

Posudek disertační práce: Ing. Aneta Hovorková: „ Příprava a vlastnosti monokrystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ dotovaných indiem“

Předložená disertace je cíleně věnována pokusu o zlepšení termoelektrických parametrů monokrystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ příměsími atomů In. Tato práce vychází z koncepce studia vrstevnatých i termoelektrických materiálů na FCHT, která je stále aktuální. Práce je zpracována klasicky, je sepsána přehledně, je neobvykle stručná, ale je napsána svěžím jazykem, je čtivá a její stručnost není na závadu. Vlastní příprava monokrystalů, měření jejich fyzikálně-chemických vlastností i interpretace výsledků vycházejí z dlouhodobé praxe, zkušenosti i znalosti těchto materiálů na FCHT (UAFM a KOAnCh). Cílený pokus o optimalizaci parametru ZT, resp. Z u monokrystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ je jistě sympatický, interpretace výsledků fyzikálních měření i výklad vlivu bodových defektů na transportní vlastnosti jsou akceptovatelné.

K práci mám některé dotazy nebo poznámky, které níže uvádím.

1. Ke str. 27: Anizotropie relaxačního času je možná, zejména pokud roli hraje i rozptyl na ionizovaných příměsích.
2. Ke str. 44: Zajímalo by mne zda opravdu lze vyloučit tvorbu defektů In_i^+ kompenzovaných elektronem. Je možná úvaha, že při nižších koncentracích vznikají spíše defekty $\text{In}_{\text{Sb,Bi}}^*$ (mimochodem může nenabitý defekt výrazně ovlivnit polaritu mřížky?) a při vyšších koncentracích In část atomů In vstupuje do intersticiálních poloh? Zdá se, že pro $x = 0,15$ tj. pro 3 at% In je velký skok v hodnotě R_H pro $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$.
3. Ke str. 45: Konstatování autorky, že vzhledem k poměrně velké koncentraci In je velmi pravděpodobný vliv In atomů na pásovou strukturu, ve vztahu ke konstatování u $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ monokrystalů, str. 58 (...“pro takto malé koncentrace nepředpokládám výraznější zásah In do pásové struktury“...), je platné asi jen pro $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{1,85}\text{In}_{0,15}\text{Te}_3$.
4. Co tedy zejména způsobuje zvýšený podíl rozptylu v.n.p. na ionizovaných příměsích? Roste podíl V_{Te}^{2+} tak jak klesá podíl „antisite“ defektů a je porucha $\text{In}_{\text{Sb,Bi}}^*$ skutečně neutrální, nebo má nějaký parciální náboj, nebo lze připustit část atomů In jako In_i^+ ?
5. Výsledek, že pro $x = 0,025 - 0,035$, tj. pro 0,5 – 0,7 at% In je maximum ZT je zajímavý a posloužil nepochybně autorce k cílené optimalizaci ZT parametru u monokrystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$.

6. Výsledky studia monokrystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ jsou zajímavé a zejména zlepšení parametru ZT až o 15% je jistě příjemné.

7. Trochu mne překvapilo, při kvalitě připravených monokrystalů, obr. 5.3, že autorka neměřila odrazivost v okolí plasmové hrany což mohlo vést k detailnější diskuzi transportních jevů. Také soudím, že v relevantní rešeršní části práce mohla autorka citovat „domácí autory“: R. Novotný et al., Physica Scripta 42 (1990) 253, P. Lošťák et al., phys. stat. sol. (a) 135 (1993) 519, S. Karamazov et al., phys. stat. sol. (a) 148 (1995) 229.

Závěr.

Práce je podle mého názoru napsána srozumitelně (formální nedostatky jsem nehledal). Obsahuje prakticky jen zajímavé výsledky a nepochybně cílený a úspěšný pokus o zlepšení parametru ZT je třeba kladně hodnotit. Publikační aktivita autorky odpovídá interním kritériím FCHT. Podle mého názoru autorka prokázala experimentální zručnost, schopnost solidního zpracování výsledků i jejich interpretaci. Doporučuji proto komisi přijmout tuto práci k PhD obhajobě.


Ladislav Tichý

Hodnocení disertační práce

„Příprava a vlastnosti monokrystalů $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$
a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ “

Autor práce: Ing. Aneta Hovorková

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

Datum vypracování: 24.7.2013

I když dnes existuje několik skupin materiálů s výhodnými termoelektrickými parametry, z hlediska praktického využití v oblasti nižších teplot jsou stále na čele materiály se strukturou tetradymitu. Je proto přirozené, že těmto látkám je trvale věnována pozornost v rámci základního i aplikovaného výzkumu. Autorka disertační práce studovala monokrystal $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$, resp. $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$, resp. $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$.

Struktura, mřížkové parametry a vazebné poměry v tetradymitových vrstevnatých polovodičích Bi_2Te_3 resp. Sb_2Te_3 jsou popsány v Kapitole 3, která se opírá o literární údaje. Zároveň zde autorka pojednala o možných poruchách v krystalové mříži. Část kapitoly je věnována známým údajům o vlivu In v systémech Bi_2Te_3 - In_2Te_3 , resp. Sb_2Te_3 - In_2Te_3 . Kapitola 4 je shrnuje teoretické základy použitých experimentálních metod. Příprava monokrystalů a popis experimentálních metod jsou obsaženy v Kapitole 5.

Dosažené výsledky spolu s jejich hodnocením jsou obsahem nejrozsáhlejší Kapitoly 6. Z difraktogramů vzorků systému $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ vyplynulo, že vzorky s maximálním obsahem In zachovávají tetradymitovou strukturu. Prostřednictvím atomové emisní spektroskopie autorka zjistila rozdíly mezi nominální a skutečnou koncentrací In. V širokém oboru teplot studovala autorka transportní koeficienty. Šlo o Hallův koeficient, elektrickou vodivost, tepelnou vodivost a Seebeckův koeficient. Za pozitivní považuji skutečnost, že disertantka část měření vykonala ve spolupráci s renomovaným zahraničním pracovištěm. Na první pohled je velmi zajímavá prudká změna Hallova koeficientu vzorku s nejvyšším obsahem In při teplotách nad $\approx 120\text{K}$. Stejně dramatický rozdíl mezi tímto vzorkem a ostatními pozorovala autorka u mřížové složky tepelné vodivosti.

Podobné studium bylo provedeno i u systému $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$. Experimentální obtížnost v určení skutečného obsahu Se vedla autorku k tomu, že v tabulkách uvádí pouze nominální obsah Se. Srovnáním s předcházející sérií vzorků lze usuzovat, že i zde bude skutečný obsah In poněkud nižší než nominální hodnota a bude závislý i na místě, ze kterého byl vzorek odebrán. Zajímavé je, že měrný odpor vzorků s rostoucím obsahem In plynule vzrůstá, zatímco koeficient tepelné vodivosti i Seebeckův koeficient se mění složitějším způsobem. Je zřejmé, že na charakteru pozorovaných závislostí se podílí více mechanismů a k objasnění jejich průběhu by bylo potřeba dalšího studia, včetně vytvoření věrohodných modelů. Souhrnně lze konstatovat, že dotace In vede ke zlepšení termoelektrické účinnosti v oblasti 200 – 250K. Za cenné považuji zjištění, že u systému $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ i malá koncentrace In zvyšuje termoelektrickou účinnost v oblasti nízkých teplot.

Připomínky a otázky:

1) Recenzent neměl možnost seznámit se s prací „Enhanced thermoelectric performance of $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ compound from first-principles calculations“ uveřejněnou v

Appl. Phys. Lett. 96, 142101 (2010). Uvádím výňatek z abstraktu „Our theoretical calculations give a valuable insight on how to enhance the thermoelectric performance of this compound, and many potential doping elements and their optimal concentrations are suggested“. Seznámila se autorka s touto prací? V seznamu použité literatury jsem ji nenašel. I když se (pravděpodobně) jedná o práci víceméně teoretickou, mohla by podle abstraktu obsahovat zajímavé údaje o případných dopantech.

Další údaje jsou též obsaženy v disertační práci Cédric GIROUD GARAMPON „Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ “ DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2006.

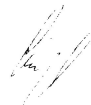
2) Vzhledem ke zmíněnému koncentračnímu gradientu podél osy ampule (str. 36, 41) by mne zajímal průběh koncentrace In podél celého krystalu. Existuje kolem středu krystalu oblast, ve které se tato koncentrace nemění, či mění jen nevýrazně, zatímco na začátku a konci jsou změny výraznější? V případě lineární změny by byl nezanedbatelný koncentrační rozdíl i v rámci šířky vzorku (3mm). Nemůže existovat koncentrační průběh též kolmo na osu ampule?

Závěr:

Souhrnně lze konstatovat, že se autorce podařilo získat zajímavé experimentální výsledky, rozšiřující poznání studovaných materiálů. Práce je psána srozumitelně, bez vážnějších chyb a navržené modely vysvětlující pozorované závislosti jsou reálné. Za velmi pozitivní pokládám skutečnost, že disertantka je spoluautorkou prací publikovaných v uznávaných zahraničních časopisech a podílela se i na přípravě referátů publikovaných v rámci mezinárodních konferencí. Zadané cíle disertační práce autorka splnila v plném rozsahu.

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

doporučuji přijmout práci k obhajobě.



Oponentský posudek disertační práce Ing. Anety Hovorkové

Název práce:

Příprava a vlastnosti monokrystalu $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te}_3$ a $(\text{Sb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})_2\text{Te} (2,8)\text{Se}_{0,2}$ dotovaných indiem

Tato disertační práce je jednou z mnoha, které byly za více jak dvě desítky let vyprodukovány ve výzkumu týkajícím se pevných anorganických materiálů, a které mají zajímavé termoelektrické vlastnosti.

Modifikovanou Bridgmanovou metodou byly připraveny dvě řady monokrystalů s proměnnou koncentrací dopantu In, která byla stanovena atomovou emisní spektroskopií (AES). Pro zjištění fázové čistoty a mřížkových parametrů autorka použila RTG práškovou metodu v Braggově-Brentanově autofokusačním uspořádání. Měření závislosti Hallova koeficientu, Seebeckova koeficientu, elektrické a tepelné vodivosti v impozantním rozsahu teplot 2-300K s cílem zjistit změnu těchto fyzikálních veličin v závislosti na zabudování atomu india do krystalové struktury ternárního systému. Změna hodnot transportních koeficientů ukázala, že substituce india vede ke snížení koncentrace děr, a že už malá koncentrace In výrazně zvyšuje koeficient termoelektrické účinnosti ZT v oblasti nízkých teplot. Tyto výsledky vedly k záměru vyšetřit vliv In na kvaternární systém a to právě pro nízké koncentrace tohoto dopantu.


Zvýšení hodnot elektrického odporu a Seebeckova koeficientu oproti celkovému snížení tepelné vodivosti bylo pozorováno u všech vzorků za nízkých teplot. U teplotní závislosti faktoru ZT oproti nedopované kvaternární sloučenině byl pozorován více než 15-ti % nárůst (největší v oblasti teplot $T=200-250\text{K}$). Tyto změny připisuje autorka poklesu koncentrace děr a posunu rozptylu volných nositelů proudu k ionizovaným příměsím, a to stejně jako u ternárních systémů. Měření transportních vlastností naznačuje trend, že už malá množství dopantu (In) přispívá ke zvýšení termoelektrické účinnosti pro nízké teploty.

Tato disertační práce je napsána velmi přehledně a pěkným jazykem. Zvláště se zmíním o „Seznamu použitých symbolů a zkratk“, což je často velmi užitečné pro čtení např. teoretičtějších paragrafů. Nicméně mě překvapil stejný symbol pro frekvenci (kmitočet) a vlnočet, dále symbol pro vektor rychlosti V (zatímco ve vztahu pro Lorentzovu sílu (4.1.15) je vektor rychlosti značen malým v) a podobně čas jako T , zatímco v textu je to pochopitelně malé t . Dále mě udivuje absence symbolu pro vlnový vektor a dále použití symbolu delta k (tento symbol se používá pro variace nebo jako symbol Diracovy delta funkce) místo diferenciálu dk . Tyto poznámky neznamenají závažnou výtku, spíše by mohly posloužit v dalších publikacích autorky.

Disertantka je spoluautorkou prezentací na řadě mezinárodních konferencí a spoluautorkou prací v prestižních odborných časopisech. Jelikož dále autorka této disertační práce splnila zadané úkoly v plném rozsahu a vzhledem k výsledkům uvedeným v této disertaci

doporučuji přijmout práci k obhajobě.

V Praze dne 10. srpna 2013


Doc. Ing. Miloš Titz, CSc.