UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

STUDIUM VLIVU ARSENU NA TRANSPORTNÍ A TERMOELEKTRICKÉ VLASTNOSTI SELENIDU CÍNATÉHO

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017 Bc. Michal Bednář

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studium vlivu arsenu na transportní a termoelektrické vlastnosti selenidu cínatého

Bc. Michal Bednář

Diplomová práce

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Michal Bednář**
Osobní číslo:	**C15539**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Materiálové inženýrství**
Název tématu:	**Studium vlivu arsenu na transportní a termoelektrické vlastnosti selenidu cínatého**
Zadávající katedra:	**Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši o termoelektrických vlastnostech sloučeniny SnSe a možnostech jejich optimalizace.
2. Připravte řadu polykrystalických vzorků systému SnSe1-xAsx (připravte vzorky s různým obsahem arsenu).
3. Fázovou čistotu a mřížkové parametry připravených vzorků ověřte pomocí rentgenové difrakční analýzy.
4. Polykrystalické vzorky charakterizujte měřením teplotních závislostí elektrické vodivosti, Hallova a Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti.
5. Diskutujte experimentální výsledky.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle literární rešerše vyplývající ze zadaného tématu.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Vladimír Kucek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2017**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2017

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 18. 5. 2017

Bc. Michal Bednář

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce Ing. Vladimíru Kuckovi Ph.D. za odborné vedení, rady, pomoc a vstřícnost při tvorbě diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat profesoru Čestmíru Drašarovi a profesoru Petru Lošťákovi za cenné rady a připomínky. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat rodině za morální a finanční podporu během studia.

ANOTACE

Předkládaná práce se zabývá vlivem arsenu na termoelektrické vlastnosti polykrystalické sloučeniny SnSe dotované arsenem. Byla připravena řada vzorků o složení $SnSe_{1-x}As_x$, kde x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,06; 0,08. Na těchto vzorcích byla ověřena fázová čistota a stanoveny mřížkové parametry pomocí rentgenové difrakční analýzy. Dále byla změřena jejich měrná elektrická vodivost, Seebeckův koeficient a tepelná vodivost v rozmezí teplot 300 – 725 K. z naměřených dat byl vypočten parametr termoelektrické účinnosti *ZT*.

KLÍČOVÁ SLOVA

Selenid cínatý, dotování, termoelektrické vlastnosti, transportní vlastnosti, polykrystal

TITLE

Study of the effect of arsenic on the transport and thermoelectric properties of tin selenide.

ANNOTATION

This thesis deals with the influence of arsenic on the thermoelectric properties of polycrystalline SnSe. Several samples of the $SnSe_{1-x}As_x$ system were prepared, where x = 0; 0.0025; 0.005; 0.0075; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.06; 0.08. These samples were tested for phase purity and grid parameters by X-ray diffraction analysis. Furthermore, their specific electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity were measured over the temperature range of 300 - 725 K. Figure of merit *ZT* was calculated from obtained data.

KEYWORDS

Tin selenide, doping, thermoelectric properties, transport properties, polycrystal

OBSAH

0. ÚVOD 13

1. TEORETICKÁ ČÁST 15

1.1. Základní vlastnosti SnSe 15

1.2. Termoelektrické vlastnosti SnSe 16

1.2.1. Monokrystalický SnSe 16

1.2.2. Polykrystalický SnSe 17

1.3. Optimalizace termoelektrických vlastnosti SnSe pomocí dopování 18

1.3.1. Dopování stříbrem 18

1.3.2. Dopování sodíkem 20

1.3.3. Dopování thaliem 20

1.4. Vybrané transportní vlastnosti polovodičů 22

1.4.1. Termoeletrický jev (Seebeckův jev) 22

1.4.2. Elektrická vodivost 23

1.4.3. Výkonový faktor 25

1.4.4. Tepelná vodivost 25

1.4.5. Parametr termoelektrické účinnosti 28

1.4.6. Rentgenová difrakční analýza 29

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 33

2.1. Polykrystalické vzorky $SnSe_{1-x}As_x$ 33

2.1.1. Syntéza SnAs 33

2.1.2. Příprava vzorku $SnSe_{1-x}As_x$ 33

2.1.3. Syntéza vzorku $SnSe_{1-x}As_x$ 34

2.1.4. Příprava vzorku k měření 34

2.2. Rentgenová difrakční analýza 34

2.3. Elektrická vodivost a Seebeckův koeficient ____ *35*

2.4. Tepelná vodivost ____ *36*

3. VÝSLEDKY A DISKUZE ____ *37*

3.1. Rentgenová difrakční analýza ____ *37*

3.2. Seebeckův koeficient ____ *38*

3.3. Elektrická vodivost ____ *40*

3.4. Tepelná vodivost ____ *42*

3.5. Bodové defekty ____ *46*

3.6. Výkonový faktor ____ *49*

3.7. ZT parametr ____ *50*

3.8. Ověření teplotní stability připravených materiálů ____ *51*

4. ZÁVĚR ____ *54*

5. REFERENCE ____ *55*

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: *Schéma termoelektrického generátoru/ chladiče.....14*

Obrázek 2: *Struktura SnSe při pokojové teplotě (a) a při teplotě nad 810 K (b).....15*

Obrázek 3: *Schéma Seebeckova jevu.....22*

Obrázek 4: *Schéma Seebeckova koeficientu (α), měrné elektrické vodivosti (σ) a power faktoru ($\alpha^2\sigma$) na koncentraci volných nositelů proudu. 25*

Obrázek 5: *Typický průběh mřížkové složky tepelné vodivosti pevných látek v závislosti na teplotě.....27*

Obrázek 6: *Schéma rentgenky. 29*

Obrázek 7: *Odvození Braggovy rovnice.....31*

Obrázek 8: *Schéma Bragg-Brrentanova goniometru.....32*

Obrázek 9: *Schéma přístroje LSR-3 LINSEIS. 35*

Obrázek 10: *Schéma přístroje LFA 457 firmy NETZSCH 36*

Obrázek 11: *Závislost objemu elementární buňky V a mřížkového parametru b na koncentraci As pro řadu vzorků $SnSe_{1-x}As_x$. 38*

Obrázek 12: *Seebeckův koeficient α jako funkce x pro řadu vzorků $SnSe_{1-x}As_x$ při 300, 500 a 725 K. 39*

Obrázek 13: *Elektrická vodivost σ jako funkce x pro řadu vzorků $SnSe_{1-x}As_x$ při 300, 500 a 725 K. 41*

Obrázek 14: *Elektrická vodivost σ jako funkce teploty T pro řadu vzorků $SnSe_{1-x}As_x$ 41*

Obrázek 15: *Měrná tepelná kapacita C_p jako funkce teploty T pro řadu vzorků $SnSe_{1-x}As_x$. 42*

Obrázek 16: *Celková tepelná vodivost κ jako funkce x pro řadu vzorků $SnSe_{1-x}As_x$ při 300, 500 a 725 K.....43*

Obrázek 17: *Celková tepelná vodivost κ jako funkce teploty T pro řadu vzorků* $SnSe_{1-x}As_x$ 43

Obrázek 18: *Tepelná kapacita κ jako funkce teploty T pro vzorek* $SnSe_{0,995}As_{0,005}$ *kolmo na směr lisování a rovnoběžně se směrem lisování*... 44

Obrázek 19: *Teplotní závislost tepelné kapacity;* κ_{celk}*.-celkové,* κ_L *– mřížkové a* κ_e *– elektronické* 45

Obrázek 20: *Výkonový faktor* $\sigma\alpha^2$ *jako funkce teploty T pro řadu vzorků* $SnSe_{1-x}As_x$. 49

Obrázek 21: *Parametr ZT jako funkce x pro řadu vzorku*$SnSe_{1-x}As_x$. 50

Obrázek 22: *Elektrická vodivost σ jako funkce teploty T pro vzorek* $SnSe_{0,99}As_{0,01}$. 52

Obrázek 23: *Elektrická vodivost σ jako funkce teploty T pro vzorek* $SnSe_{0,97}As_{0,03}$. 52

Obrázek 24: *Difraktogramy vzorků z řady* $SnSe_{1-x}As_x$*, kde x = 0,02. Měřeno na vzorku po syntéze a na vzorku z tablety po měření termoelektrických vlastností.* 53

Obrázek 25: *Schéma energetického spektra sloučeniny SnSe.* 53

Tabulka 1: *Naměřené hodnoty mřížkových parametrů a objemu elementární mřížky pro různé koncentrace dopantu.* 37

Tabulka 2: *Hodnoty α a σ při teplotě 400 K pro řadu vzorků* $SnSeAs_x$. 47

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ESCA	– *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*
EDX	– *Energy Dispersive X-ray*
PF	– *„power faktor“ – výkonový faktor*
XRD	– *X-ray Diffraction*
SEM	– *Scanning Electron Microscopy*
XPS	– *X-ray Photoemission Spectroscopy*
TE	– termoelektrický
ZT	– parametr termoelektrické účinnosti, *figure of merit*
a, b, c	– mřížkové parametry
$\alpha, \alpha_n, \alpha_p$	– Seebeckův koeficient; Seebeckův koeficient odpovídající příspěvku elektronů resp. děr
c_p	– tepelná kapacita
J_e	– proudová hustota
D(E)	– difúzní konstanta elektronů s energií *E*
e	– elementární náboj elektronu ($1{,}602 \times 10^{-19}$ C)
E	– intenzita elektrického pole
E_F	– Fermiho energie
E_f	– energetický rozdíl mezi Fermiho hladinou a hranou vodivostního pásu pro n typ vodiče
E_g	– šířka zakázaného pásu
j_x	– složka toku tepelné energie v ose *x*
k	– Boltzmannova konstanta ($1{,}380 \times 10^{-23}$ J.K^{-1}); tepelná difuzivita
$\kappa\ \kappa_L, \kappa_e, \kappa_B,$	– tepelná vodivost; mřížková resp. elektronická resp. bipolární složka
L	– Lorentzovo číslo ($2{,}45 \times 10^{-8}$ WΩK^{-2}), délka úsečky
l	– střední volná dráha volných nositelů proudu

λ	– vlnová délka
m, m^*	– hmotnost elektronu $(9{,}109 \cdot 10^{-31} kg)$, efektivní hmotnost
n(E)	– hustota elektronů
n	– celé číslo odpovídající řádu difrakce
r	– parametr charakterizující mechanismus rozptylu
n (E)	– hustota stavů
N	– počet nositelů, koncentrace majoritních nositelů náboje
η	– redukovaná Fermiho mez
μ	–pohyblivost
σ $\sigma_n, \sigma_p,$	– elektrická vodivost, elektronová resp. děrová složka vodivosti

0. ÚVOD

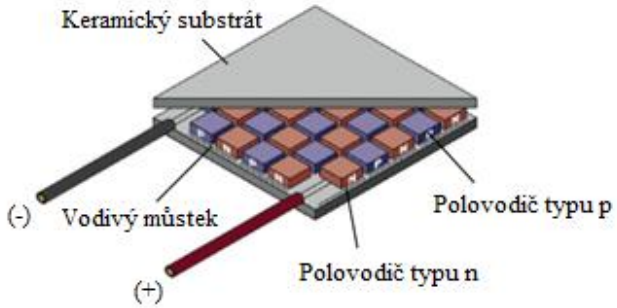
Světová poptávka po energii způsobuje eskalaci sociálních a politických nepokojů. Podobně je to i s vlivem na životní prostředí a změnami klimatu v důsledku spalování fosilních paliv. Jedním ze způsobů, jak zlepšit udržitelnost energetických zdrojů je skrze zachycování odpadního tepla a jeho převod na elektřinu pomocí termoelektrických generátorů. [1]

Přímá přeměna mezi teplem a elektřinou založená na termoelektrických jevech je již dlouhou dobou předmětem zájmu materiálového inženýrství. Již víc, než půl století probíhá teoretický a experimentální výzkum za účelem porozumění souvislostem mezi mikrostrukturou a termoelektrickými (TE) vlastnostmi materiálů s hlavním cílem optimalizovat TE vlastnosti stávajících materiálů a zvýšit tak jejich účinnost. [2] Další neméně rozsáhlá výzkumná činnost probíhá v oblasti nalezení nových materiálů s výraznými TE vlastnostmi.

Termoelektrická zařízení využívají technologii přeměny energie šetrnou k životnímu prostředí, jsou malá, bez jakýchkoli znečišťujících látek a použitelná v širokém rozsahu teplot. Nicméně, účinnost termoelektrických generátorů není tak vysoká, aby tato technologie mohla být používána v průmyslovém měřítku.

K porovnání účinnosti materiálů vhodných pro TE aplikace se používá bezrozměrná veličina, tzv. parametr termoelektrické účinnosti *ZT*, který je definován vztahem: $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, kde α je Seebeckův koeficient, σ je měrná elektrická vodivost, κ celková tepelná vodivost a T je termodynamická teplota. Z výše uvedeného vztahu je patrné, že abychom získali vysokou hodnotu parametru *ZT*, musí být hodnoty jak Seebeckova koeficientu, tak i elektrické vodivosti co nejvyšší, a naopak hodnota tepelné vodivosti co nejnižší. [3] Všechny veličiny charakterizující parametr ZT (σ; α i κ) jsou vzájemně spjaty. Například vyšší elektrická vodivost spjatá s růstem koncentrace volných nositelů proudu (VNP) zákonitě souvisí s poklesem Seebeckova koeficientu, a podobně.

Termoelektrické materiály nacházejí praktického využití například jako termoelektrické generátory založeny na Seebeckově jevu nebo jako chladící zařízení, které jsou založeny na Peltierově jevu. Na obrázku 1 lze vidět schéma termoelektrického generátoru/ chladiče.



Obrázek 1: Schéma termoelektrického generátoru/ chladiče. Převzato z [4].

V rámci mé diplomové práce byla připravena řada vzorků $SnSe_{1-x}As_x$ (x = 0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,06 a 0,08). Připravené vzorky byly charakterizovány pomocí RTG difrakční analýzy, měřením elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti. Cílem mé práce je posoudit vliv zabudování arsenu do matrice SnSe a vliv dopantu na termoelektrické vlastnosti výchozího materiálu.