\mu_n\mathbf{E} \quad (1.3)$$

pro elektrony a

$$\mathbf{v}_p = \mu_p\mathbf{E} \quad (1.4)$$

pro díry, kde μ je pohyblivost volných nositelů proudu (μ_n - elektronů, μ_p - děr).

Celková hustota proudu je potom součtem hustoty proudu elektronů a děr jako:

$$\mathbf{J} = -qN_e\mathbf{v}_n + qN_p\mathbf{v}_p = (-q\mu_nN_e + q\mu_pN_p)\mathbf{E} \quad (1.5)$$

Kde N_p je koncentrace děr, N_e koncentrace elektronů a q je roven elementárnímu náboji $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

Vztah mezi \mathbf{E} a \mathbf{J} je podle Ohmova zákona možno popsat pomocí rovnice:

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \quad (1.6)$$

Kde σ je měrná elektrická vodivost, kterou lze vyjádřit jako:

$$\sigma = -e\mu_nN_e + e\mu_pN_p \quad (1.7)$$

1.1.2 Hallův jev

Hallův jev nastává, pokud polovodič, na který působí elektrické pole o intenzitě \mathbf{E} je umístěn do magnetického pole s magnetickou indukcí \mathbf{B} . Na procházející nabitě částice poté působí Lorentzova síla \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v}_d \times \mathbf{B}) \quad (1.8)$$

Kde q je náboj dané částice a \mathbf{v}_d je její driftová rychlost.

Pokud je směr magnetického pole kolmý na směr procházejícího proudu, dochází k hromadění kladně a záporně nabitých nositelů proudu na opačných stranách polovodiče. Vzniká Hallovo napětí U_H o velikosti:

$$U_H = \frac{I B}{q n d} \quad (1.9)$$

Kde q je náboj nositelů proudu, n je jejich koncentrace, d je tloušťka vzorku polovodiče a I je elektrický proud. Výraz $1/qn$ lze potom nazvat Hallovým koeficientem R_H :

$$R_H = \frac{1}{q n} \quad (1.10)$$

Hallovo napětí je měřeno za účelem zjištění polarit volných nositelů proudu a výpočtu Hallovy pohyblivosti.

Hallova pohyblivost μ_H je součin Hallova koeficientu R_H a měrné elektrické vodivosti σ a její pozorování slouží k odhadu mechanismu rozptylu volných nositelů proudu.

1.1.3 Seebeckův jev

Seebeckův jev je přímou přeměnou gradientu teplot na elektrické napětí. Předpokládejme vodivě spojené materiály A a B (viz obrázek 3) s rozdílnými kontaktními potenciály φ_A a φ_B pak na obou spojích budou kontaktní napětí U_{AB} kde platí:

$$U_{AB} = \varphi_A - \varphi_B \quad (1.11)$$

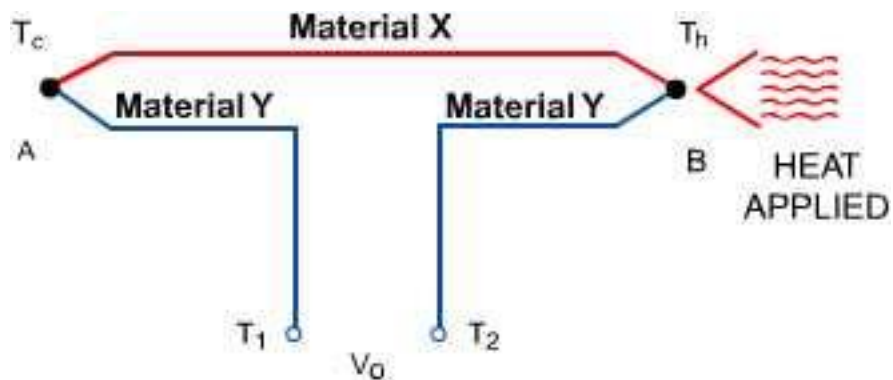
Jelikož potenciály φ_A a φ_B jsou závislé na teplotě, závisí na teplotě i kontaktní napětí U_{AB} . Pokud jsou teploty T_1 a T_2 na obou spojích rozdílné vzniká elektromotorické napětí U :

$$U = U_{AB(T_2)} - U_{AB(T_1)} \quad (1.12)$$

Tento jev je popisován pomocí tzv. Seebeckova koeficientu. Pokud je rozdíl teplot $\Delta T = T_2 - T_1$ malý (řádově do desítek kelvinů) lze pro výpočet Seebeckova koeficientu S_{AB} uplatnit lineární vztah:

$$S_{AB} = \frac{U}{\Delta T} \quad (1.13)$$

Z hodnoty Seebeckova koeficientu lze odhadnout typ vodivosti, kladné hodnoty S pro polovodiče typu P a záporné hodnoty S polovodiče typu N.



Obr. 3 Schéma termoelektrického článku, převzato z [10]

1.1.4 Koeficient termoelektrické účinnosti

K popisu termoelektrických vlastností materiálu se používá koeficient termoelektrické účinnosti Z popř. jeho bezrozměrná podoba ZT :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1.14)$$

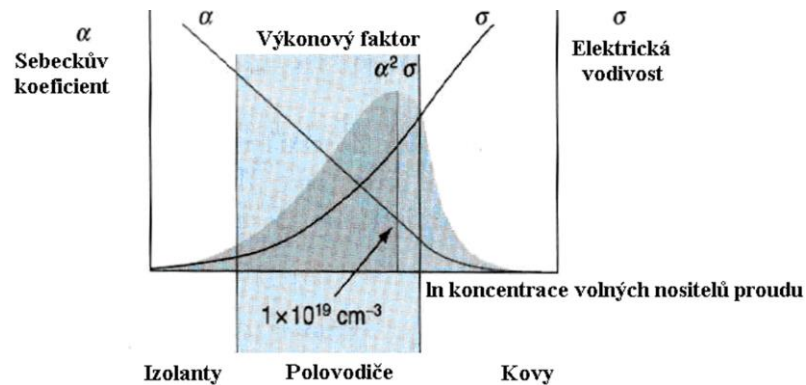
$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1.15)$$

kde S je Seebeckův koeficient, σ je elektrická vodivost a κ je tepelná vodivost a T je termodynamická teplota. Jelikož v rámci této práce nebyla z praktických důvodů měřena tepelná vodivost soustředili jsme se na tzv. Výkonový faktor PF:

$$PF = \sigma S^2 \quad (1.16)$$

pro posouzení výsledků z hlediska TE aplikací.

Jelikož všechny zmíněné vlastnosti jsou úzce spjaty s koncentrací volných nositelů proudu je účelem pomoci dopování dospět takové koncentrace která maximalizuje hodnotu výkonového faktoru. (viz obrázek 4)



Obr. 4 Graf závislosti měrné elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a výkonového faktoru na koncentraci volných nositelů proudu v materiálu

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Úvod

Cílem experimentální části bylo připravit monokrystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$ o různých koncentracích wolframu ($x=0; 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0015; 0,0035$) a změřit jejich měrnou elektrickou vodivost, Hallův koeficient, Seebeckův koeficient a provést rentgenovou difrakční analýzu.

2.2 Příprava vzorků

2.2.1 Příprava krystalů o složení $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$

Prvky Bi a Se o čistotě 99,999% byly odváženy do křemenných ampulí v daných stechiometrických poměrech. W byl navážen ve formě připraveného dopantu WSe_2 . Ampule byly evakuovány a zataveny. Syntéza probíhala v horizontální trubkové peci po dobu 18 dní. Nejprve se teplota zvyšovala z pokojové teploty na 400°C při ohřevu rychlostí $1^\circ\text{C}/\text{min}$, na této hodnotě se teplota poté držela 24h. Následně se provedl ohřev na 500°C rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a teplota se držela na 500°C dalších 24h, načež se provedl ohřev na 770°C rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Po 6 hodinách na 770°C se ampule nechaly chladnout rychlostí $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ do teploty 550°C , na které se nechaly po dobu 14 dnů. Nakonec byly vzniklé ingoty zakaleny vytažením ampulí z pece. Takto byly připraveny vzorky $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$ o hodnotách 0; 0,001; 0,0015; 0,0025; 0,0035; 0,005; 0,0075 a 0,01.

2.2.2 Syntéza dopantu WSe_2

Prvky W a Se o vysoké čistotě byly odváženy do křemenné ampule ve stechiometrickém poměru. Ampule byly evakuovány a zataveny a umístěny do horizontální trubkové pece. Nejprve se teplota zvyšovala z pokojové teploty na 100°C při ohřevu rychlostí $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$, na této hodnotě se teplota poté držela 24h. Poté se opět provedl ohřev na 300°C rychlostí $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ a teplota se držela na 300°C dalších 24h. Dále se provedl ohřev na 500°C ($0,1^\circ\text{C}/\text{min}$) a teplota se na této hodnotě držela cca 4 dny, načež se opět provedl ohřev na 600°C ($0,1^\circ\text{C}/\text{min}$), kde se teplota držela 24h a následně na 700°C ($0,1^\circ\text{C}/\text{min}$; 24h). Nakonec se provedl ohřev na 810°C ($0,1^\circ\text{C}/\text{min}$) tato teplota se udržovala po dobu 12 dní, načež se materiál zakalil vytažením na vzduch.

2.3 Měření

2.3.1 Příprava vzorků k měření

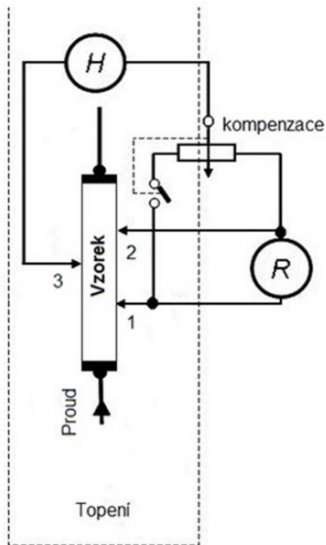
Z ingotů byly pomocí žiletky vyštípnuty a ořezáním připraveny vzorky pro měření o velikostech přibližně 15x4x0,3 mm.

Pro měření Hallova koeficientu a elektrické vodivosti na ně byly připevněny 2 proudové kontakty pomocí pasty AquaDAG (Aqueous Deflocculated Acheson Graphite) a 3 napěťové kontakty vpalováním pomocí platinového drátku. Kontakty byly následně připájeny cínovou pájkou k sondě.

Bylo provedeno měření Hallova koeficientu, měrné elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu. Následně byly vzorky převedeny na prášek a podrobeny rentgenové difrakční analýze.

2.3.2 Měření transportních vlastností

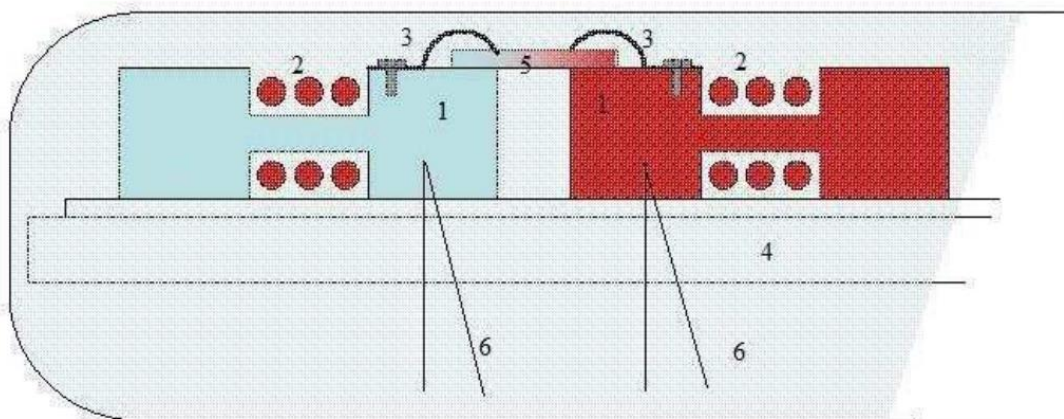
Hallovo napětí U_H a elektrická vodivost σ byly měřeny za průchodu střídavého proudu o velikosti 0,02 A ve stejnosměrném magnetickém poli o velikosti 0,61 T. Uspořádání lze vidět na obrázku 5. Hallovo napětí bylo měřeno mezi kontakty 2 a 3, výsledná hodnota byla získána zprůměrováním Hallových napětí naměřených při opačných orientacích magnetického pole U_{HI} a U_{HII} . Hodnota Hallovy konstanty R_H byla vypočítána ze známé velikosti elektrického proudu procházejícího vzorkem známé tloušťky d za působení magnetického pole o známé magnetické indukci \mathbf{B} . Na stejném vzorku byla současně měřena měrná elektrická vodivost σ . Ze změřeného napětí U mezi kontakty 1 a 2 vzdálenými od sebe známou délkou l , protékající proudem I (0,02 A) vzorkem o průřezu S byla spočítána měrná elektrická vodivost. Hodnoty R_H a σ byly změřeny v teplotním intervalu od 100 do 450 K. Chlazení bylo provedeno za pomoci tekutého dusíku, zatímco ohřev byl zprostředkován pomocí odporového topení.



Obr. 5 Schéma aparatury pro měření Hallova koeficientu a měrné elektrické vodivosti

2.3.3 Seebeckův koeficient

Měření bylo prováděno pomocí sondy na obrázku 6 při stálém teplotním gradientu v rozmezí 3-3,5 °C. Teplotní rozdíl byl udržován zahříváním jednoho bloku vnitřním topením. Měření probíhalo v teplotním intervalu od 78,15 do 453,15 K. Teplota obou bloků byla snímána termočláanky (měď – konstantan). Seebeckův koeficient byl pak určen na základě vztahu 1.13.



Obr. 6 Sonda pro měření Seebeckova koeficientu; 1 – měděné bloky (držáky vzorku), 2 – odporový ohřev, 3 – přítlačná pérka, 4 – nosná tyč, 5 – vzorek, 6 – termočláanky

2.3.4 Rentgenová difrakční analýza

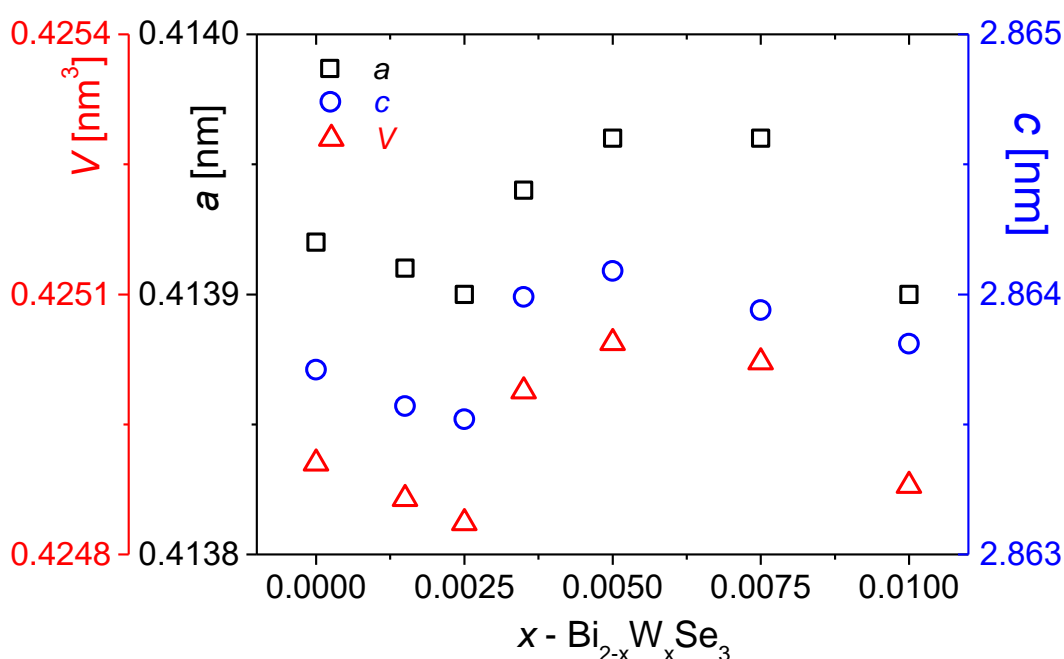
Pro ověření fázové čistoty monokrystalů byla využita prášková rentgenová difrakce. Měřené vzorky byly rozetřeny v achátové misce na jemný prášek. Měření probíhalo na přístroji D8 Advance Diffractometer s Bragg-Brentanovou geometrií od firmy Bruker AXS a bylo provedeno za laboratorní teploty.

K výpočtu mřížkových parametrů byla využita Rietveldova metoda.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Rentgenodifrakční analýza

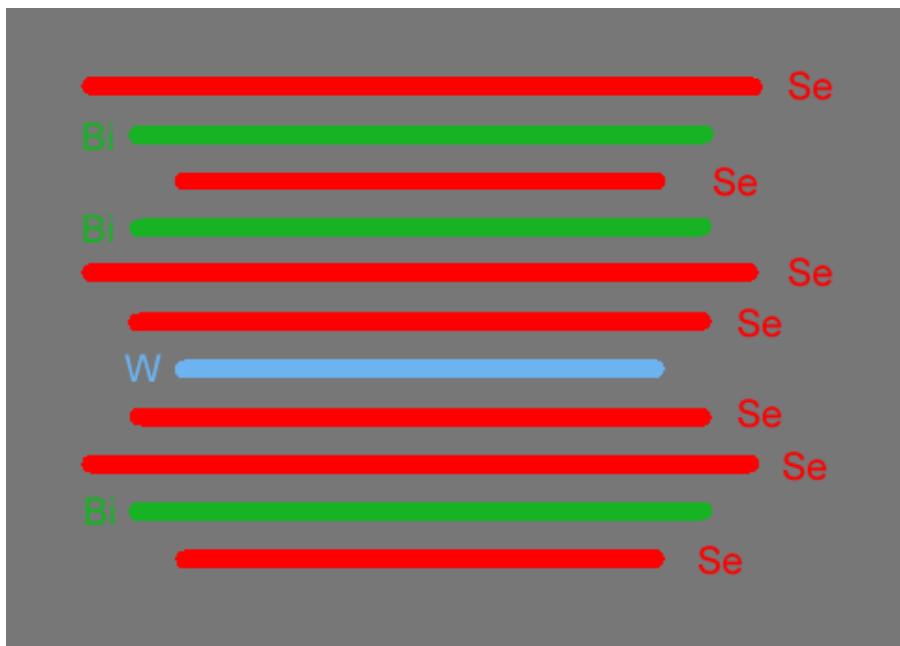
Jak mřížkové parametry a a c , tak objem elementární buňky V krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$ nejprve s rostoucí hodnotou x klesají a dosahují minima pro $x = 0,0025$ a následně prudce stoupají a dosahují maxima okolo $x = 0,005$, při přechodu na $x = 0,0075$ nedochází k zásadním změnám a pro $x = 0,01$ všechny parametry opět klesají.



Obr. 7 Graf závislosti mřížkových parametrů a objemu elementární buňky na x

Na základě těchto výsledků lze učinit tyto závěry. Pro $x = 0,0015$ a $x = 0,0025$ se lze domnívat, že dochází k tvorbě substitučních poruch W_{Bi} , kde atomy W substituuji za atomy Bi v krystalové mřížce. To je v souladu s faktem, že krystalový poloměr atomu wolframu je menší než krystalový poloměr atomu bismutu (0,076 vs. 0,09 nm). Pro koncentrace $x > 0,0025$ lze předpokládat, že začíná docházet ke vstupu atomů W také do intersticiálních poloh, v jehož důsledku dochází k nárůstu mřížkových parametrů a objemu elementární buňky. Atomy W mohou obsazovat, jak intersticiální polohy ve van der Waalově (vdW) mezeře – mezi tzv. quasi-freestanding phase (QP), tak intersticiální polohy v rámci QP. Pro koncentraci $x = 0,0075$ dochází k vzniku WSe_2 , jak dokumentuje práškový rentgenogram –

obrázek 15 v příloze. WSe_2 , která je rovněž vrstevnatého charakteru s vdW vazbou mezi vrstvami. Nevytváří však QP ale triplety Se-W-Se. Zabudování této fáze do Bi_2Se_3 je znázorněno na obrázku 8. Tyto závěry jsou ve shodě s níže uvedenou analýzou transportních parametrů.

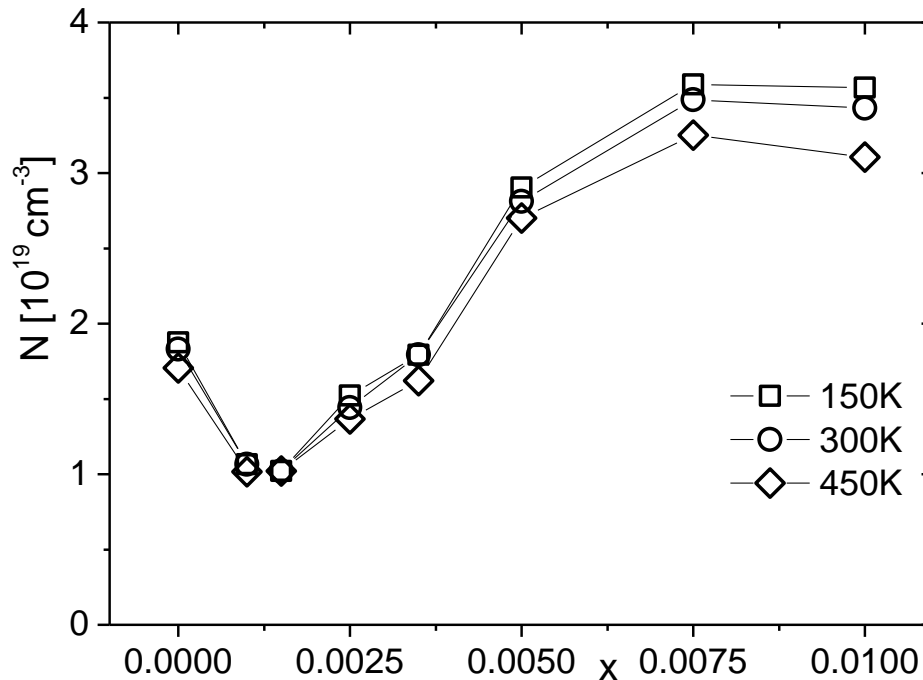


Obr. 8 Umístování WSe_2 do van der Waalsových poloh při vyšších hodnotách x

Ze zjištěných hodnot mřížkových parametrů a objemu elementární buňky lze předpokládat, že rozpustnost W v Bi_2Se_3 při stechiometrickém přídávku je s jistotou $x < 0,0075$.

3.2 Transportní vlastnosti

3.2.1 Hallův koeficient/koncentrace volných nositelů proudu



Obr. 9 Graf závislosti koncentrace volných nositelů proudu na x pro $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$.

Na obrázku 9 uvádíme koncentraci volných nositelů náboje v závislosti na x v $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$. Vzhledem k záporné hodnotě Hallova koeficientu $-R_H$ jsou volnými nositeli náboje elektrony. Koncentrace volných elektronů významně klesá pro $x = 0,001$ a $x = 0,0015$. Tento pokles je spojen se substitučním způsobem zabudování atomů W do hostitelské struktury. Vzhledem k tomu, že W má vyšší hodnotu elektronegativity, dochází k polarizaci vazeb a k následnému zvýšení energie tvorby defektů. Dominantními defekty v Bi_2Se_3 jsou Se vakance, V_{Se} a antistrukturní defekty Bi na místě po Se, Bi_{Se} . První je kompenzován elektrony, zatímco druhý je kompenzován děrami podle rovnic



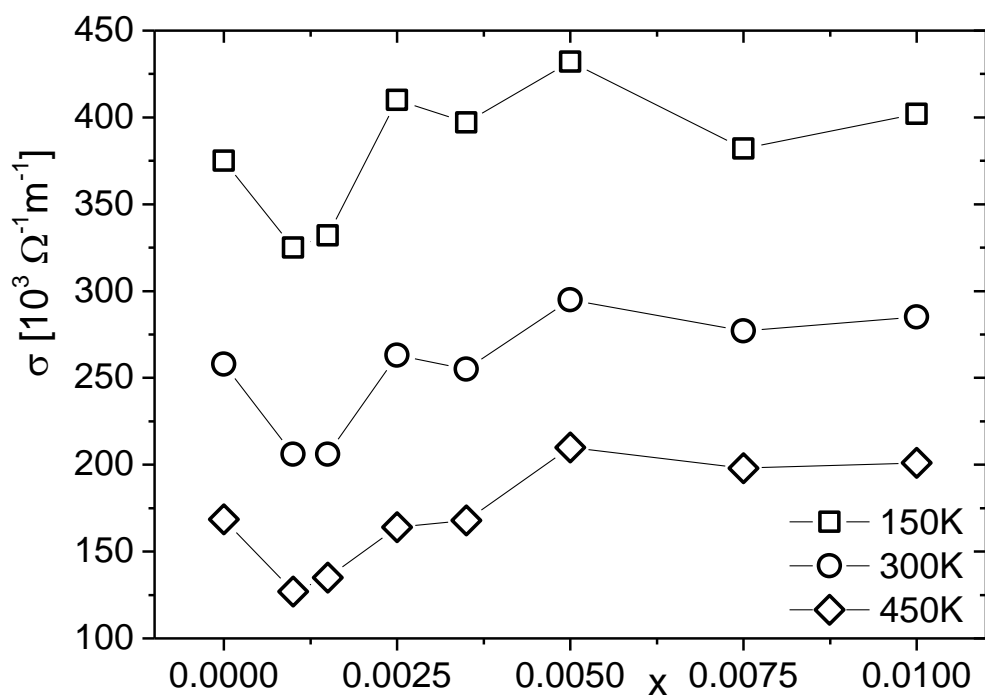
Experiment naznačuje, že dochází především k potlačování koncentrace Se vakancí, což vede k poklesu koncentrace volných elektronů. Samotné substituční defekty zřejmě neprodukují žádné volné nositele náboje, a to vzhledem ke stejné valenci wolframu a bismutu. To vede k tomu, že defekty W_{Bi} zůstávají nenabitě, a tedy elektricky neutrální.

Pro hodnoty $x = 0,0025$; $x = 0,0035$ a $x = 0,005$ dochází k postupnému vzrůstu koncentrace volných elektronů. To je v souladu s tvorbou W intersticiálů W_i . Kovové atomy se v intersticiálních polohách nejčastěji ionizují za uvolnění elektronu. Tato ionizace je umožněna velkou permitivitou prostředí, která snižuje ionizační energii. I v tomto případě, se W_i ionizuje podle rovnice



Pro hodnoty $x > 0,005$ vzniká další fáze WSe_2 a nedochází tedy k podstatným změnám v koncentraci volných elektronů.

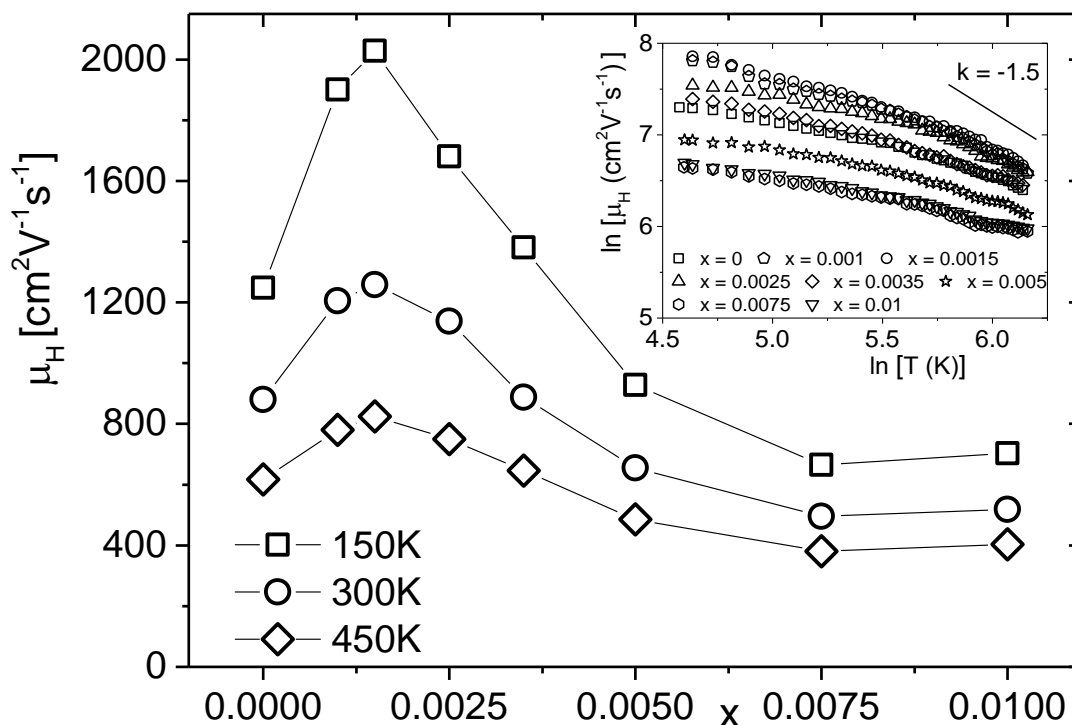
3.2.2 Měrná elektrická vodivost



Obr. 10 Graf závislosti měrné elektrické vodivosti na x pro $Bi_{2-x}W_xSe_3$.

Měrná elektrická vodivost se podstatně nemění. Je však zřejmé minimum okolo $x = 0,001$. To je spojeno s poklesem koncentrace volných elektronů diskutovaným výše. Pouze mírný vzestup elektrické vodivosti pro $x > 0,0015$ je nejspíš v důsledku poklesu pohyblivosti volných elektronů spojené s tvorbou intersticiálních atomů W. To je diskutováno níže.

3.2.3 Hallova pohyblivost



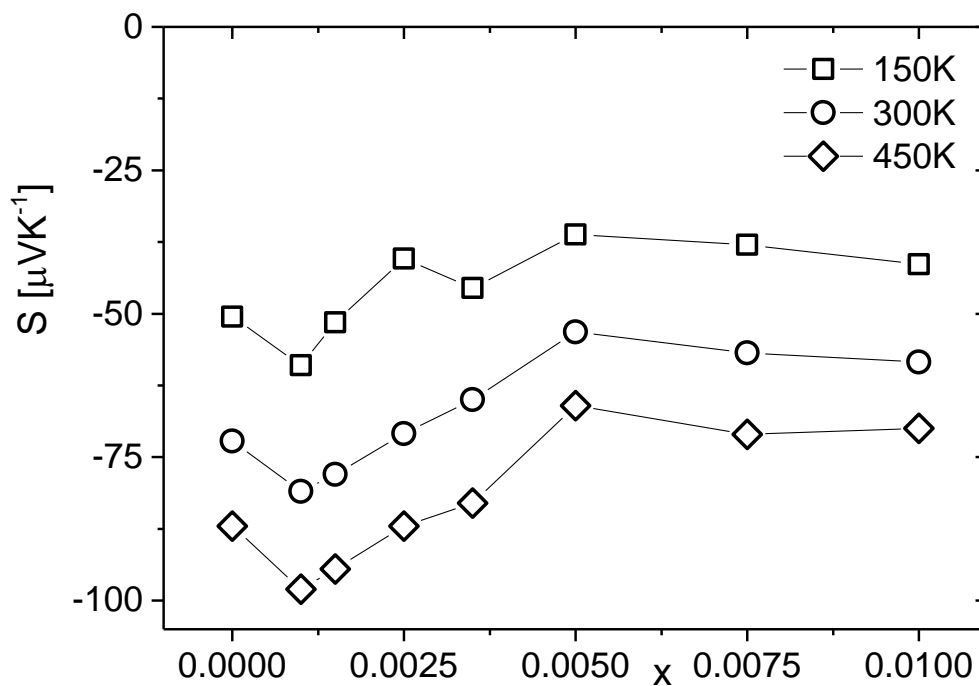
Obr. 11 Graf závislosti Hallovy pohyblivosti μ_H na x , vložený obrázek – graf závislosti logaritmu Hallovy pohyblivosti na logaritmu teploty pro $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$.

Hallova pohyblivost μ_H (viz obrázek 11) dosahuje maxima okolo hodnota $x = 0,001$ a $x = 0,0015$. To je spojeno s poklesem koncentrace Se vakancí, které tvoří významná rozptylová centra elektronů. Je zřejmé, že rozptyl elektronů na substitučních poruchách W_{Bi} je mnohem méně významný, než rozptyl na V_{Se} . Z vloženého obrázku v Obr.9 je zřejmé, že při vyšších teplotách je dominantním rozptylem volných elektronů rozptyl na akustických fononech (odpovídá směrnici $k=-1,5$). Při nižších teplotách se u všech vzorků projevuje pokles směrnice. Tento pokles je spojen se substitučním způsobem zabudování atomů W do hostitelské struktury. Vzhledem k tomu, že W má vyšší hodnotu elektronegativity, dochází k polarizaci vazeb a k následnému zvýšení energie tvorby defektů. Dominantními defekty v Bi_2Se_3 jsou Se vakance, V_{Se} a antistrukturální defekty Bi na místě po Se, Bi_{Se} . První je kompenzován elektrony, zatímco druhý příměs rozptylu na ionizovaných příměsích (odpovídá směrnici 1,5).

3.3 Termoelektrické vlastnosti

3.3.1 Seebeckův koeficient

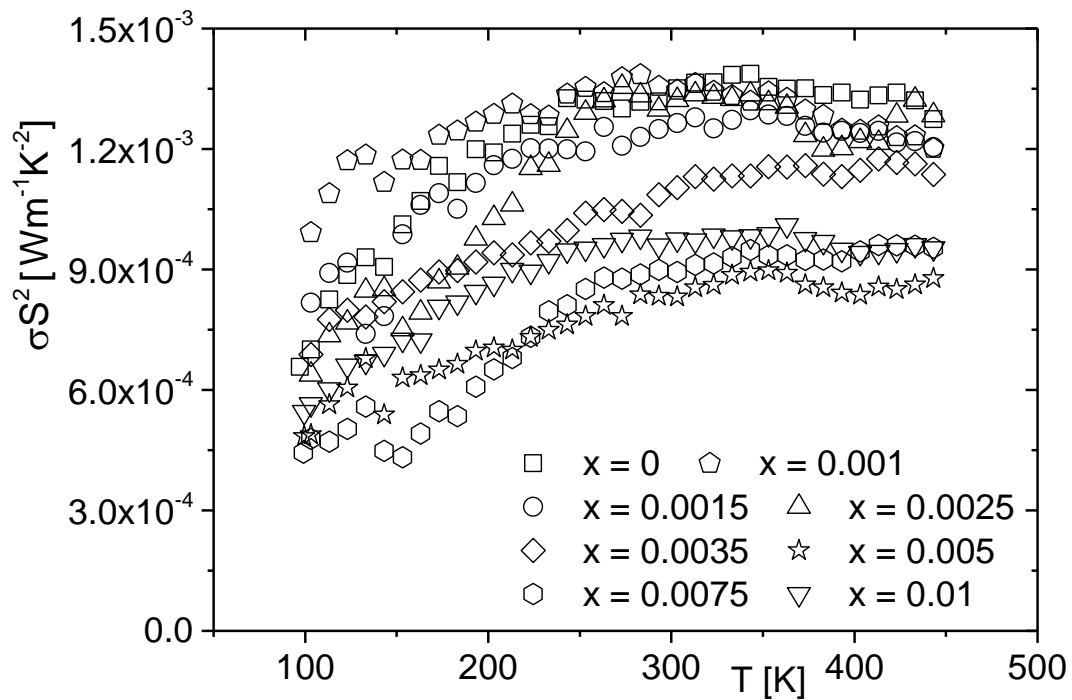
Seebeckův koeficient S v absolutní hodnotě stoupá s obsahem wolframu ve vzorcích a dosahuje maxima pro hodnoty $x = 0,001$ a $x = 0,0015$. To je v souladu se zvýšenou pohyblivostí volných elektronů. Další zvyšování obsahu wolframu ve vzorcích je spojeno s poklesem absolutní hodnoty S v důsledku růstu koncentrace elektronů a poklesu jejich pohyblivosti.



Obr. 12 Graf závislosti Seebeckova koeficientu na x pro $Bi_{2-x}W_xSe_3$.

3.3.2 Výkonový faktor

V důsledku klesající vodivosti pro nízké hodnoty x a klesající absolutní hodnoty Seebeckova koeficientu pro vyšší hodnoty x je hodnota výkonového faktoru σS^2 pro všechny dopované vzorky s výjimkou $x = 0,001$ v oblastech okolo 150 K nižší než u čistého Bi_2Se_3 . Z toho plyne, že z hlediska termoelektrických vlastností je dopování Bi_2Se_3 wolframem nevýhodné.



Obr. 13 Graf závislosti výkonového faktoru na teplotě pro různé hodnoty x pro $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$.

4 ZÁVĚR

Metodou řízeného chlazení taveniny v horizontální odporové peci byla připravena řada monokrystalických vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x\text{Se}_3$, pro $x = 0; 0,001; 0,0015; 0,0025; 0,0035; 0,005; 0,0075$ a $0,01$.

Vzorky byly charakterizovány měřením Hallova koeficientu, měrné elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu v rozsahu teplot 100 do 450 K a práškovou rentgenovou difrakcí.

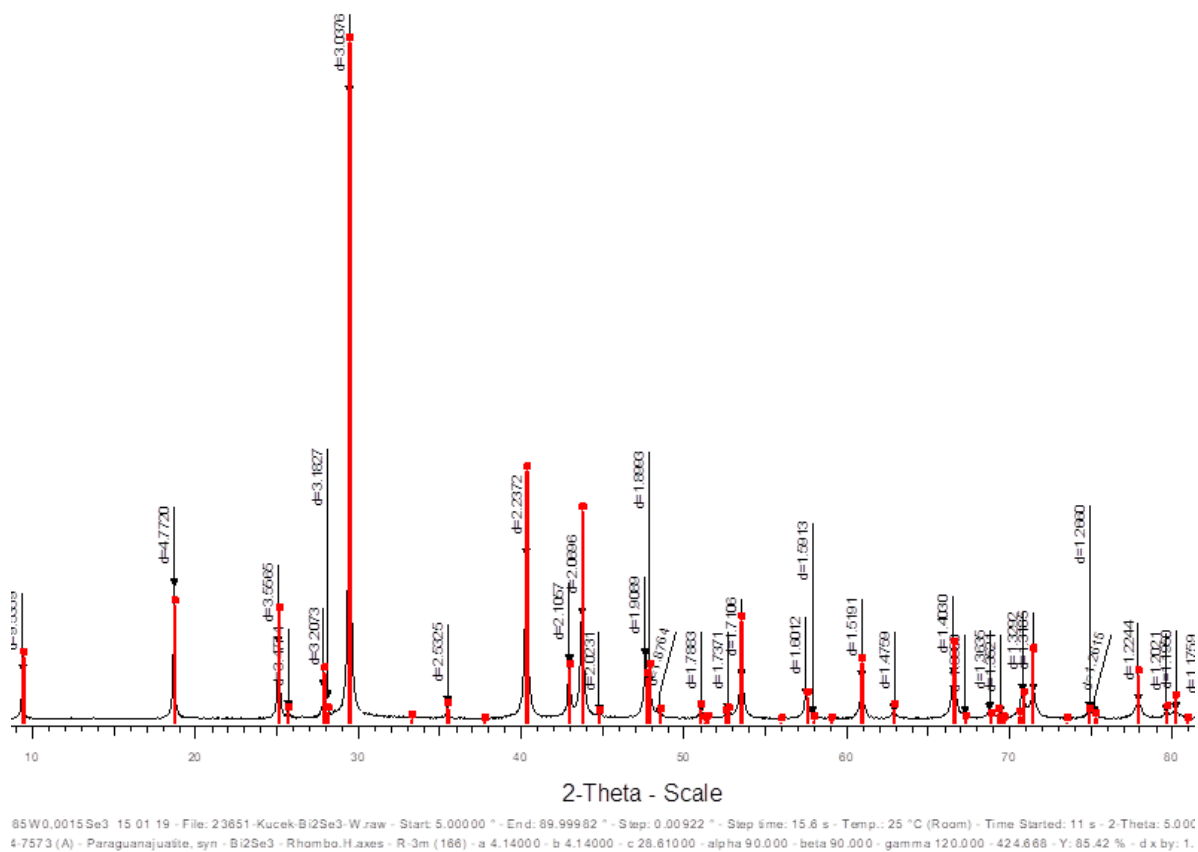
Z výsledků je patrná nízká rozpustnost W v Bi_2Se_3 ($x \leq 0,005$), pro $x > 0,005$ připravené vzorky obsahují druhou fázi WSe_2 . S přidavkem wolframu všechny parametry elementární buňky nejprve klesají a následně pro $x > 0,0025$ stoupají. Koncentrace elektronů se nejprve snižuje pro $x = 0,001$ a $0,0015$ a dále roste pro $x > 0,0015$. To lze vysvětlit tvorbou defektů v důsledku dopování wolframem. Prvotní pokles koncentrace elektronů je spojen se substitučním způsobem zabudování atomů W do hostitelské struktury. Samotné bodové defekty W_{Bi} sice neprodukují žádné volné nositele, avšak interagují s nativními defekty, především Se vakancemi. Koncentrace Se vakancí klesá, a to je spojeno s poklesem koncentrace elektronů. Pokles koncentrace vakancí je dokumentována i vzrůstem Hallovy pohyblivosti pro malá x . Pro vyšší x pohyblivost elektronů klesá v důsledku tvorby intersticiálních poruch W_i . Seebeckův koeficient v absolutní hodnotě mírně roste pro $x = 0,001$, ale poté klesá pro vyšší hodnoty x . Zvýšený Seebeckův koeficient a pohyblivost elektronů pro malá x by mohly naznačovat i zlepšení termoelektrických vlastností. Avšak vzhledem k malé elektrické vodivosti vzorků nepozorujeme žádný významný vzrůst výkonového faktoru, spíš naopak. Stechiometrická příměs wolframu do Bi_2Se_3 se tedy nejeví jako perspektivní s ohledem na využití studovaného materiálu pro termoelektrické aplikace.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J.: *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, Berlin, Heidelberg (2001). ISBN 978-3-662-04569-5
2. Thermoelectric and magnetic properties of Cr-doped single crystal Bi₂Se₃ – Search for energy filtering. Cermak P., Ruleova P., et. al.: *J. Solid State Chem.* 258, 768 (2018).
3. Colloquium: Topological insulators. M.Z.Hasan and C.L Kane, *Rev. Mod. Phys.* 82, 3045(2010)
4. Abrikosov N.Ch a kol.: *Semiconducting II-IV, IV-VI and V-VI compounds*, Plenum Press, New York (1969). ISBN 978-1-4899-6373-4
5. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. Miller G.R., Che-Yu-Li: *J. Phys. Chem. Sol.* 26, 173 (1965).
6. Lattice point defects and free-carrier concentration in Bi_{2+x}Te₃ and Bi_{2+x}Se₃ crystals. Horak J., Navratil J., Stary Z.: *J. Phys. Chem. Solids* 53, 1067 (1992).
7. Scherrer H. and Scherrer S.: in *Handbook of Thermoelectrics*, edited by D.M. Rowe, CRC Press, New York, 239-255 (1995). ISBN 9780849301469
8. *Thermoelectric Technical Reference* [online]. In: . [cit. 2017-03-19].
Dostupné z: <https://thermal.ferrotec.com/technology/thermoelectric-reference-guide/thermalref01/>

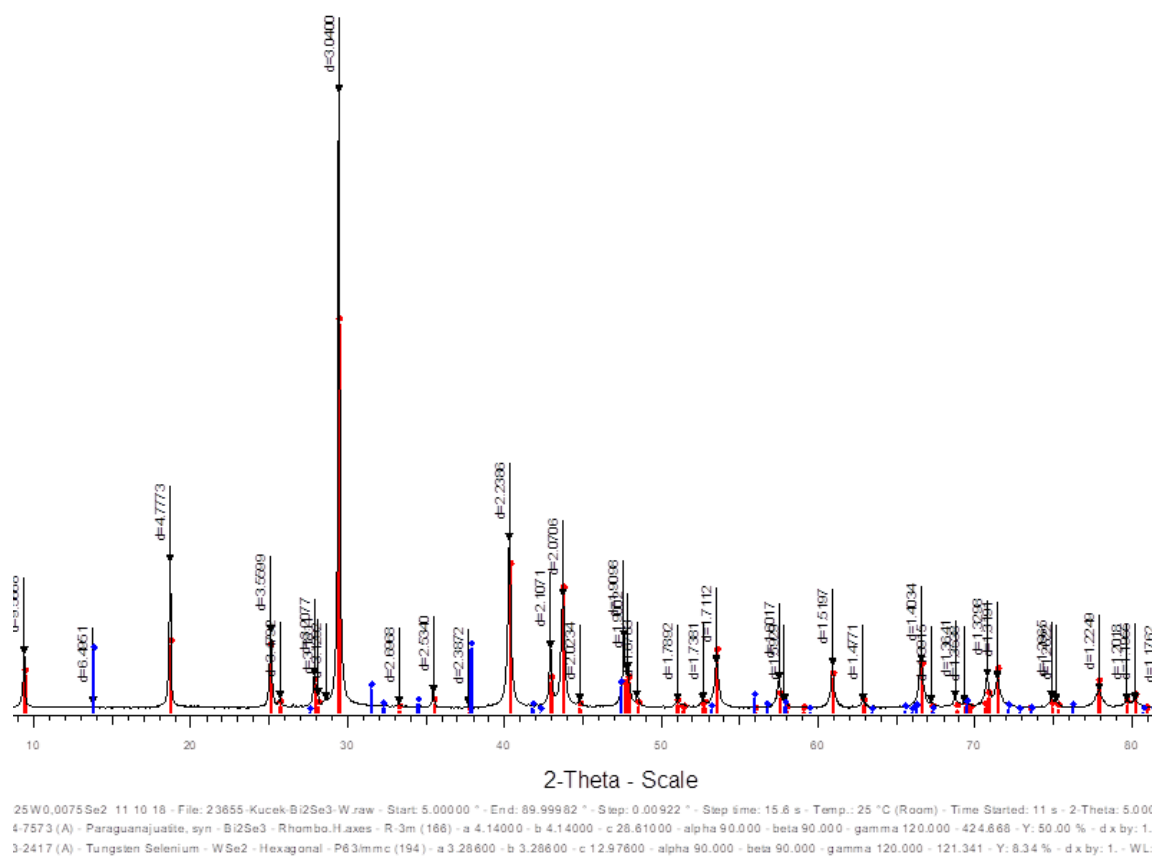
6 PŘÍLOHY

Bi_{1,9985}W_{0,0015}Se₃ 15 01 19



Obrázek 14 – Práškový rentgenogram pro $x = 0,0015$

Bi_{1,9925}W_{0,0075}Se₂ 11 10 18



Obrázek 15 – Práškový rentgenogram pro $x = 0,0075$