

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

Antonín Sojka

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vliv temperování na termoelektrické vlastnosti $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

Antonín Sojka

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Antonín Sojka**
Osobní číslo: **C16045**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Vliv temperování na termoelektrické vlastnosti $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$**
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 vlastnostech sloučeniny $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$.
2. Připravte řadu polykrystalických vzorků $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ temperovaných při různých teplotách.
3. Fázovou čistotu a mřížkové parametry vzorků ověřte pomocí rentgenové difrakční analýzy.
4. Vzorky charakterizujte měřením teplotních závislostí měrné elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu.
5. Diskutujte experimentální výsledky.
6. Sepište závěrečnou práci.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Pavlína Ruleová, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce:

prof. Ing. Čestmír Drašar, Dr.

Ústav aplikované fyziky a matematiky

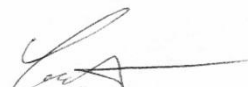
Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

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

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci 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 1.7.2019

Antonín Sojka

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji paní Ing. Pavlíně Ruleové, Ph.D. ,prof. Ing. Čestmíru Drašarovi, Dr. a ostatním profesorům za cenné rady, odborné vedení práce, vstřícnost a trpělivost.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem teploty na termoelektrické vlastnosti polykrystalického $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Byla připravena řada vzorků polykrystalického $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, temperovaných při teplotě 600/650/700/750/800 °C. Vzorky byly charakterizovány rentgenovou difrakční analýzou a byla změřena jejich elektrická vodivost a Seebeckův koeficient v rozmezí hodnot 300-773 K. Z naměřených hodnot byl vypočítán výkonový faktor PF.

KLÍČOVÁ SLOVA

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, termoelektrické vlastnosti, teplota, polykrystal

TITLE

Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

ANNOTATION

This Bachelor thesis focuses on effect of annealing temperature on thermoelectric properties of polycrystalline $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Series of polycrystalline $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ samples was prepared and annealed at 600/650/700/750/800 °C. These samples were characterized by X-ray diffraction and the measurements of electrical conductivity and Seebeck coefficient in temperature range 300-773 K. Power factor PF was calculated from measured values.

KEYWORDS

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, thermoelectric properties, annealing, polycrystals

OBSAH

0	Úvod.....	9
1	Teoretická část	11
1.1	Vlastnosti $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	11
1.1.1	Monokrystalická forma $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	11
1.1.2	Polykrystalická forma $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	14
1.1.3	2D formy $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	14
1.1.4	Dopování $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	16
1.2	Elektrická vodivost.....	25
1.3	Seebeckův jev.....	25
1.4	Výkonový faktor	26
1.5	Rentgenová difrakce.....	27
2	Experimentální část.....	30
2.1	Příprava vzorků	30
2.2	Rentgenová difrakční analýza	32
2.3	Seebeckův koeficient, elektrická vodivost a výkonový faktor.....	32
3	Výsledky a diskuze	33
3.1	Rentgenová difrakční analýza	33
3.2	Elektrická vodivost.....	35
3.3	Seebeckův koeficient	36
3.4	Výkonový faktor	37
4	Závěr	38
5	Použitá literatura	39

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Krystalová struktura $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ [4]	11
Obrázek 2: Závislost Hallova koeficientu a koncentrace nositelů náboje na teplotě [10].....	13
Obrázek 3: Závislost elektrického odporu na teplotě, v detailu $\rho(T)$ vs $T^{1.5}$ [10].....	13
Obrázek 4: Závislost elektrického odporu na teplotě za působení magnetického pole(H) o různé intenzitě ve směru osy c krystalové struktury [10]	14
Obrázek 5: Schematicky znázorněné měření elektrických vlastností filmu $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, kde A a B jsou dva bloky s rozdílnou tepelnou vodivostí [11].....	16
Obrázek 6: RTG spektrum vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_2\text{Se}$ [16]	17
Obrázek 7: Závislost hodnoty ZT na teplotě [16].....	17
Obrázek 8: Závislost hodnoty ZT na teplotě [17].....	18
Obrázek 9: RTG spektrum vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_2\text{Se}$ [18].....	19
Obrázek 10: Závislost elektrické vodivosti na teplotě [18]	19
Obrázek 11: Závislost hodnoty ZT na teplotě [18].....	20
Obrázek 12: RTG spektrum vzorků $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ [19]	21
Obrázek 13: Závislost elektrické vodivosti na teplotě [19]	21
Obrázek 14: Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě [19].....	22
Obrázek 15: Závislost hodnoty ZT na teplotě [19].....	22
Obrázek 16: RTG spektrum vzorků $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ [20]	23
Obrázek 17: Závislost elektrické vodivosti na teplotě [20]	24
Obrázek 18: Závislost hodnoty ZT na teplotě [20].....	24
Obrázek 19: Seebeckův jev [25]	26
Obrázek 20: Závislost elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a výkonového faktoru na koncentraci nositelů náboje [26]	27
Obrázek 21: Difrakce rentgenového záření na povrchu materiálu [22].....	29
Obrázek 22: Schéma goniometru s Bragg-Bretanovou geometrií [21]	29
Obrázek 23: Vzorek temperovaný při $600\text{ }^\circ\text{C}$	30
Obrázek 24: Vzorek temperovaný při $650\text{ }^\circ\text{C}$	31
Obrázek 25: Vzorek temperovaný při $750\text{ }^\circ\text{C}$	31
Obrázek 26: Vzorek temperovaný při $800\text{ }^\circ\text{C}$	32
Obrázek 27: RTG spektrum vzorku $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ temperovaného při $800\text{ }^\circ\text{C}$	33
Obrázek 28: Závislost mřížkového parametru a na teplotě temperace	34
Obrázek 29: Závislost mřížkového parametru c na teplotě temperace	34

Obrázek 30: Závislost objemu elementární buňky V na teplotě temperace	35
Obrázek 31: Závislost elektrické vodivosti na teplotě.....	36
Obrázek 32: Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě	37
Obrázek 33: Závislost výkonového faktoru na teplotě	37
Tabulka 1: Mřížkové parametry temperovaných vzorků a hustota vylisovaných vzorků.	34
Tabulka 2: Hodnoty aktivační energie temperovaných vzorků	36

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

E_A	aktivační energie
σ	elektrická vodivost
R_H	Halovo napětí
ρ	hustota
n_c	koncentrace volných nositelů "
B	magnetické pole
H	magnetické pole
MR	magnetorezistence
h, k, l	Millerovy indexy
a, b, c	mřížkové parametry
V	objem
ZT	parametr termoelektrické účinnosti
RTG	rentgen
S	Seebeckův koeficient
T	termodynamická teplota
TE	termoelektrické
U_s	termoelektrické napětí
PF	výkonový faktor

0 ÚVOD

V dnešní době je čím dál větší snaha o vývoj alternativních zdrojů energie, které by nahradily nebo doplnily klasické metody výroby elektrické energie. Jednou z cest je využití termoelektrických (TE) materiálů. Ty se dají využít jako chladicí zařízení nebo jako termoelektrické generátory, které převádí odpadní tepelnou energii na elektrickou. Tato zařízení fungují na principu Peltierova a Seebeckova jevu. [1]

Efektivitu přeměny tepla na elektrickou energii daného termoelektrického materiálu při konkrétní teplotě určuje parametr termoelektrické účinnosti (ZT). ZT je bezrozměrná veličina definovaná pomocí vztahu $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, kde S [VK^{-1}] je Seebeckův koeficient, σ [Sm^{-1}] je měrná elektrická vodivost materiálu, T [K] je absolutní teplota a κ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] je tepelná vodivost materiálu. Všechny tyto veličiny jsou vzájemně provázány, např. při zvyšování teploty obecně roste elektrická vodivost, ale s ní i vodivost tepelná, a hodnota Seebeckova koeficientu tak může klesat. Proto pro každý TE materiál nacházíme jiný rozsah teplot, ve kterém je hodnota jeho parametru ZT maximální.

Zvyšovat parametr ZT lze několika způsoby. Jedním z možná nejpoužívanějších je dopování materiálu dalším prvkem, což může příznivě ovlivnit koncentraci volných nositelů náboje apod. Dalším způsobem je optimalizace podmínek přípravy pro daný materiál, kdy např. doba a teplota reakce, volba vhodného teplotního gradientu atd. může velmi výrazně ovlivnit strukturu materiálu, nebo vznik/zánik poruch krystalové mřížky, a tím ve výsledku i hodnotu ZT. Po vzoru grafenu, se svými výjimečnými fyzikálními vlastnostmi vyplývajícími z jeho 2D struktury, je i zde snaha zvyšovat parametr ZT přípravou 2D TE materiálů. [2,3]

Studium $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ukázalo, že je vhodným kandidátem pro využití v oblasti termoelektrických aplikací. Proto bylo také provedeno několik dalších studií vlivu formy a dopování na jeho vlastnosti. Cílem této práce bylo studovat vliv teploty polykrystalického $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ při různých teplotách na jeho termoelektrické vlastnosti, pro lepší popis fyzikálních jevů probíhajících v tomto materiálu. Na toto téma ještě nebyla zpracována žádná studie.

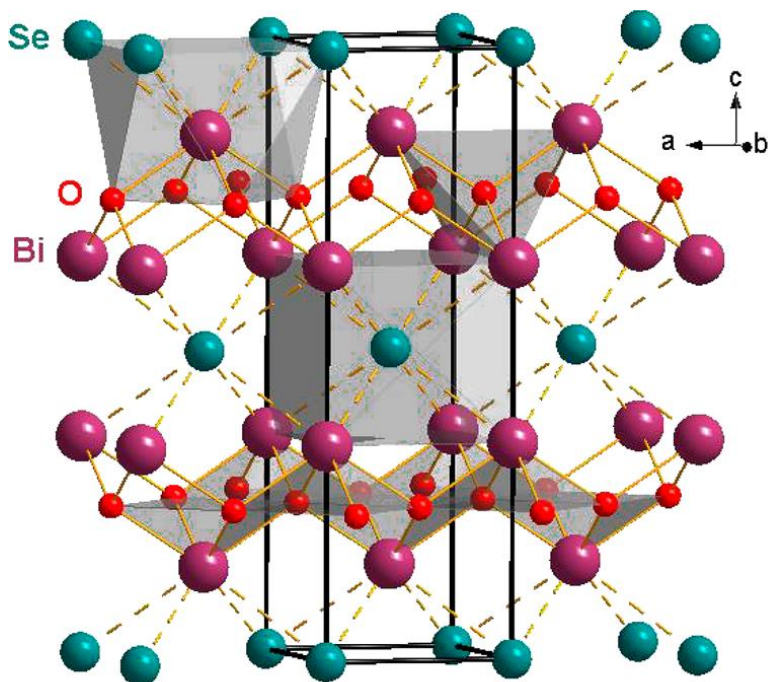
Teoretická část této práce se týká vlastností a struktury $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Obsahuje řešení polykrystalické, monokrystalické, 2D formy $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ a dopantů vhodných pro tento materiál. Také je zde vysvětlen teoretický základ elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu, výkonového faktoru a difrakční rentgenové analýzy.

V experimentální části je uveden postup přípravy vzorků, způsoby měření jednotlivých veličin a diskutovány naměřené výsledky.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vlastnosti $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ patří do skupiny tzv. Sillenových sloučenin. Má vrstevnatou tetragonální strukturu s prostorovou grupou číslo 139, $I4/mmm - D_{4h}^{17}$, s mřížkovými parametry $a = b = 3,88 \text{ \AA}$, $c = 12,16 \text{ \AA}$, kde se opakují vrstvy Bi_2O_2 a Se. Jako první jej připravil a charakterizoval Boller. Schéma této krystalové struktury zobrazuje obr. 1. [4,5]



Obrázek 1: Krystalová struktura $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ [4]

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ má molekulovou hmotnost $528,92 \text{ g/mol}$. Bod tání je kolem 940°C . Hustota této látky je $9,591 \text{ g/cm}^3$. Rozkládá se při teplotě 1200 K . [6,7]

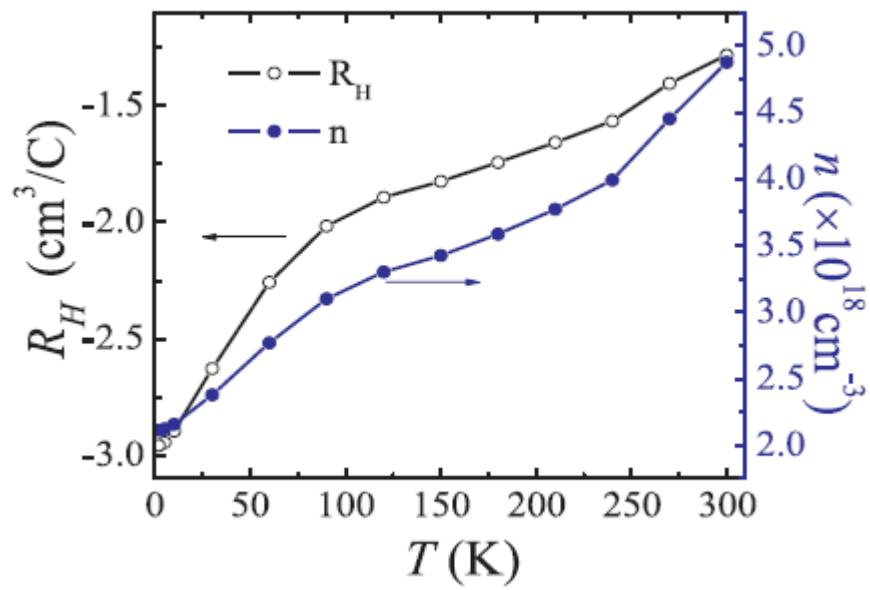
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ lze připravit jak monokrystalický, tak polykrystalický a tyto formy mají rozdílné TE a mechanické vlastnosti a tedy potenciální možnosti využití. Z TE hlediska zkoumali tento materiál v obou formách jako první Ruleová a kol. [8,9]

1.1.1 Monokrystalická forma $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

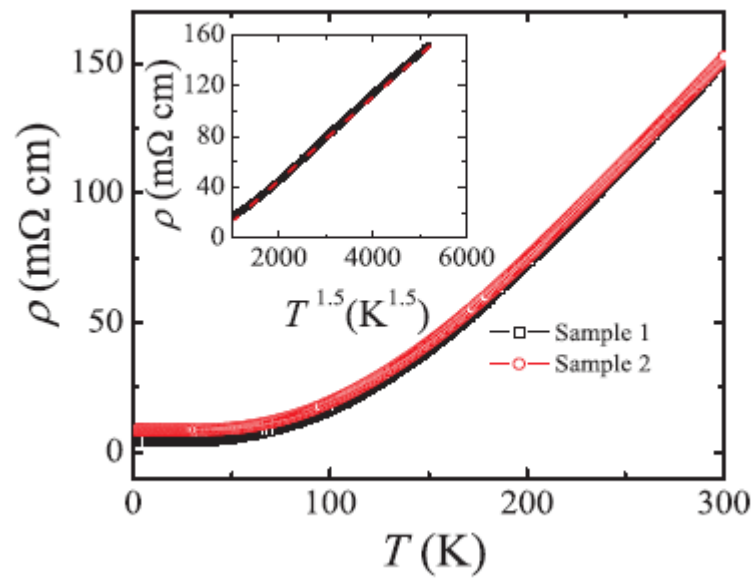
Monokrystalický $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ lze připravit transportní reakcí stechiometrického množství Bi_2O_3 , Bi a Se v plynné fázi. Směs v evakuované křemenné ampuli se umístí do vodorovné pece s teplotním gradientem 2 K/cm . Teplota reakce se pohybuje kolem 750°C a doba reakce se může různit od 1 týdne po 2 měsíce, s čímž souvisí i velikost vzniklých monokrystalů. Růst monokrystalů lze urychlit přidáním transportního média jako je například jod, toho zde však

nebylo využito z důvodu možného nechtěného dopingu materiálu právě transportním mediem. Vzniklý $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ byl charakterizován měřením Hallova koeficientu, elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu. Hallův koeficient se v rozsahu měřených teplot výrazně neměnil, hodnota elektrické vodivosti s rostoucí teplotou klesala a absolutní hodnota Seebeckova koeficient lineárně roste z $-50 \mu\text{VK}^{-1}$ při 80 K na $-240 \mu\text{VK}^{-1}$ při 470 K. Z těchto hodnot bylo zjištěno, že $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ je polovodič typu n s koncentrací elektronů $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. [9]

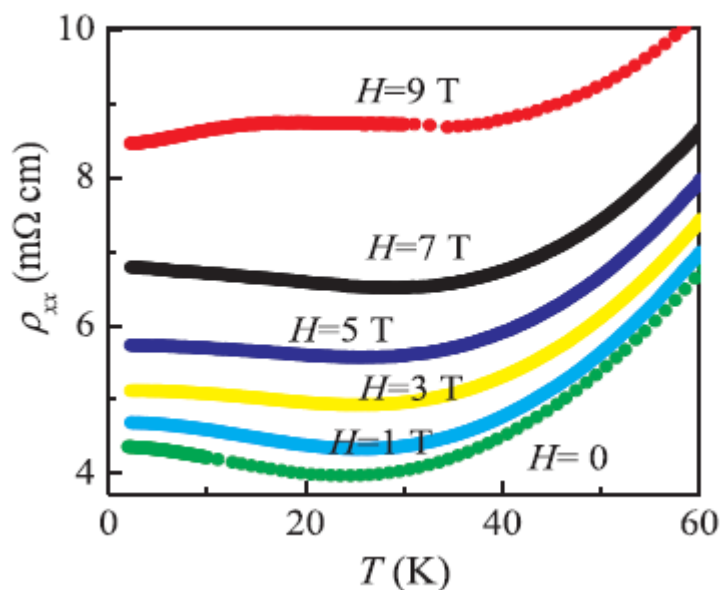
Na monokrystalech $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, které připravil Mao a kol. [10] byl měřen elektrický odpor, Hallův koeficient a magnetorezistence v závislosti na teplotě. Závislost Hallova koeficientu a koncentrace nositelů náboje na teplotě můžeme vidět na obrázku 2. Hodnota Hallova koeficientu je záporná, z čehož je zřejmé, že dominantním nositelem náboje je elektron. Zvýšení koncentrace elektronů se zvyšující se teplotou je vysvětleno tak, že elektrony spojené s defekty postupně rozmrazí a ionizují se. Měrný elektrický odpor s klesající teplotou klesá od $155 \text{ m}\Omega\text{cm}$ při 300 K na minimum $4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ při 24 K a pak lehce stoupá až ke 2 K, viz. obrázek 3. Takovýto průběh mají obvykle kovy, ale elektrický odpor při 300 K je moc vysoký na to, aby byl monokrystal $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ charakterizován jako kov. Výpočty zjištěná šířka zakázaného pásu je 0.13-0.85 eV. Vzhledem k přítomnosti bodových defektů patří monokrystal $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ mezi částečně degenerované polovodiče. Lineární závislost $\rho(T)$ na $T^{1.5}$ je u polovodičů běžná a ukazuje, že dominantním mechanismem rozptylu volných elektronů je rozptyl na akustických fononech. Magnetorezistence byla měřena v magnetickém poli o síle 1-9 T v rozsahu teplot 2-60 K. Elektrický odpor roste s vyšší hodnotou B viz. obrázek 4, ukazující pozitivní magnetorezistenci. Při teplotě 2 K dosahuje magnetorezistence až 100 % ($B=9 \text{ T}$) s velmi nízkou saturací. Jelikož magnetorezistence neroste ani lineárně ani parabolicky s indukcí magnetického pole, její závislost na něm je podle autorů třeba dále prozkoumat. Každopádně hodnota magnetorezistence v monokrystalickém $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ byla poměrně vysoká. [10]



Obrázek 2: Závislost Hallova koeficientu a koncentrace nositelů náboje na teplotě [10]



Obrázek 3: Závislost elektrického odporu na teplotě, v detailu $\rho(T)$ vs $T^{1.5}$ [10]



Obrázek 4: Závislost elektrického odporu na teplotě za působení magnetického pole(H) o různé intenzitě ve směru osy c krystalové struktury [10]

1.1.2 Polykrystalická forma Bi₂O₂Se

Polykrystalický Bi₂O₂Se lze připravit z práškových Bi₂O₃ a Bi₂Se₃ o vysoké čistotě, které se ve stechiometrickém poměru smíchají a po zhomogenizování se směs v evakuované křemenné ampuli umístí na přibližně 300 hodin při teplotě kolem 500 °C do pece. Takto připravený Bi₂O₂Se se rozetře na prášek, který se metodou lisování za zvýšené teploty převede na vzorek. [8]

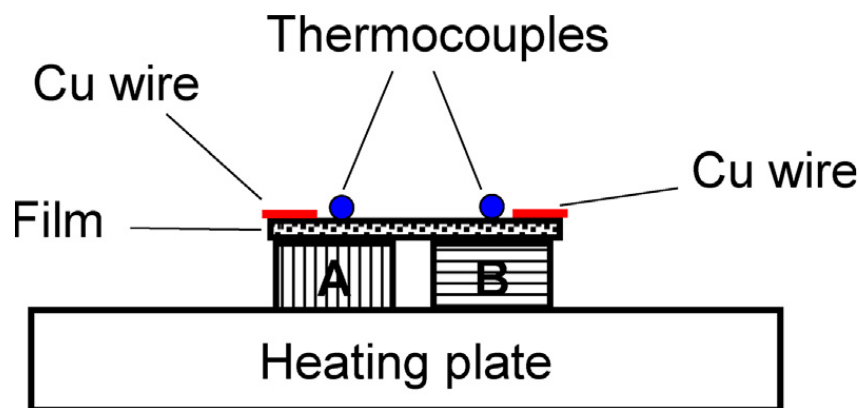
Tento postup využila Ruleova a kol. [8]. Polykrystalický Bi₂O₂Se, který byl syntetizován 300 h při 500 °C a následně lisován za teploty 450/500/550 °C a tlaku 50 MPa v grafitové formě. Na vzorku o rozměrech 15 mm x 3,5 mm x 3,5 mm se nejprve pomocí rentgenové difrakční analýzy ověřila čistota vzorku a poté byla měřena elektrická vodivost, Seebeckův koeficient a tepelná vodivost v oblasti teplot 2-800 K. Pro teploty lisování 450/500/550 °C byla hustota vzorku $\rho = 8,4; 8,8; 9,1 \text{ g cm}^{-3}$. Bylo zjištěno, že takto připravený polykrystalický Bi₂O₂Se je n-tyt polovodiče. Vzorek s nejvyšší hustotou měl nejvyšší elektrickou vodivost a překvapivě zároveň nejnižší tepelnou vodivost. U těchto vzorků byla zjištěna hodnota $ZT = 0,2$ při 800 K. Dále byla nastíněna vhodnost optimalizace a dopování materiálu. [8]

1.1.3 2D formy Bi₂O₂Se

Díky své stálosti na vzduchu a vysoké teplotě rozkladu a vysoké pohyblivosti nositelů je Bi₂O₂Se vhodný pro přípravu nanovrstev, které mají obecně vyšší hodnotu ZT díky

kvantovému omezení, spin-orbitální interakci a zamezení zpětnému odrazu elektronů. [2,11,12,13,14]

Zhang a kol. [11] připravili $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ pomocí metody CMS – (composite-molten-salt = pěstování z taveniny směsi solí). CMS je novou metodou přípravy nanomateriálů, která je šetrná k životnímu prostředí a levná. Syntéza probíhá za pomoci kompozitních roztavených solí KNO_3 a LiNO_3 . Směs solí o analytické čistotě ve stechiometrickém poměru o hmotnosti 9 g byla vložena do 25 ml teflonové schránky, poté byla do schránky vložena směs 1 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0.5 mmol Se. Po promíchání byly přidány 2 ml $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 5 ml deionizované vody. Teflonová schránka byla poté uzavřena do nerezového autoklávu a umístěna do pece předehřáté na 200°C , kde zůstala 24 hodin. Poté byl autokláv vyndán a přirozeně zchladnul. Pevný produkt byl několikrát omýván deionizovanou vodou a ethanolem a nakonec získán přefiltrováním. Z takto syntetizovaného $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ byl lisováním tlakem 20 MPa vytvořen tenký film o rozměrech 10 mm x 8 mm x 65 μm . Film byl pro měření elektrických vlastností umístěn podle schématu na obrázku 5, spoj mezi měděným kontaktem a filmem byl zajištěn pomocí stříbrné pasty. Měřením bylo zjištěno, že měrná elektrická vodivost rostla z hodnoty $7,32 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ při pokojové teplotě na $12,14 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ při 470 K, což souhlasí s hodnotami měřeními pro polykrystalický $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Hodnota Seebeckova koeficientu byla v rozsahu teplot 300-470 K průměrně $-83,06 \mu\text{VK}^{-1}$. Záporná hodnota potvrzuje, že je materiál n-typ polovodiče. Tepelná vodivost byla měřena na vzorku o rozměrech 4 mm x 4 mm x 1 mm. Tepelná vodivost $\kappa = 0,346 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ naměřená při 300 K rostla až k hodnotě $\kappa = 0,458 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ při 470 K, což je velmi nízká hodnota odpovídající skelným materiálům. Rozdílnost s naměřenými hodnotami pro polykrystalický $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ a tendence růstu tepelné vodivosti s rostoucí teplotou lze vysvětlit tak, že mřížková tepelná vodivost je snížena kvůli rozptylu fononů na hraně zrn, což se u nanomateriálů výrazně projevuje. Druhou složkou je elektronová tepelná vodivost, která roste úměrně s teplotou. Obvykle zastupuje pouze malou část celkové tepelné vodivosti, zde však udává rostoucí trend tepelné vodivosti. Přesto, že tepelná vodivost klesla, hodnota $ZT = 0,73 \times 10^{-2}$ je oproti polykrystalickému materiálu třetinová. [8,11,15]

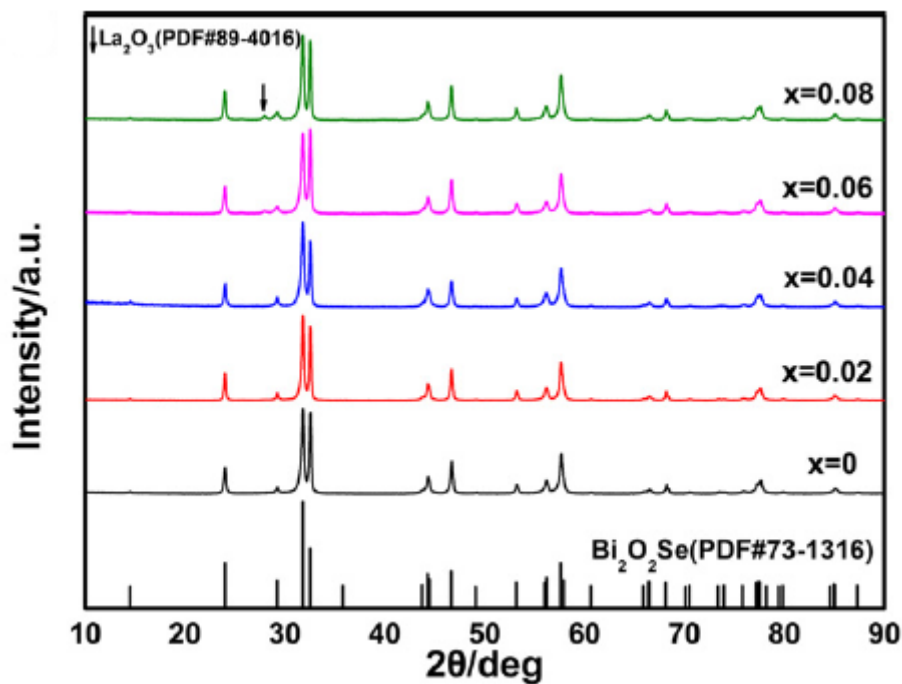


Obrázek 5: Schematicky znázorněné měření elektrických vlastností filmu $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, kde A a B jsou dva bloky s rozdílnou tepelnou vodivostí [11]

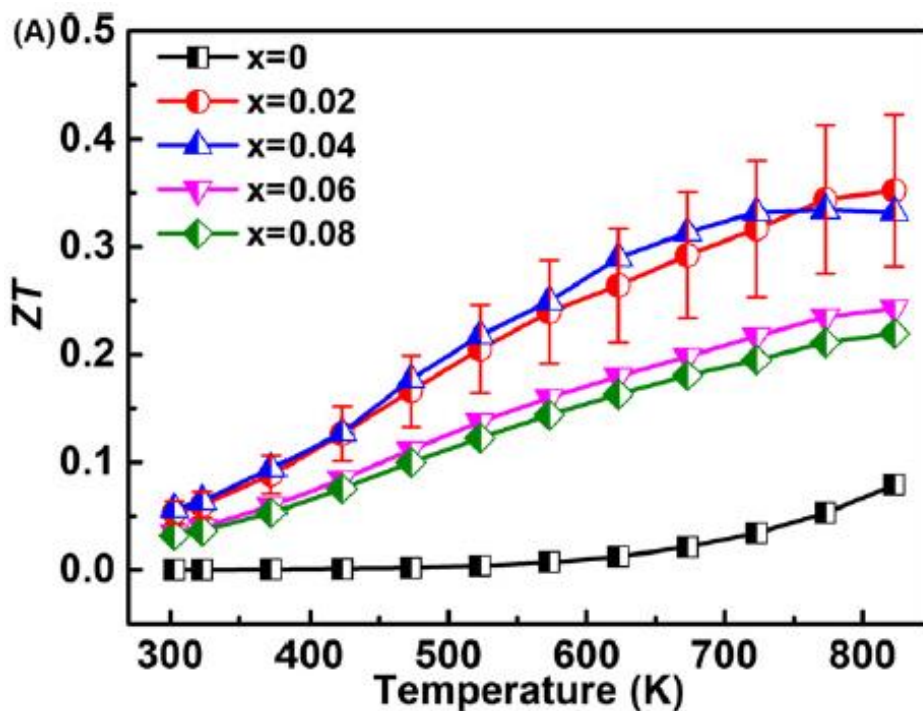
1.1.4 Dopování $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

Kromě vytváření 2D materiálů se k vylepšení TE vlastností $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ zkoumá i vliv dopováním vybranými prvky.

Mezi nimi byl nedávno úspěšně použit například La, který izovalentně nahrazuje Bi. Lanthan má podstatně nižší elektronegativitu, což způsobilo vznik tzv. izoelektrických pastí a vedlo ve výraznému zvýšení elektrické vodivosti. Vzorky $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_2\text{Se}$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,6; 0,8$) byly připraveny z práškových Bi_2O_3 , Bi, Se a La_2O_3 smíchaných ve stechiometrickém poměru ve vakuu, lisovány za studena a následně uzavřeny do evakuovaných křemenných ampulí. Syntézou při 573 K po dobu 6 hodin a následným zvýšením teploty na 773 K udržovanou 12 hodin byl získán produkt. Ten byl rozemlet pod vakuem a pomocí SPS (spark plasma sintering) lisován do tablet o průměru 12,5 mm a výšce 12 mm pod tlakem 50 MPa za teploty 903 K po dobu 5 minut. Pro měření Seebeckova koeficientu a elektrické vodivosti byly vyříznuty vzorky o rozměru 3 mm x 3 mm x 10 mm. Ve vzorcích $\text{Bi}_{1,94}\text{La}_{0,06}\text{O}_2\text{Se}$ a $\text{Bi}_{1,92}\text{La}_{0,08}\text{O}_2\text{Se}$ byla přítomna sekundární fáze La_2O_3 viz. obrázek 6. Hodnota elektrické vodivosti klesala z hodnoty 182 Scm^{-1} při $T = 300 \text{ K}$ (pro polykrystalický $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ je tato hodnota $0,03 \text{ Scm}^{-1}$) na 80 Scm^{-1} při 823 K. Dále byla měřena hodnota Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti, ze kterých byla vypočítána hodnota ZT viz. obrázek 7. Maximální hodnota $ZT = 0,35$ při 823 K, což byla v době vypracování práce nejvyšší dosažená hodnota ZT pro systém $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. [16]



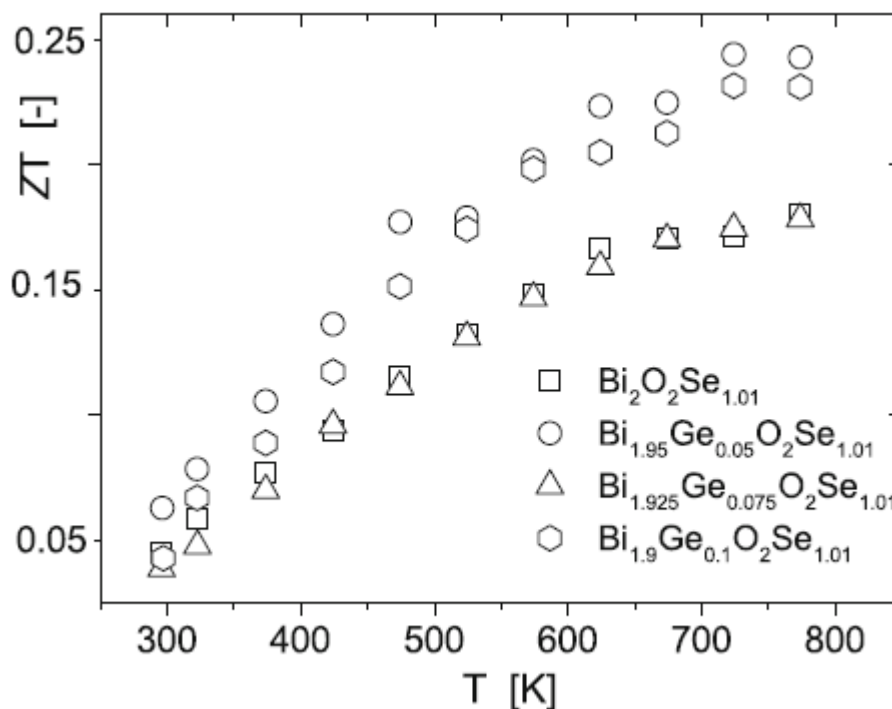
Obrázek 6: RTG spektrum vzorků $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_2\text{Se}$ [16]



Obrázek 7: Závislost hodnoty ZT na teplotě [16]

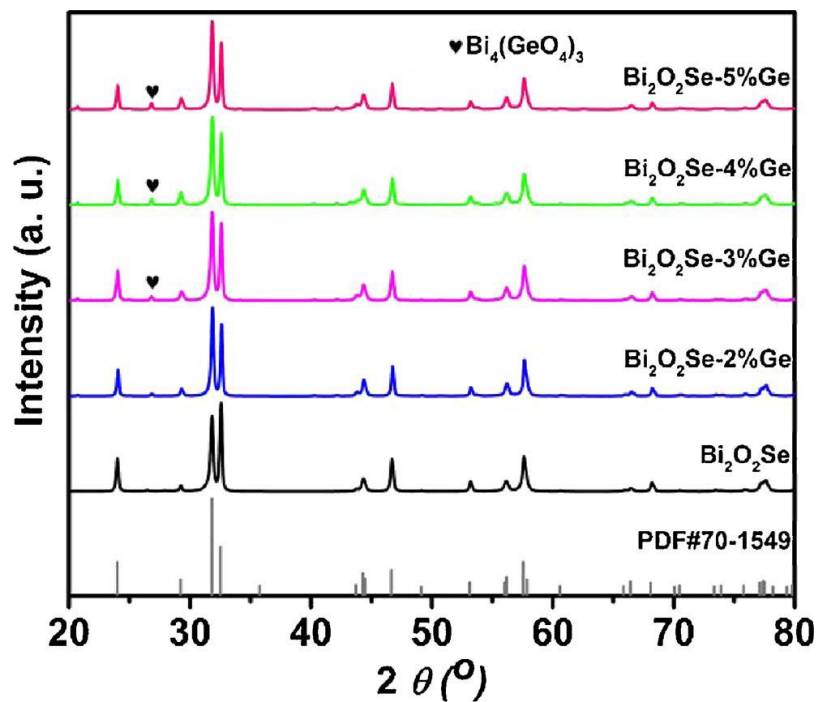
Dalším prvkem, kterým byl nahrazován Bi je Ge. Toto dopování zkoumali Ruleová a kol. [17] Z Bi_2Se_3 (připraven z Bi a Se), GeO_2 a Bi_2O_3 smíchaných ve stechiometrickém poměru byly již výše zmíněnou reakcí v pevné fázi a následným lisováním za zvýšené teploty připraveny vzorky $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_2\text{Se}_{1,01}$ ($x = 0; 0,05; 0,075; 0,1$). Oproti čistému polykrystalickému $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ hodnoty elektrické vodivosti stouply a hodnoty Seebeckova koeficientu klesly, protože

dopováním Ge přibylo volných elektronů v důsledku vzniku vakancí po kyslíku, které zvyšují koncentraci elektronů. Závislost ZT na teplotě je vidět na obrázku 8, nejvyšší hodnoty $ZT = 0,245$ dosáhl vzorek $\text{Bi}_{1,95}\text{Ge}_{0,05}\text{O}_2\text{Se}_{1,01}$ při teplotě $T = 723$ K. Autoři poukazují na možnost optimalizace materiálu, která by mohla vést k dalšímu zvýšení hodnoty ZT . [17]

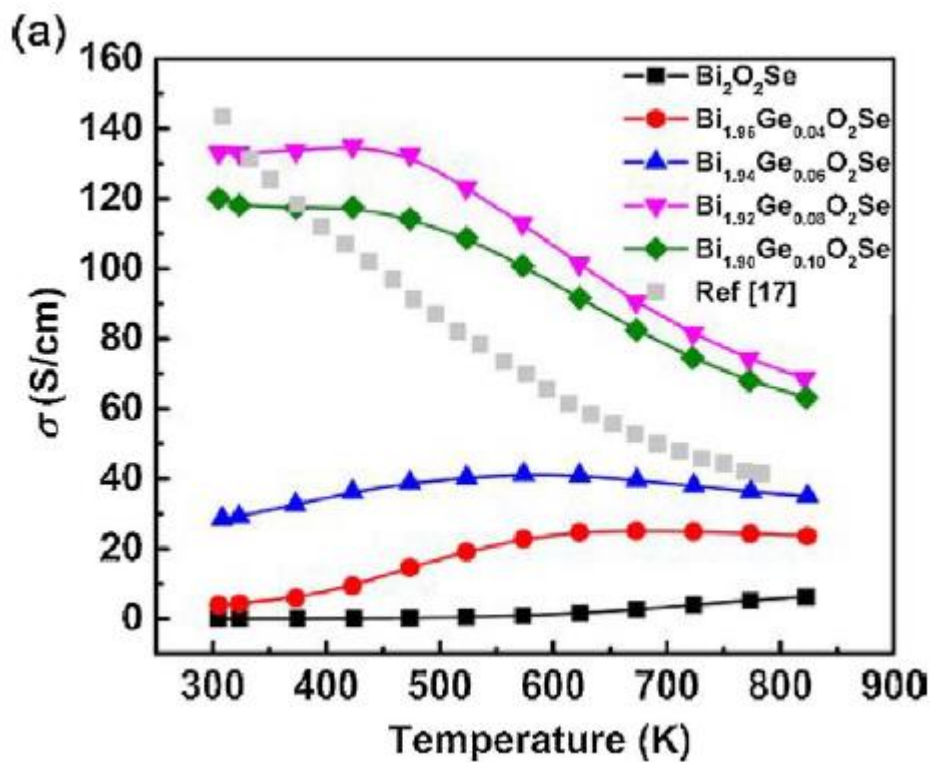


Obrázek 8: Závislost hodnoty ZT na teplotě [17]

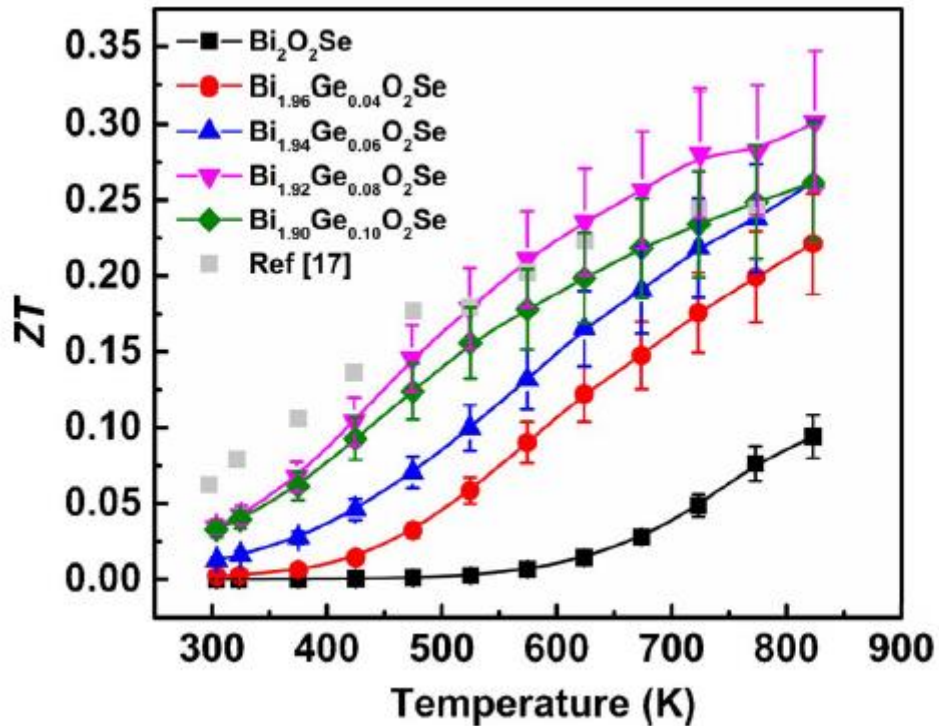
Na jejich výsledky navázal Liu a kol. [18] Z Bi_2O_3 , Bi, Se a GeO_2 ve stechiometrickém poměru byl připraven práškový $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_2\text{Se}$ ($x=0; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$), syntézou v peci ohříváné na 573 K (rychlostí 5 Kmin^{-1}) po dobu 6 hodin a poté ohřáté na 773 K po dobu 12 hodin. Takto připravený práškový $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_2\text{Se}$ byl pomocí plazmového výboje lisován do tablet o průměru 12,7 mm pod tlakem 50 MPa za teploty 903 K po dobu 5 minut. Pro měření Seebeckova koeficientu a elektrické vodivosti byly vyříznuty vzorky o rozměru 3 mm x 3 mm x 10 mm. Rentgenovou difrakční analýzou byla zjištěna přítomnost fáze $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$, což mírně snížilo obsah Ge dopovaného do fáze $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_2\text{Se}$. Elektrická vodivost byla za pokojové teploty zvýšena z hodnoty $0,03 \text{ Scm}^{-1}$ na 133 Scm^{-1} , změnu elektrické vodivosti od 300 K do 823 K je vidět na obrázku 7. Nejvyšší hodnota $ZT=0,30$ byla získána u $\text{Bi}_{1,98}\text{Ge}_{0,02}\text{O}_2\text{Se}$ při teplotě 823 K viz. obrázek 11. [18]



Obrázek 9: RTG spektrum vzorků Bi_{2-x}Ge_xO₂Se [18]

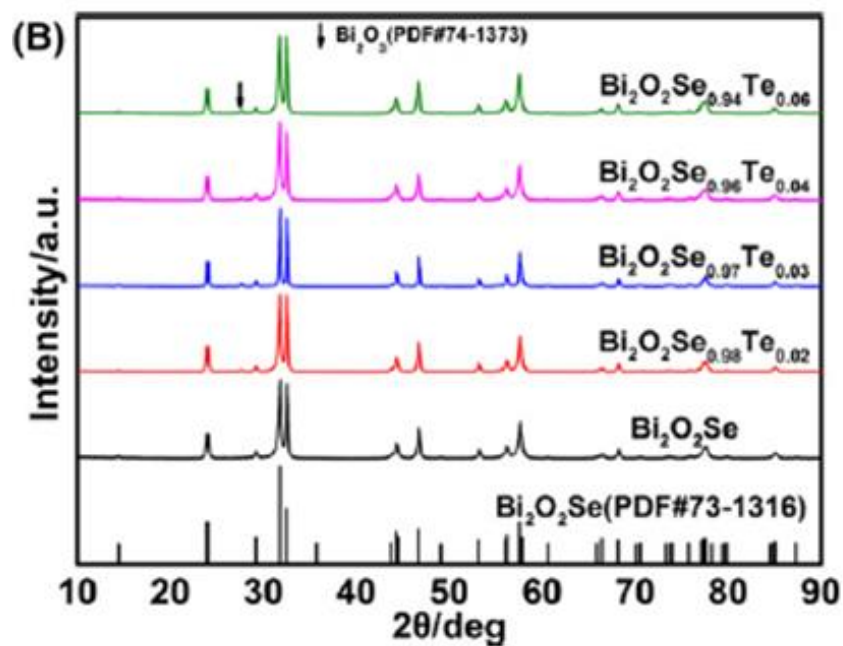


Obrázek 10: Závislost elektrické vodivosti na teplotě [18]

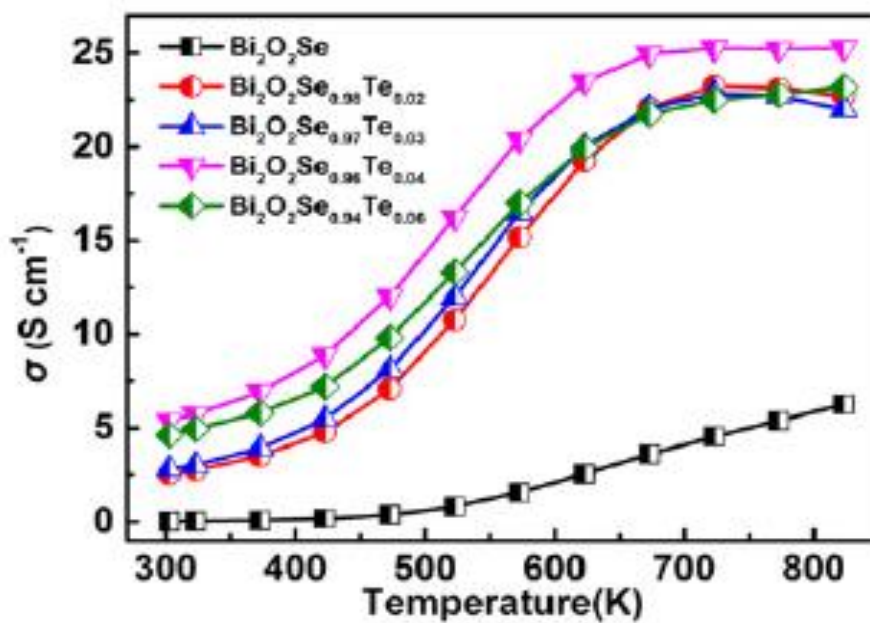


Obrázek 11: Závislost hodnoty ZT na teplotě [18]

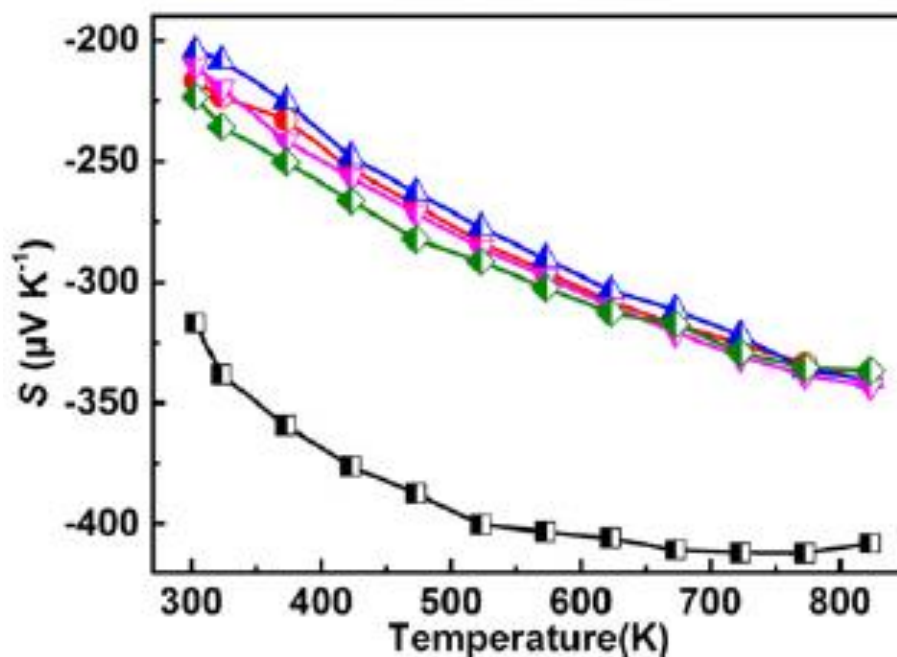
Dopováním Te můžeme nahradit Se. To ve své práci zkoumal Tan a kol. [19] Reakcí v pevné fázi byl Bi_2O_3 , Bi, Se a Te ve stechiometrickém poměru připraven práškový $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0; 0,02; 0,03; 0,04; 0,6$), který byl pomocí plazmového výboje lisován do tablet o průměru 12,7 mm a výšce 11 mm pod tlakem 50 MPa za teploty 903 K po dobu 5 minut. Pro měření byly vyříznuty vzorky o rozměru 10 mm x 10 mm x 2 mm a 3 mm x 3 mm x 10 mm. Rentgenovou difrakční analýzou viz. obrázek 12 byla zjištěna přítomnost sekundární fáze Bi_2O_3 a zároveň potvrdila úspěšnou substituci Te za Se. Na vzorku byla měřena šířka zakázaného pásu E_g , která se z hodnoty 1,77 eV pro $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ snížila na 0,78 eV pro $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0,94}\text{Te}_{0,06}$. V důsledku tohoto snížení E_g se výrazně zvýšila elektrická vodivost viz. obrázek 13. Dále byl měřen Seebeckův koeficient, jehož absolutní hodnota u dopovaného vzorku oproti $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ klesla viz. obrázek 14. Celkově se hodnota PF zvýšila z $104,25 \mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ pro $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ na $296,99 \mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ pro $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1,96}\text{Te}_{0,04}$. Dopováním Te vznikly bodové poruchy, čímž se zkrátila volná dráha fononů z 11 Å na 2,7 Å a tím se snížila hodnota mřížkové tepelné vodivosti. Celková tepelná vodivost při 300 K byla pro $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0,94}\text{Te}_{0,06}$ $\kappa = 1,55 \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ která klesala při 823 K na hodnotu $\kappa = 0,85 \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$. Nakonec byla vypočítána hodnota ZT pro všechny vzorky. Nejvyšší hodnotu měl $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{0,96}\text{Te}_{0,04}$ při 823 K a to $ZT = 0,28$ viz. obrázek 15. [19]



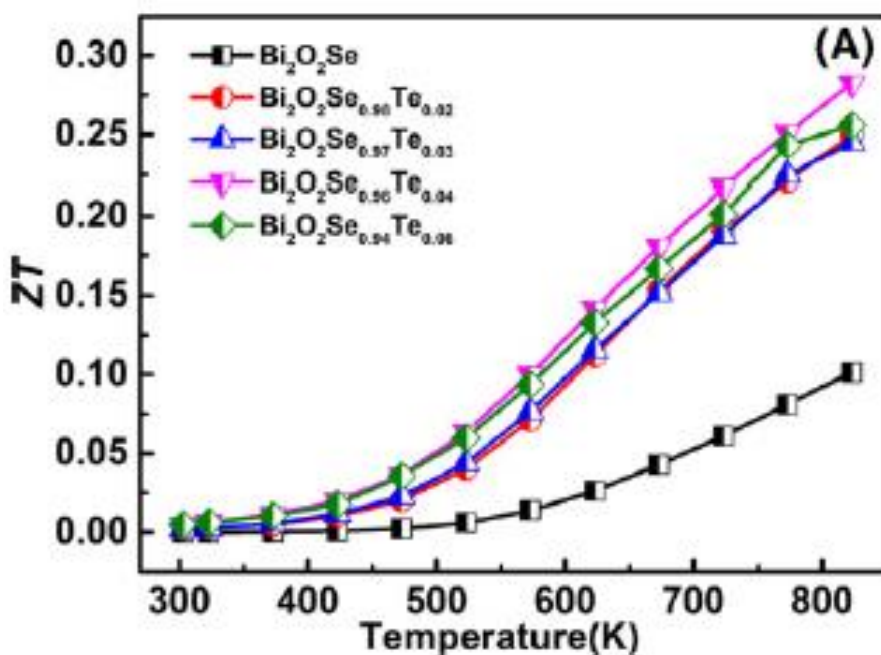
Obrázek 12: RTG spektrum vzorků $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ [19]



Obrázek 13: Závislost elektrické vodivosti na teplotě [19]



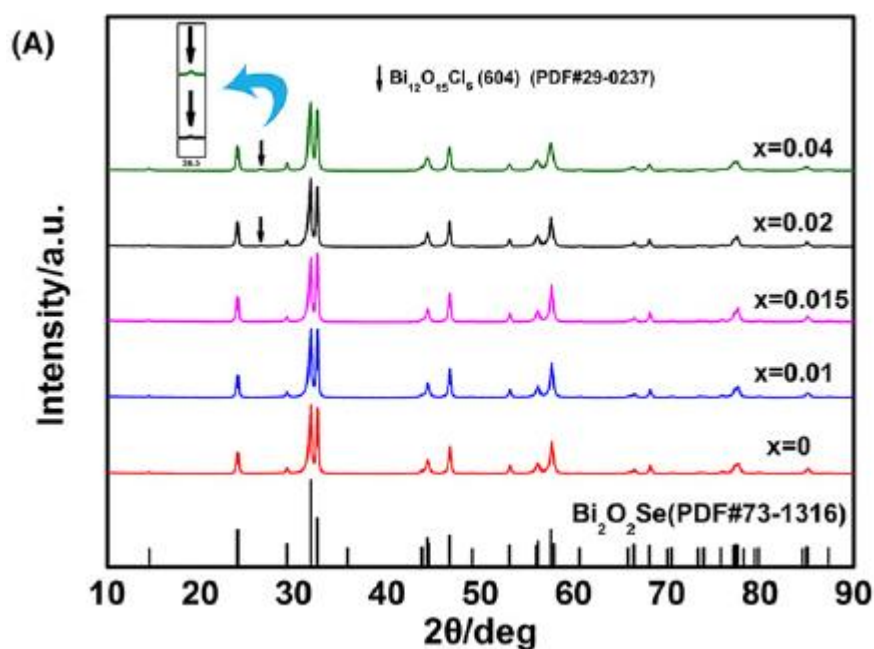
Obrázek 14: Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě [19]



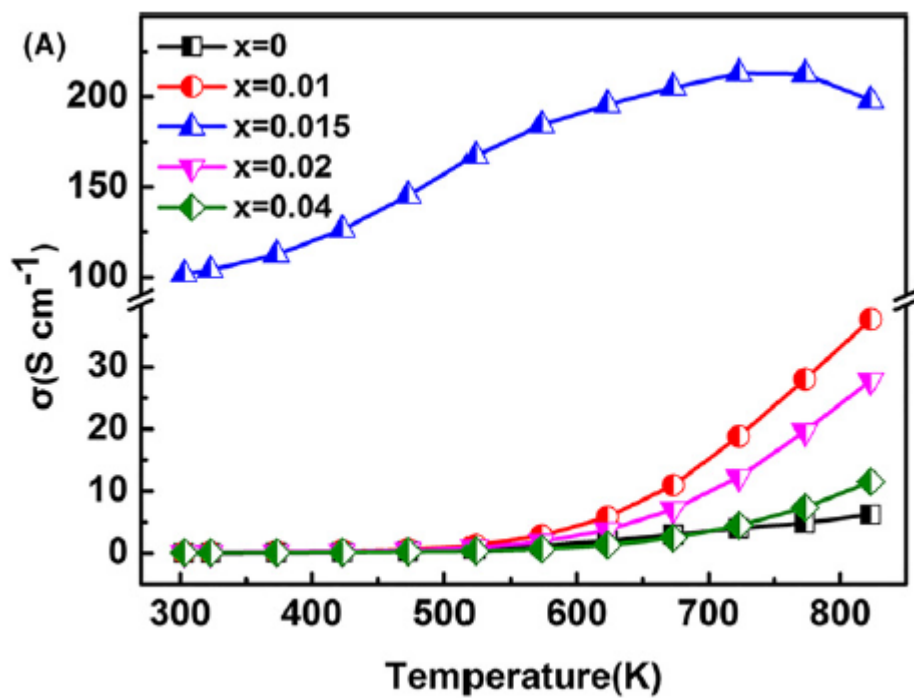
Obrázek 15: Závislost hodnoty ZT na teplotě [19]

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ se dá dopovat i Cl, který nahrazuje Se. Podle Tana a kol. [20] byl připraven $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,04$). Postup přípravy je podobný jako v předchozích případech tzv. nejprve byl reakcí v pevné fázi z Bi_2O_3 , Bi, Se a BiOCl ve stechiometrickém poměru připraven práškový $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$. Ten byl pomocí plazmového výboje lisován do tablet pod tlakem 50 MPa za teploty 903 K po dobu 5 minut. Pro měření Seebeckova koeficientu a elektrické vodivosti byly vyříznuty vzorky o rozměru 3 mm x 3 mm x 10 mm. Měření probíhalo

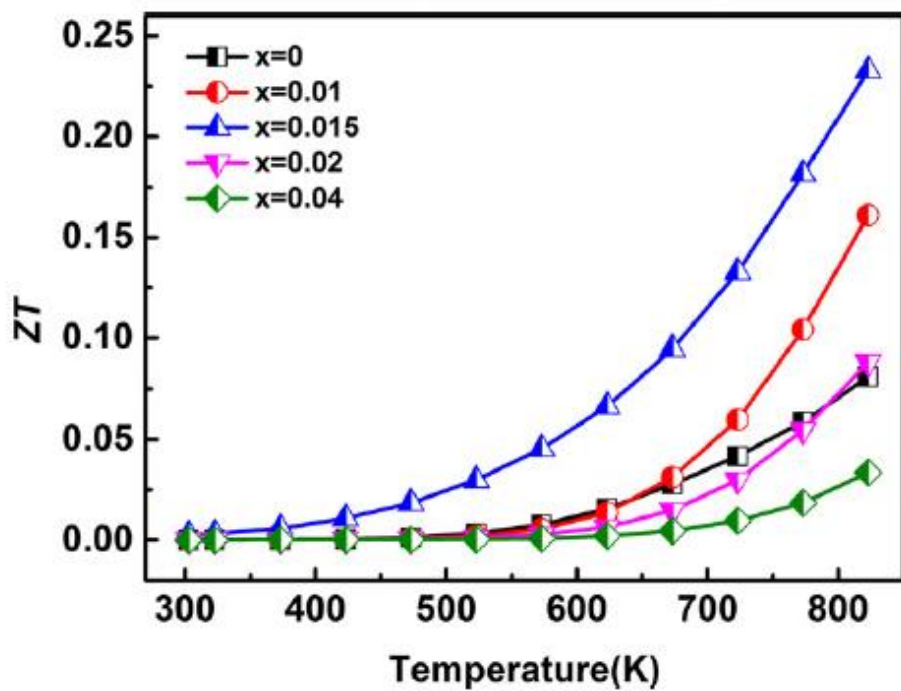
v heliové atmosféře. U vzorků $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ kde $x = 0,04$ a $0,02$ je přítomna sekundární fáze $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ viz. obrázek 16. To naznačuje, že limit rozpustnosti Cl v $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ je přibližně 1,5 %. Elektrická vodivost byla za pokojové teploty zvýšena z hodnoty $0,019 \text{ Scm}^{-1}$ pro $x = 0$ na $101,6 \text{ Scm}^{-1}$ pro $x = 0,015$, elektrická vodivost je výrazně vyšší pro $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1,85}\text{Cl}_{0,015}$ protože je zvýšena koncentrace nositelů náboje. Dalšímu růstu elektrické vodivosti při vyšší koncentraci Cl brání vznikající sekundární fáze. Množství nositelů náboje se projevuje i v absolutní hodnotě Seebeckova koeficientu, která byla nižší než u čistého vzorku. Z těchto hodnot byl vypočítán výkonový faktor, který dosahoval maxima $244,40 \mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ při 823 K pro $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1,85}\text{Cl}_{0,015}$. Hodnota tepelné vodivosti byla i přes snížení mřížkové tepelné vodivosti u $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1,85}\text{Cl}_{0,015}$ o něco vyšší než v čistém $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Maximální hodnoty ZT bylo dosaženo při 823 K u vzorku $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1,85}\text{Cl}_{0,015}$ a to $ZT=0,23$ viz. obrázek 18. [20]



Obrázek 16: RTG spektrum vzorků $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ [20]



Obrázek 17: Závislost elektrické vodivosti na teplotě [20]



Obrázek 18: Závislost hodnoty ZT na teplotě [20]

1.2 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost je fyzikální veličina popisující schopnost látky vést elektrický proud. O velikosti elektrické vodivosti obecně rozhoduje hlavně počet a pohyblivost volných nositelů náboje, které jsou často výrazně ovlivněny teplotou. Elektrickou vodivost můžeme definovat rovnicí:

$$G = \sigma \frac{S}{l} \quad (1)$$

Kde G je elektrická vodivost, σ je měrná elektrická vodivost, S je obsah průřezu vodiče a l je délka vodiče. Obrácenou hodnotou elektrické vodivosti je elektrický odpor.

Je patrné, že pro studium materiálu je důležité znát hodnotu σ a definovat jí vztahem:

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*} \quad (2)$$

nebo po úpravě:

$$\sigma = eN\mu \quad (3)$$

kde N je počet nositelů náboje, e je velikost náboje nositele, τ je relaxační čas elektronů (doba mezi srážkami), m^* je efektivní hmotnost nositele náboje a μ je pohyblivost volných nositelů náboje.

Nositelem náboje může být elektron nebo díra. Většinou se u polovodičů na měrné elektrické vodivosti podílí jenom jeden typ nositele podle typu polovodiče (n/p typ). Případ, kde k měrné elektrické vodivosti přispívají oba typy nositele lze vyjádřit jako:

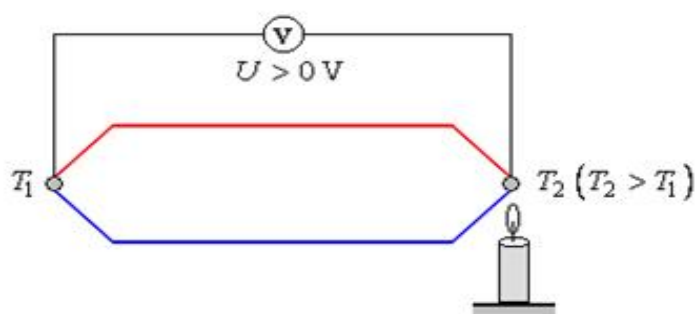
$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \quad (4)$$

kde σ_n je elektronová složka a σ_p je děrová složka měrné elektrické vodivosti. [21-24]

1.3 Seebeckův jev

Seebeckův jev, také zvaný termoelektrický jev je děj, který nastává, pokud jsou v obvodu spojeny dva různé vodiče, jejichž spoje mají různé teploty viz. obrázek 19. Díky tomu nositele náboje z části obvodu o vyšší teplotě (tím pádem i s větší energií) difundují do oblastí s teplotou

nižší. To způsobuje zvýšenou koncentraci kladného náboje na jedné straně a záporného náboje na straně druhé, a tak i průchod elektrického proudu obvodem.



Obrázek 19: Seebeckův jev [25]

Toto termoelektrické napětí se s rostoucím rozdílem teplot zvyšuje podle rovnice

$$U_s = S(T_2 - T_1), \quad (5)$$

která definuje S, tedy Seebeckův koeficient [VK^{-1}] a závisí na konkrétní dvojici kovů.

Pro jeden typ materiálu je Seebeckův koeficient S definován jako termoelektrická síla U vztahovaná na jednotkový teplotní rozdíl

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U}{\Delta T} \quad (6)$$

Pokud je vodivost způsobena jak pohybem elektronů, tak i děr pak je pro tento materiál Seebeckův koeficient definován jako

$$S = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (7)$$

kde σ_n je elektronová složka elektrické vodivosti, σ_p je děrová složka elektrické vodivosti S_n je Seebeckův koeficient odpovídající elektronům a S_p je Seebeckův koeficient odpovídající dírák. [21-24]

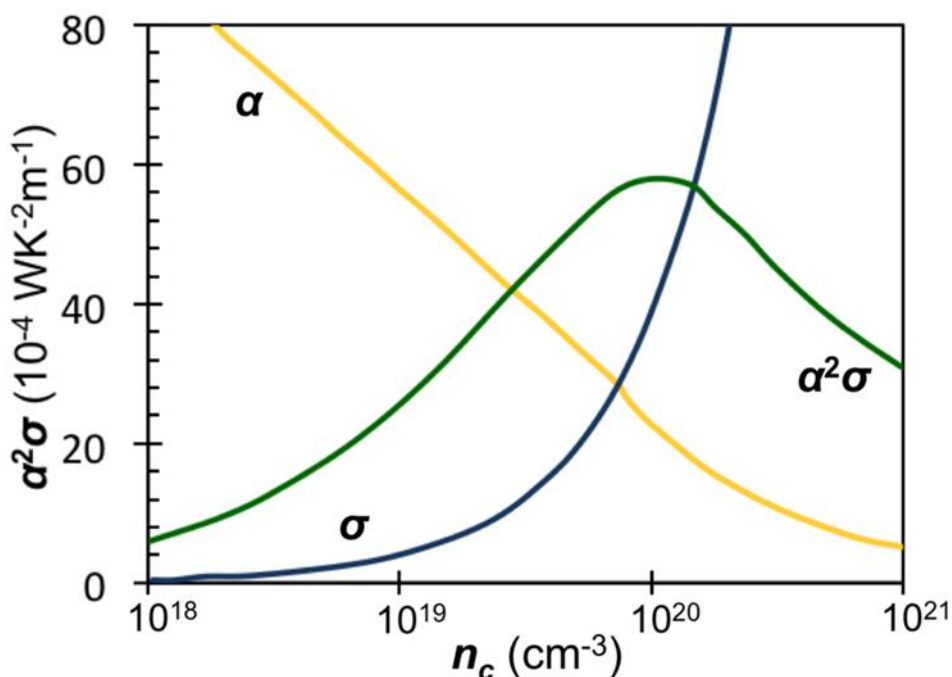
1.4 Výkonový faktor

Při prvním odhadu vhodnosti zkoumaného materiálu z hlediska TE aplikací lze použít tzv. výkonový faktor PF, který vyjadřuje vztah mezi Seebeckovým koeficientem a elektrickou vodivostí, které jsou závislé na koncentraci volných nositelů náboje. PF je definován jako:

$$PF = S^2 \sigma \quad (8)$$

kde PF je výkonový faktor [$\text{VK}^{-2}\text{m}^{-1}$] S je Seebeckův koeficient [VK^{-1}] a σ je elektrická vodivost [Sm^{-1}]. Obecně lze říci, že pokud má materiál vysokou hodnotu PF může mít i vysokou hodnotu ZT.

Obrázek 20 znázorňuje, jak jsou hodnoty výkonového faktoru, elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu (zde značen jako α) provázené a závislé na koncentraci nositelů náboje. Je vidět že maxima výkonového faktoru je dosaženo, když je koncentrace nositelů kolem 10^{20} cm^{-3} . Právě k takovým hodnotám se blíží některé dopované polovodiče. [22,26]



Obrázek 20: Závislost elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a výkonového faktoru na koncentraci nositelů náboje [26]

1.5 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakční analýza je metoda používaná k identifikaci struktury a stanovení mřížkových parametrů materiálu. Rentgenové záření se díky své vhodné vlnové délce po dopadu na vzorek difraktuje a vznikají interferenční jevy. Analýzou takto difraktovaného záření, které je pro každou krystalickou látku charakteristické, lze danou látku identifikovat a stanovit mřížkové parametry.

Difrakce monochromatického rentgenového záření probíhá na elektronech vnějších slupek viz. obrázek 21. Pokud splníme tzv. Braggovu podmínku (dráhový rozdíl paprsků 1 a 2 musí být

roven celočíselnému násobku vlnové délky záření λ – interferenční podmínka), můžeme geometrickou distribuci difrakcí popsat pomocí Braggovy rovnice:

$$2d\sin\vartheta = n\lambda \quad (9)$$

kde d je mezivrstevná vzdálenost, ϑ je úhel dopadu záření, n je celé číslo vyjadřující řád difrakce a λ je vlnová délka rentgenového záření.

Hodnota d je dána parametry elementární buňky a podle typu mřížky, kterou tvoří, lze vypočítat. Pro hexagonální mřížku:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (10)$$

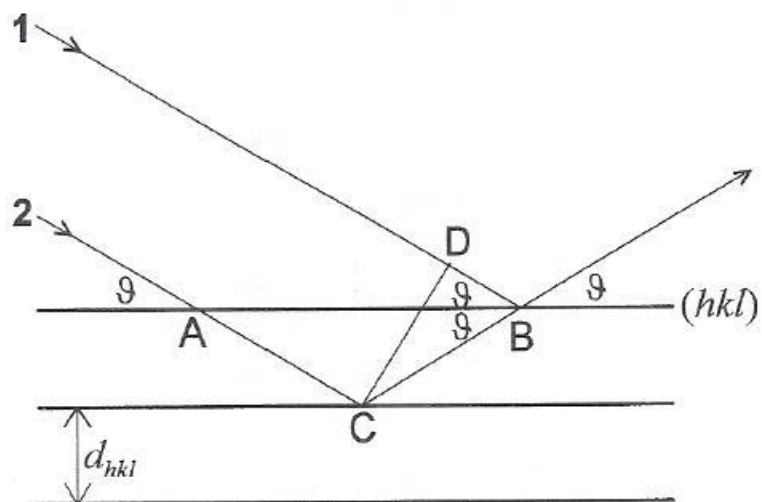
a pro tetragonální mřížku:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (11)$$

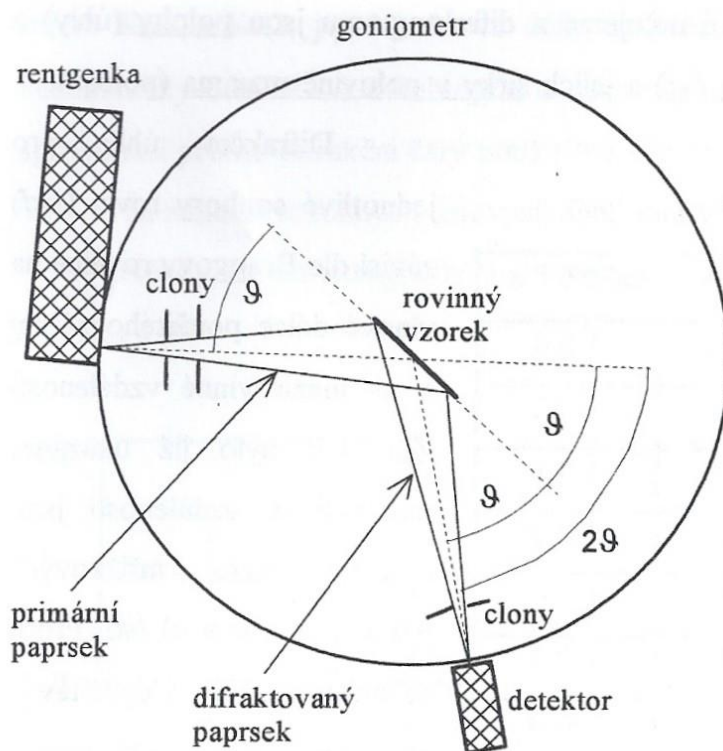
kde a , c jsou mřížkové parametry a h, k, l jsou Millerovy indexy.

Z naměřeného difraktogramu (tzv. závislost intenzity záření na úhlu ϑ) lze tudíž pomocí vhodné úpravy daných rovnic a programu stanovit hodnoty mřížkových parametrů.

Při měření polykrystalických vzorků v práškové formě se využívá toho, že jednotlivé krystaly jsou orientovány náhodně, a tak vždy nějaké splňují Braggovu podmínku. Vzorek v práškové formě se nejčastěji analyzuje difraktometrem s goniometry s autofokusační Bragg-Brentanovou geometrií viz obrázek 22. [21-24]



Obrázek 21: Difrakce rentgenového záření na povrchu materiálu [22]

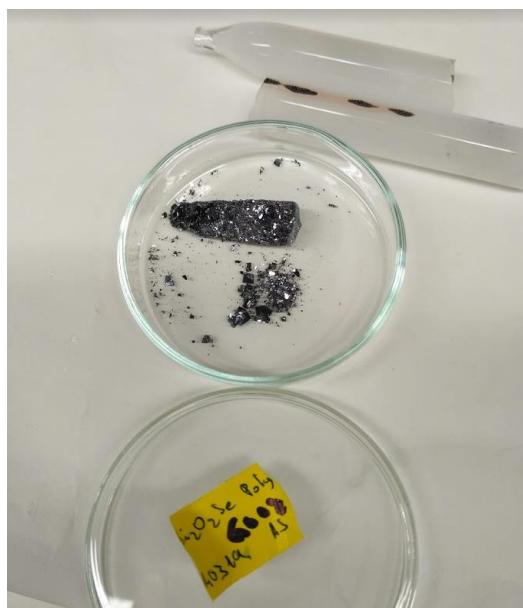


Obrázek 22: Schéma goniometru s Bragg-Bretanovou geometrií [21]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Příprava vzorků

Vzorky $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ byly připraveny z Bi_2O_3 (5N, Sigma Aldrich) a Bi_2Se_3 . Bi_2Se_3 byl připraven z prvků bismutu (5N, Sigma Aldrich) a selenu (5N, Sigma Aldrich) navážených ve stechiometrickém poměru, v zatavené křemenné ampuli odtažené na vysoké vakuum umístěné do pece o teplotě $820\text{ }^\circ\text{C}$ na 1 hodinu. Poté byla ampule zakalena na vzduchu a Bi_2Se_3 následně rozetřen v achátové misce. Bi_2Se_3 a Bi_2O_3 byly naváženy do křemenné ampule s 1% nadbytkem Bi_2O_3 kvůli reakci s křemenným sklem ampule. Takto připravená směs byla na 10 dní umístěna do pece o teplotě $700\text{ }^\circ\text{C}$. Připravený $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ samovolně zchladl a poté byl rozetřen v achátové misce na prášek. Tento prášek se rozdělil do 5 ampulí po 5 g a ty byly umístěny do pece. Pec byla následně rychle ohřáta na $800\text{ }^\circ\text{C}$ a vzorky byly při této teplotě temperovány 10 dní. Poté byl vyndán první vzorek a teplota byla snížena na $750\text{ }^\circ\text{C}$ a opět proběhla 10denní temperace. Tento proces se opakoval ještě pro teploty 700 , 650 a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledky dokumentují obrázky 23 až 26. Všechny vzorky byly zakaleny vytažením na vzduch. Takto připravené vzorky $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ se rozetřely na prášek v achátové misce. Část byla použita na rentgenovou difrakční analýzu a zbytek se lisováním za zvýšené teploty ($T= 580\text{ }^\circ\text{C}$ a $p= 70\text{ MPa}$) převedl na kulaté tablety o průměru 12 mm a výšce asi $1,7\text{ mm}$, na kterých byla dále měřena elektrická vodivost a Seebeckův koeficient. Z těchto hodnot byl dále vypočítán výkonový faktor.



Obrázek 23: Vzorek temperovaný při $600\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 24: Vzorek temperovaný při 650 °C



Obrázek 25: Vzorek temperovaný při 750 °C



Obrázek 26: Vzorek temperovaný při 800 °C

2.2 Rentgenová difrakční analýza

Vzorky $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ temperované při teplotách 800 °C, 750 °C, 700 °C, 650 °C a 600 °C byly po roztření na prášek charakterizovány rentgenovou difrakční analýzou (Cu , $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) na přístroji D8 Advance diffractometer (Bruker AXS) s goniometrem Bragg-Brentano s grafitovým monochromátorem a Na(Tl)I scintilačním detektorem. Měření probíhalo za pokojové teploty od 10° do 80° (2Θ) s krokem 0,02° a výdrží při jednom kroku 8 sekund. Za použití programu FullProf byly zjištěny mřížkové parametry LeBailovou metodou.

2.3 Seebeckův koeficient, elektrická vodivost a výkonový faktor

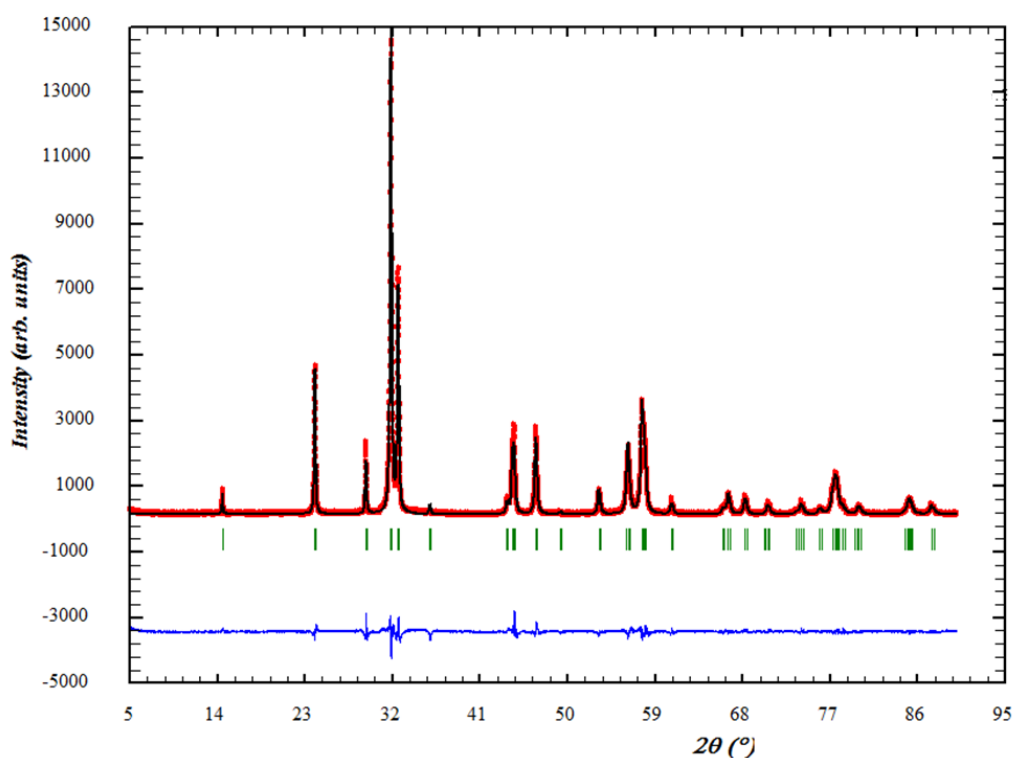
Pro měření elektrické vodivosti σ byl použit přístroj LSR-3 (Linseis) a čtyřbodová metoda v rozmezí teplot 300-773 K. Seebeckův koeficient S byl měřen statickou stejnosměrnou DC metodou přístrojem LSR-3 (Linseis) zároveň s elektrickou vodivostí. Měření byla prováděna v heliové atmosféře za přetlaku 0,1 bar. Elektrická vodivost a Seebeckův koeficient byly na vzorcích měřeny ve směru kolmém na směr lisování. Z těchto hodnot byl dále vypočítán výkonový faktor ($\text{PF} = S^2\sigma$).

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Již na první pohled jsou na vzorcích vidět patrné rozdíly viz. obrázek 23-26. Teperací při teplotě 600 °C vznikl $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ve formě drobnějších krystalků, zatímco při teplotě temperace 650 °C byly tyto krystaly podstatně větší. Teperací při 700 °C byl $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ po rozetření klasicky matný oproti tomu i po rozetření prášku temperovaného při 750 °C byla stále patrná existence drobných krystalků, která byla ještě patrnější po rozetření $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ temperovaného při 800 °C, kde byl všechen práškový $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ výrazně lesklý a hrubý. Tyto rozdíly ovlivnily i vlastnosti vzorků, které byly z těchto prášků lisovány.

3.1 Rentgenová difrakční analýza

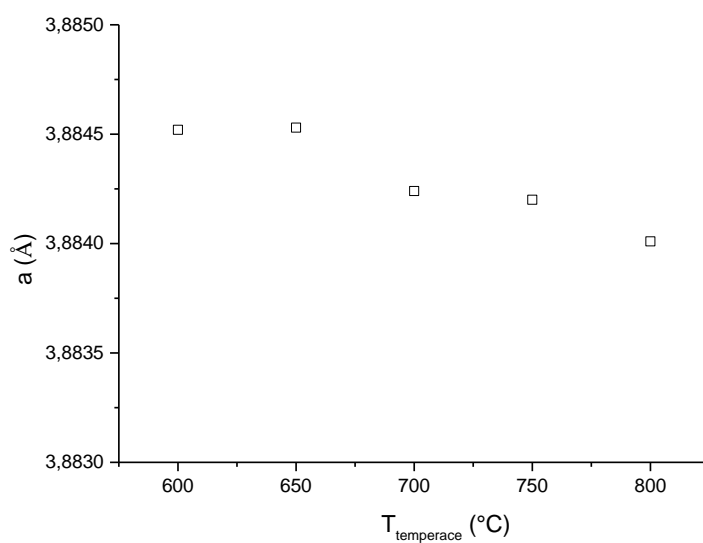
Rentgenovou difrakční analýzou byly zkoumány změny mřížkových parametrů, popřípadě kontaminace zkoumané fáze jinou fází. Bylo měřeno 5 vzorků $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ které byly temperovány při teplotě 800°C, 750°C, 700°C, 650°C a 600°C.



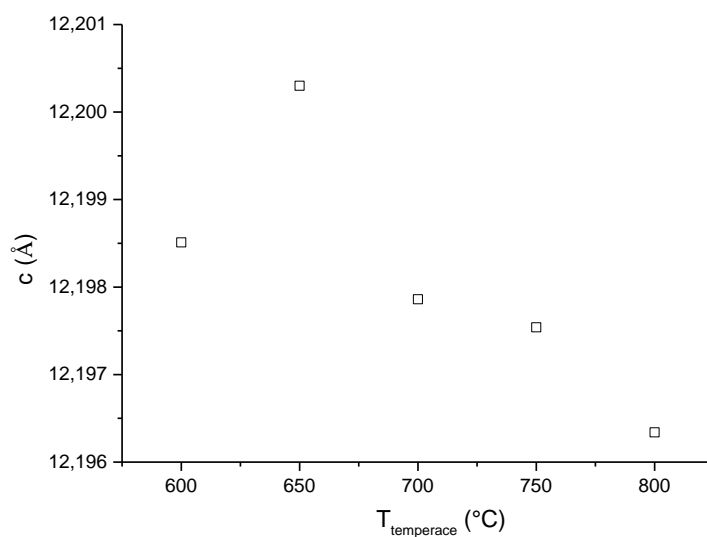
Obrázek 27: RTG spektrum vzorku $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ temperovaného při 800 °C

Tabulka 1: Mřížkové parametry temperovaných vzorků a hustota vyliisovaných vzorků.

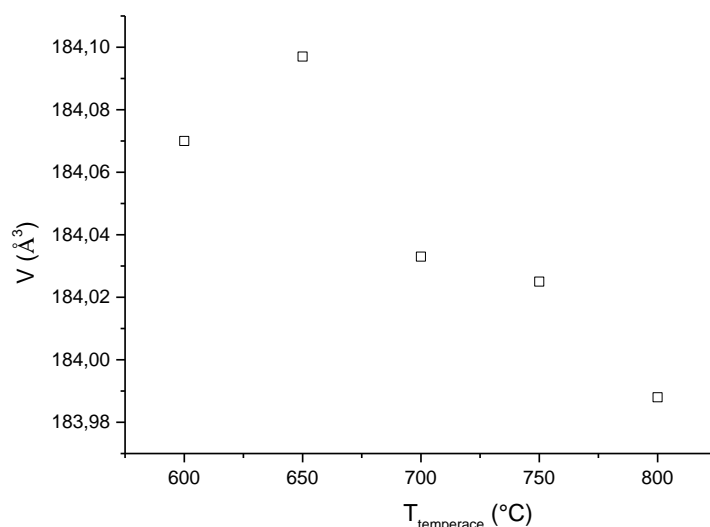
T temperace [°C]	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	hustota [gcm ⁻³]	ρ/ρ_{teor} [%]
600	3,8845	12,1998	184,0700	9,29	97
650	3,8845	12,2000	184,0970	9,39	98
700	3,8842	12,1979	184,0330	9,34	98
750	3,8842	12,1975	184,0250	9,31	97
800	3,8840	12,1963	183,9880	9,16	96



Obrázek 28: Závislost mřížkového parametru a na teplotě temperace



Obrázek 29: Závislost mřížkového parametru c na teplotě temperace



Obrázek 30: Závislost objemu elementární buňky V na teplotě temperace

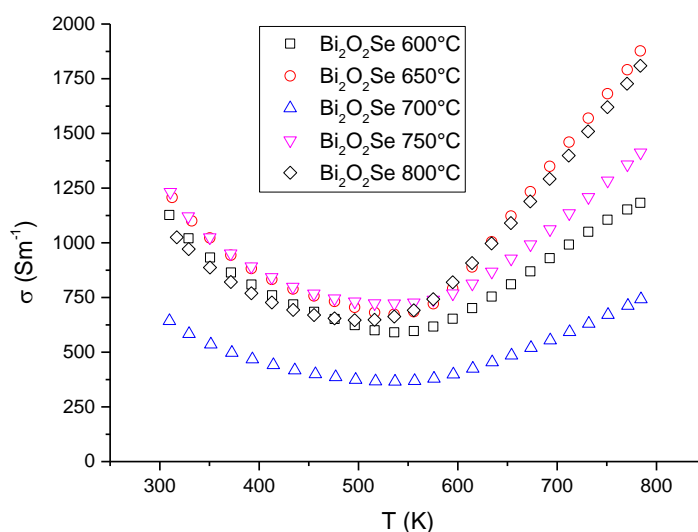
U všech vzorků byly difrakční linie odpovídající pouze $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ tetragonální struktuře $I4/mmm$ (139), jiné fáze zde přítomny nebyly. Z obrázků 28-30 je zřejmé, že jak mřížkové parametry, tak objem elementární buňky se mění jen nepatrně. Lze však konstatovat, že s rostoucí teplotou má elementární buňka tendenci spíše kontrahovat než růst. To je poměrně nečekané a bude třeba dalších experimentů k objasnění tohoto jevu. Hustota vylisovaných vzorků byla více než 95 % teoretické hustoty $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ viz tabulka 1, což je dostatečně vysoká hodnota pro posuzování dalších vlastností.

3.2 Elektrická vodivost

Hodnoty elektrické vodivosti nejprve klesaly a od teploty 550 K začínaly pro všechny vzorky růst viz. obrázek 29. Toto chování naznačuje přítomnost bodových poruch ve struktuře, kdy jeden druh poruchy existující při nižších teplotách se postupně nasycuje a se zvyšující se teplotou postupně zaniká a zároveň vzniká druhý typ poruchy, který se s rostoucí teplotou objevuje častěji. Porovnáním jednotlivých vzorků je vidět, že σ obecně nejprve stoupá a vzorek temperovaný při 600 °C má σ nižší než vzorek temperovaný při 650 °C. Pro vzorek temperovaný při 700 °C hodnota σ klesá a dále pak hodnota σ opět stoupá pro vzorek temperovaný při 750 °C, respektive při 800 °C, což mohlo být ovlivněno orientací zrn k ose měření, kdy při měření kolmo na orientaci zrn bývá hodnota elektrické vodivosti až 1,5x vyšší než při měření rovnoběžném. Aby byla příčina těchto tendencí prozkoumána přesněji, byla vypočítána aktivační energie z rovnice:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (12)$$

kde σ je elektrická vodivost [Sm^{-1}], T je teplota [K], k_B je Boltzmanova konstanta, E_A je aktivační energie [eV]. Hodnota E_A pro jednotlivé vzorky je uvedena v tabulce 2. Za prvé je z nich patrné, že aktivační energie je příliš malá na to, aby šlo o excitaci přes zakázaný pás. Jde tedy s velkou pravděpodobností o aktivaci nějakého defektu s průměrnou aktivační energií okolo 150 meV. Za druhé je pravděpodobné, že jde o stále tentýž defekt a teplota temperace má vliv pouze na jeho koncentraci. Za třetí jde zjevně o donorový typ defektu.



Obrázek 31: Závislost elektrické vodivosti na teplotě

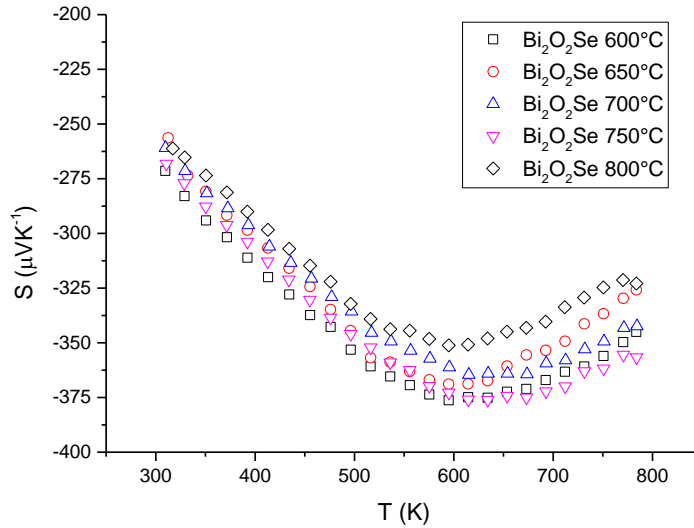
Tabulka 2: Hodnoty aktivační energie temperovaných vzorků

T temperace [°C]	E_A [eV]
600	0,129
650	0,186
700	0,124
750	0,121
800	0,167

3.3 Seebeckův koeficient

Seebeckův koeficient je v celém teplotním rozsahu záporný, což dokazuje že $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ je polovodič typu n. Absolutní hodnota Seebeckova koeficientu do 600 K roste a poté opět klesá viz. obrázek 32. To je v souladu se vzrůstem elektrické vodivosti. Ta nastává v důsledku zvyšování koncentrace elektronů a tedy vzrůstu Fermiho hladiny. To je nezbytně spojeno

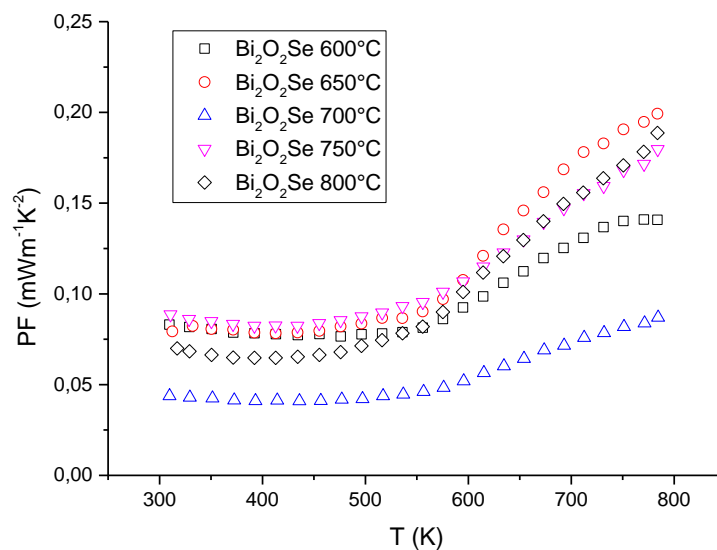
s poklesem absolutní hodnoty Seebeckova koeficientu. Teoretické ověření této hypotézy bude předmětem mé další práce.



Obrázek 32: Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě

3.4 Výkonový faktor

Z naměřených dat pro elektrickou vodivost a Seebeckův koeficient byl vypočítán výkonový faktor PF viz obrázek 33. Z hodnoty výkonového faktoru lze odhadnout vhodnost materiálu pro využití v oblasti termoelektrických aplikací. Nejvyšší hodnoty PF dosahuje vzorek $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ temperovaný při teplotě 650 °C, a to $1,95 \cdot 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ při teplotě 773 K.



Obrázek 33: Závislost výkonového faktoru na teplotě

4 ZÁVĚR

Studoval jsem vliv teploty temperace na vlastnosti polykrystalického $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Řada vzorků byla temperována při teplotě 600/650/700/750/800 °C a následně byla charakterizována RTG difrakční analýzou. Poté na ní byla měřena elektrická vodivost a Seebeckův koeficient, ze kterých byl vypočítán výkonový faktor.

Zjistili jsme, že temperací vzorků při různých teplotách vznikají různě veliké a hrubé krystaly $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, což je způsobeno vlivem teploty na průběh transportních jevů během temperace. Druhým vysvětlením, vzhledem k evakuaci velmi nepravděpodobným, může být také přítomnost malého množství sorbované látky (např. H_2O), která dále ovlivňuje růst a velikost vzniklých zrn. Nepředpokládáme, že po vylisování mají vzorky různou anizotropii, která by ovlivňovala hodnoty elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu. Elektrická vodivost a Seebeckův koeficient má pro všechny vzorky podobný průběh. Z toho lze usuzovat, že počáteční pokles hodnot elektrické vodivosti je způsoben tzv. nasycením bodové poruchy, která neprodukuje žádné další nositele náboje. Pokles elektrické vodivosti je tedy pouze v důsledku poklesu pohyblivosti elektronů. Se zvyšující se teplotou se aktivuje další typ poruchy s aktivační energií asi 150 meV. Tento proces se projeví vzrůstem elektrické vodivosti a poklesem absolutní hodnoty Seebeckova koeficientu.

Vypočítaná hodnota výkonového faktoru při 773 K dosahuje maximálních hodnot pro vzorky temperované při 650 °C a 800 °C, a naopak výrazně nižších hodnot pro vzorek temperovaný při 700 °C. Přesným pochopením tohoto jevu můžeme optimalizovat přípravu $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, i dalších materiálů, a tím zvyšovat i hodnoty ZT. Proto by bylo vhodné tyto vzorky podrobit dalším měřením, která by osvětlila koncentraci volných nositelů náboje (měřením Halova jevu), anizotropii vzorku (např. pomocí elektronové mikroskopie) a tepelnou vodivost. To bude předmětem mé další práce.

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. ROWE, D.M. Thermoelectrics, an environmentally-friendly source of electrical power. *Renewable Energy* [online]. 1999, 16(1-4), 1251-1256. DOI: 10.1016/S0960-1481(98)00512-6. ISSN 09601481. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148198005126>
2. YU, Jiabing a Qiang SUN. Bi₂O₂Se nanosheet: An excellent high-temperature n-type thermoelectric material. *Applied Physics Letters*[online]. 2018, 112(5). DOI: 10.1063/1.5017217. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5017217>
3. TONG, Tong, Minhao ZHANG, Yequan CHEN, et al. Ultrahigh Hall mobility and suppressed backward scattering in layered semiconductor Bi₂O₂Se. *Applied Physics Letters* [online]. 2018, 113(7). DOI: 10.1063/1.5042727. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5042727>
4. PEREIRA, A. L. J., D. SANTAMARÍA-PÉREZ, J. RUIZ-FUERTES, et al. Experimental and Theoretical Study of Bi₂O₂Se Under Compression. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2018, 122(16), 8853-8867. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02194. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b02194>
5. BOLLER, H., Die kristallstruktur von Bi₂O₂Se. *Monatsh Chem.* 104 (1973) 916-919.
6. SCHMIDT, P., RADEMACHER, O., OPPERMAN, H. *Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 255.
7. SCHMIDT, P., OPPERMAN, H. *Naturforsch.* 55b (2000) 603,627.
8. RULEOVA, P., C. DRASAR, P. LOSTAK, C.-P. LI, S. BALLIKAYA a C. UHER. Thermoelectric properties of Bi₂O₂Se. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2010, 119(1-2), 299-302. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.08.067. ISSN 02540584. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058409005483>
9. DRASAR, C., P. RULEOVA, L. BENES a P. LOSTAK. Preparation and Transport Properties of Bi₂O₂Se Single Crystals. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2012, 41(9), 2317-2321. DOI: 10.1007/s11664-012-2143-1. ISSN 0361-5235. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-012-2143-1>
10. MAO, Qianhui, Xiaodong GENG, Jinfeng YANG, et al. Synthesis and electrical transport properties of Bi₂O₂Se single crystals. *Journal of Crystal Growth* [online].

- 2018, 498, 244-247. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.07.004. ISSN 00220248. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024818303105>
11. ZHANG, Kaiyou, Chenguo HU, Xueliang KANG, Shuxia WANG, Yi XI a Hong LIU. Synthesis and thermoelectric properties of Bi₂O₂Se nanosheets. *Materials Research Bulletin* [online]. 2013, 48(10), 3968-3972. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.06.013. ISSN 00255408. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540813005102>
 12. MENG, Mengmeng, Shaoyun HUANG, Congwei TAN, Jinxiong WU, Yumei JING, Hailin PENG a H. Q. XU. Strong spin-orbit interaction and magnetotransport in semiconductor Bi₂O₂Se nanoplates. *Nanoscale* [online]. 2018, 10(6), 2704-2710. DOI: 10.1039/C7NR08874D. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7NR08874D>
 13. LI, Jie, Zhenxing WANG, Yao WEN, et al. High-Performance Near-Infrared Photodetector Based on Ultrathin Bi₂O₂Se Nanosheets. *Advanced Functional Materials* [online]. 2018, 28(10). DOI: 10.1002/adfm.201706437. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201706437>
 14. WU, Jinxiong, Hongtao YUAN, Mengmeng MENG, et al. High electron mobility and quantum oscillations in non-encapsulated ultrathin semiconducting Bi₂O₂Se. *Nature Nanotechnology* [online]. 2017, 12(6), 530-534. DOI: 10.1038/nnano.2017.43. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nnano.2017.43>
 15. WAN, Buyong, Chenguo HU, Bin FENG, Yi XI a Xiaoshan HE. Synthesis and thermoelectric properties of PbTe nanorods and microcubes. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2009, 163(1), 57-61. DOI: 10.1016/j.mseb.2009.05.004. ISSN 09215107. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510709002049>
 16. TAN, Xing, Jin-Le LAN, Kerong HU, et al. Boosting the thermoelectric performance of Bi₂O₂Se by isovalent doping. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2018, 101(10), 4634-4644. DOI: 10.1111/jace.15720. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.15720>
 17. RULEOVA, P., T. PLECHACEK, J. KASPAROVA, M. VLCEK, L. BENES, P. LOSTAK a C. DRASAR. Enhanced Thermoelectric Performance of n-type Bi₂O₂Se Ceramics Induced by Ge Doping. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2018, 47(2), 1459-1466. DOI: 10.1007/s11664-017-5952-4. ISSN 0361-5235. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-017-5952-4>

18. LIU, Rui, Jin-le LAN, Xing TAN, et al. Carrier concentration optimization for thermoelectric performance enhancement in n-type Bi₂O₂Se. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2018, 38(7), 2742-2746. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.005. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221918300797>
19. TAN, Xing, Yaochun LIU, Kerong HU, et al. Synergistically optimizing electrical and thermal transport properties of Bi₂O₂Se ceramics by Te-substitution. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2018, 101(1), 326-333. DOI: 10.1111/jace.15211. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.15211>
20. TAN, Xing, Jin-le LAN, Guangkun REN, Yaochun LIU, Yuan-Hua LIN a Ce-Wen NAN. Enhanced thermoelectric performance of n -type Bi₂O₂Se by Cl-doping at Se site. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2017, 100(4), 1494-1501. DOI: 10.1111/jace.14726. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.14726>
21. ŠRAITLOVA, K. Optimalizace termoelektrických vlastností SnSe – studium vlivu dopantů. Univerzita Pardubice. 2016. Diplomová práce.
22. BURIANKOVA, M. Vlastnosti keramiky Bi₂O₂Se s příměsemi. Univerzita Pardubice. 2017. Diplomová práce.
23. KOPECKA, K. Vyšetření vlivu Ta na stechiometrii a transportní vlastnosti Bi₂Se₃. Univerzita Pardubice. 2018. Diplomová práce.
24. KITTEL, Charles a Miloš MATYÁŠ. Úvod do fyziky pevných látek. Praha: Academia, 1985.
25. Seebeckův jev, Encyklopedie fyziky [online]. Reichl, 2011. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/910-seebeckuv-jev>
26. PETER M.: Thermoelectric materials and applications (2005), str. 26-31.