

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium termoelektrických vlastností sulfidu
cínatého s příměsí thalia

Jan Zich

Bakalářská práce

2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Zich**
Osobní číslo: **C18332**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Studium termoelektrických vlastností sulfidu cínatého s příměsí thallia**
Zadávací 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. Provedte literární rešerši o termoelektrických vlastnostech sulfidu cínatého.
2. Připravte řadu polykrystalických vzorků systému $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$ (připravte vzorky s různým obsahem thallia).
3. Fázovou čistotu a mřížkové parametry připravených vzorků ověřte pomocí rentgenové difrakční analýzy.
4. Polykrystalické vzorky charakterizujte měřením teplotních závislostí elektrické vodivosti, Seebeckova a Hallova koeficientu a tepelné vodivosti.
5. Diskutujte experimentální výsledky.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Vladimír Kucek, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Patrik Čermák

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 27. února 2019

Prohlašuji:

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 4. 7. 2019

Jan Zich

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Vladimíru Kuckovi, Ph.D. za vedení práce a Ing. Patriku Čermákovi za jeho ochotu při konzultacích a pomoc se zpracováním experimentálních výsledků. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. za provedenou XRD analýzu, Ing. Tomáši Plecháčkovi, Ph.D. za měření transportních vlastností, Ing. Karlu Pálkovi, Ph.D. za SEM analýzu vzorků a prof. Ing. Čestmíru Drašarovi, Dr. za pomoc s vyhodnocením výsledků. Také děkuji rodině za podporu během studia.

Anotace

Polykrystalické vzorky sulfidu cínatého dopovaného thalliem se složením $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$ (pro $x = 0$ až $0,01$) byly syntetizovány z prvků o čistotě 5N a 4N při zvýšených teplotách. Fázová čistota syntetizovaných vzorků byla ověřena rentgenovou difrakční analýzou. Vzorky pro měření transportních vlastností byly připraveny lisováním za zvýšených teplot. Následně byly proměřeny teplotní závislosti elektrické vodivosti, Hallova koeficientu, Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti. U všech vzorků došlo v důsledku přidavku thallia k růstu parametru termoelektrické účinnosti ZT . V závěru práce je diskutován vliv substituce Tl za Sn na zvýšení ZT .

Klíčová slova

sulfid cínatý, SnS, dopování, transportní vlastnosti, termoelektrické materiály

Title

Study of thermoelectric properties of thallium doped tin(II) sulfide

Annotation

Polycrystalline samples of thallium-doped tin(II) sulfide of composition $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$ (where $x = 0$ to $0,01$) was synthesized from 5N and 4N purity elements at increased temperatures. The phase purity of samples was investigated using XRD. Samples for transport properties measurement were prepared by hot pressing. Further, temperature dependencies of electrical and thermal conductivity, Hall coefficient and Seebeck coefficient were measured. All samples showed an increase in ZT due to Tl doping. The conclusion contains discussion of influence of Tl doping on the thermoelectric properties of polycrystalline samples of series $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$.

Keywords

tin(II) sulfide, SnS, doping, transport properties, thermoelectric materials

OBSAH

0	ÚVOD	- 13 -
1	TEORETICKÁ ČÁST.....	- 15 -
1.1	Obecné vlastnosti SnS	- 15 -
1.1.2	Krystalická struktura.....	- 16 -
1.1.3	Chemická vazba.....	- 17 -
1.1.4	Elektrická vodivost.....	- 17 -
1.2	Vybrané fyzikální vlastnosti a transportní jevy	- 18 -
1.2.1	Elektrická vodivost polovodičů	- 18 -
1.2.2	Tepelná vodivost	- 20 -
1.2.3	Seebeckův jev	- 20 -
1.2.4	Hallův jev	- 22 -
1.2.5	Parametr termoelektrické účinnosti	- 24 -
1.3	Identifikace složení	- 25 -
1.3.1	Rentgenová difrakční analýza XRD	- 25 -
1.3.2	SEM a EDS.....	- 26 -
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	- 27 -
2.1	Popis přípravy a charakterizace	- 27 -
2.1.1	Příprava vzorků Sn _{1-x} Tl _x S	- 27 -
2.1.2	Analýza struktury a složení	- 28 -
2.1.3	SEM a EDS.....	- 28 -
2.1.4	Elektrická vodivost.....	- 29 -
2.1.5	Tepelná vodivost	- 30 -
2.1.6	Seebeckův koeficient.....	- 30 -
2.1.7	Halovo napětí	- 31 -
2.2	Výsledky a diskuse	- 33 -
2.2.1	XRD.....	- 33 -
2.2.2	SEM a EDS.....	- 34 -
2.2.3	Hallův koeficient	- 35 -
2.2.4	Elektrická vodivost.....	- 36 -
2.2.5	Seebeckův koeficient.....	- 38 -
2.2.6	Tepelná vodivost	- 38 -

2.2.7	Parametry PF a ZT.....	- 39 -
3	ZÁVĚR.....	- 41 -
4	PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY	- 43 -

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 - Parametr ZT vybraných termoelektrických materiálů (převzato z [21])	- 14 -
Obrázek 2 - Fázový přechod $Pnma-Cmcm$ SnS (převzato z [22])	- 16 -
Obrázek 3 - Parametry mřížky a hustota SnS jako funkce teploty (převzato z [23])	- 16 -
Obrázek 4 - Schématický diagram struktury α SnS (upraveno z [24])	- 17 -
Obrázek 5 - Pásový model kovů, polovodičů a izolantů	- 18 -
Obrázek 6 - Pásový model pro p-typ a n-typ polovodiče	- 20 -
Obrázek 7 - Vliv nositelů náboje na směr proudu u Seebeckova jevu	- 21 -
Obrázek 8 - Závislost parametru ZT na transportních vlastnostech (upraveno z [25])	- 25 -
Obrázek 9 - Princip vzniku sekundárního záření u XRD (převzato z [26])	- 26 -
Obrázek 10 - Bruker D8 Advance pro měření rentgenové difrakce (upraveno z [27])	- 28 -
Obrázek 11 - LSR3 Linseis při měření elektrické vodivosti (upraveno z [28])	- 29 -
Obrázek 12 - LFA 457 Netzsch při měření tepelné vodivosti (upraveno z [29])	- 30 -
Obrázek 13 - LSR3 Linseis při měření Seebeckova koeficientu (upraveno z [30])	- 31 -
Obrázek 14 - Schématické zapojení při měření Hallova napětí	- 32 -
Obrázek 15 - Difraktorgram porovnání fázové čistoty a typů cizích fází	- 33 -
Obrázek 16 - Vývoj velikosti elementární mřížky v závislosti na koncentraci Tl	- 34 -
Obrázek 17 - SEM analýza povrchů vzorků $Sn_{1-x}Tl_xS$; kde $x = 0,01(a)$; $0,06(b,c)$	- 35 -
Obrázek 18 - Závislost Hallova koeficientu na koncentraci Tl při teplotě 400 K	- 36 -
Obrázek 19 - Závislost elektrické vodivosti na koncentraci Tl při různých teplotách	- 37 -
Obrázek 20 - Závislost logaritmu Hallovy pohyblivosti na logaritmu teploty	- 37 -
Obrázek 21 - Závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci Tl pro různé teploty	- 38 -
Obrázek 22 - Závislost tepelné vodivosti na koncentraci Tl pro různé teploty	- 39 -
Obrázek 23 - Závislost parametru ZT na koncentraci Tl při různých teplotách	- 40 -

Tabulka 1 - Vybraná fyzikální data pro SnS (upraveno z [7] [8])..... - 15 -

Tabulka 2 - Přehled vzniklých cizích fází u dopovaného SnS (*-neměřeno) - 33 -

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

Θ	úhel
μ	pohyblivost
κ	tepelná vodivost
ρ	hustota
λ	délka záření
σ	elektrická vodivost
φ	elektrochemický potenciál
χ	elektronegativita
a, b, c	krystalografické osy
B	magnetická indukce
C_p	specifické teplo
d	vzdálenost, průměr
EDS	Energy-dispersive spectroscopy, energiově-disperzní rentgenová spektroskopie
e	náboj
E	energie
E_g	šířka zakázaného pásu
H_f	slučovací entalpie
I	elektrický proud
J	hustota proudu
n, p	koncentrace elektronů, respektive děr; počet
Q	náboj
R_H	Hallova konstanta
S, α	Seebeckův koeficient

SEM	Scanning electron microscopy, rastrovací elektronová mikroskopie
t	čas
T	absolutní teplota
TE	termoelektřina, termoelektrický
U	napětí
v	driftová rychlost
V	objem elementární buňky
ZT	parametr termoelektrické účinnosti

0 ÚVOD

Již skoro 200 let jsou termoelektrické materiály studovány pro svou schopnost převádět tepelnou energii na elektrickou. Do budoucna tak mohou být užitečným a efektivním alternativním zdrojem pro generování „zelené“ elektrické energie nebo chlazení. Z tohoto důvodu probíhá intenzivní výzkum v této oblasti s cílem získat efektivnější a zdraví neškodné materiály.

Účinnost termoelektrických TE materiálů může být definována bezrozměrným koeficientem termoelektrické účinnosti ZT .

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \quad (0.1)$$

kde σ je elektrická vodivost, S je Seebeckův koeficient, κ je tepelná vodivost, T je termodynamická teplota.

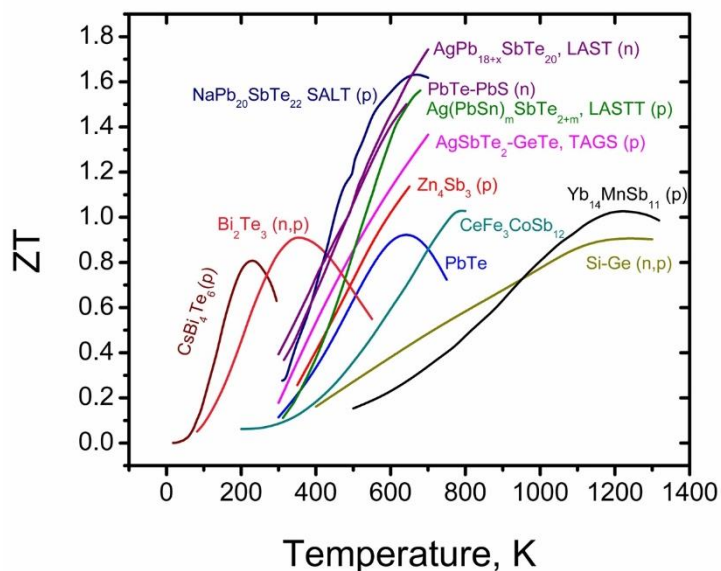
Pro zvýšení hodnoty ZT můžeme zvýšit hodnotu elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu, nebo snížit hodnotu tepelné vodivosti. Tyto parametry jsou ale do značné míry vzájemně provázány a nelze je měnit nezávisle.

Jednou z mnoha skupin aktivně zkoumaných materiálů jsou sloučeniny IV. – VI. skupiny, do které řadíme i sulfid cínatý SnS. Tyto sloučeniny přilákaly pozornost díky svému potenciálu v masovém využití pro převod tepelné energie na elektrickou, v polovodičových zařízeních, fotovoltaice, fotoelektrochemii (PEC), fotovodivostních celách, senzorech a dalších [1]. To u mnoha jiných termoelektrických materiálů není možné díky vysoké ceně (Ge, La), stabilitě (Bi_2Te_3), regulaci použití díky toxicitě některých prvků (Hg, Cd). Cín i síra jsou naproti tomu bezpečné a hojně zastoupené prvky. Analogickým materiálem pro SnS je SnSe. Přestože je sloučenina SnSe zkoumána již od roku 1961 [2], až v posledních letech se zájem o ni obnovil díky práci na monokrystalickému vzorku, u něhož bylo v jedné ose naměřeno ZT až 2,6 při 923 K, a to díky nízké tepelné vodivosti. [3]. Jak ukazuje obrázek 1, u většiny dnes používaných a zkoumaných materiálů dosahuje ZT hodnoty kolem 1, u těch nejlepších přes 1,5.

Samotný SnS takto vysoké hodnoty ZT nevykazuje z důvodu násobně větší mřížkové tepelné vodivosti ve srovnání se SnSe. Vhodnou úpravou, například zabudováním dalšího prvku

do matrice nebo částečnou substitucí síry či cínu, můžeme zlepšit jeho termoelektrické vlastnosti a udělat jej tak atraktivnějším pro využití z pohledu cena za watt [4].

Za tímto účelem byla pro tuto práci připravena sada vzorků o složení $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$. Byla ověřena jejich fázová čistota a změřeny mřížkové parametry. Poté byly změřeny teplotní závislosti elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu, Hallova koeficientu a tepelné vodivosti.



Obrázek 1 - Parametr ZT vybraných termoelektrických materiálů (převzato z [21])

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Obecné vlastnosti SnS

SnS je jednou z binárních sloučenin IV.(B) a VI.(B) skupiny. V přírodě se s ním můžeme setkat jako s minerálem herzenbergitem. Má orthohombickou vrstevnatou krystalovou strukturu, díky které vykazuje silně anizotropní vlastnosti. To má mimo jiné za následek, že při měření jeho fyzikálních vlastností dostáváme velmi rozdílné hodnoty podél různých krystalografických os [5] [6].

Tabulka 1 - Vybraná fyzikální data pro SnS (upraveno z [7] [8])

T_m	T_b	ΔH_f	ρ	$\kappa_{20^\circ\text{C}}$
(K)	(K)	(kcal/mol)	(g/cm ³)	(W/m.K)
1153	1503	-99.35	5.22	0.89

kde T_m je teplota tání, T_b je teplota varu, ΔH_f je standardní slučovací entalpie, ρ je hustota, κ je tepelná vodivost.

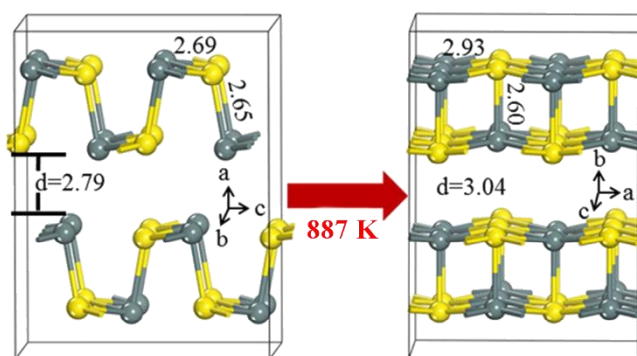
Další z důležitých vlastností této sloučeniny je šíře zakázaného pásu – gapu. Za normálních podmínek vykazuje SnS složitější pásovou strukturu, kde nalezneme jak přímý zakázaný pás, tak i nepřímý. Nepřímý zakázaný pás má hodnotu 1.11 eV a přímý 1.22 eV ve všech krystalografických orientacích [9]. Tato hodnota leží mezi dvěma doposud hojně využívanými materiály, křemíkem (1.12eV) a GaAs (1.43eV) [6].

SnS je analogickým materiálem k SnSe, u kterého se s ohledem na optimalizaci TE vlastností velice osvědčilo dopování thalliem do kationtové podmřížky [10]. Proto předpokládáme vhodnost tohoto dopantu i u SnS. Jako problém se může jevit tvorba sekundárních fází jako SnS₂, Sn₂S₃ a jejich vliv na termoelektrické vlastnosti [11]. SnS je stabilní pro poměrně široké rozpětí stechiometrie, a to hlavně při podstechiometrii cínu Sn:S \approx 1:1+x.

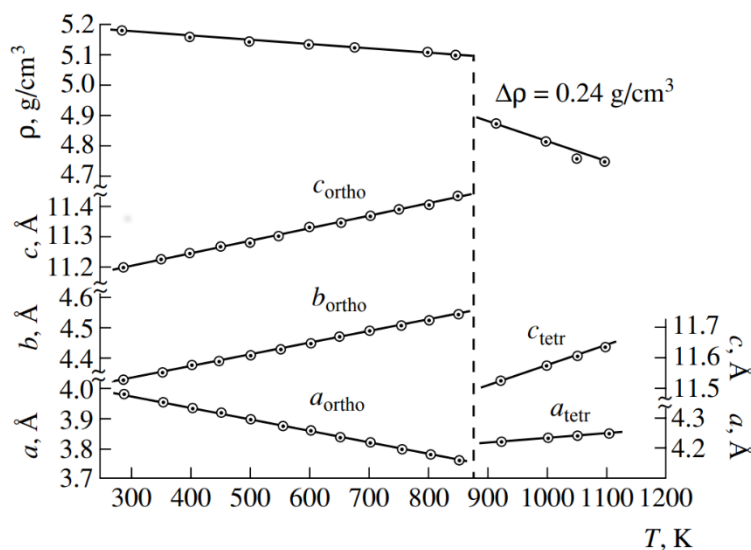
Celkově se SnS jeví se jako vhodný materiál pro masové průmyslové využití z mnoha důvodů. Jedná se například o hojně zastoupení síry i cínu v zemské kůře, jejich nízkou cenu, vysokou stabilitu i v kyselém prostředí a netoxicitu. [12].

1.1.2 Krystalická struktura

Za standartních podmínek se SnS vyskytuje ve své α formě. Tuto formu lze popsat jako vrstevnatou, anizotropní, málo uspořádanou, orthohombickou krystalovou mřížku (B16, Pnma) [11]. Parametry mřížky při 300 K jsou $c = 11,193 \text{ \AA}$, $b = 4,328 \text{ \AA}$, $a = 3,978 \text{ \AA}$. V některých zdrojích jsou jednotlivé osy prohozeny. Při zvýšení teploty dochází fázovým přechodem druhého řádu postupně ke změně mřížkových parametrů a při 887 K k přeměně na organizovanější vysokoteplotní tetragonální β formu (B33, Cmc m) s parametry mřížky $c = 11,193 \text{ \AA}$, $b = 4,328 \text{ \AA}$ [13] (obr. 2,3).



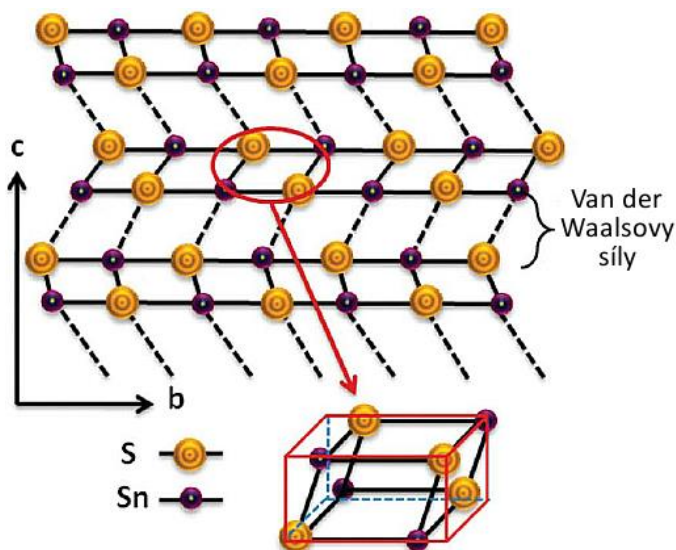
Obrázek 2 - Fázový přechod Pnma-Cmc m SnS (převzato z [22])



Obrázek 3 - Parametry mřížky a hustota SnS jako funkce teploty (převzato z [23])

1.1.3 Chemická vazba

V důsledku rozdílu elektronegativit mezi sírou a cínem je formální oxidační náboj cínu v SnS +2. V této konfiguraci se podílí dva 5p elektrony cínu na vazbě se sírou a dva 5s elektrony tvoří volný ne vazebný elektronový pár. Ten se sice nepodílí na vazbě, ale silně ovlivňuje asymetrické uspořádání atomů síry kolem atomu cínu. Vzniklá intristická anharmonicitu mřížky způsobuje relativně nízkou tepelnou vodivost [14]. Vazba mezi atomy síry a cínu má převážně kovalentní charakter $\chi_{(S-Sn)} = 0.62$. Jednotlivé strukturní vrstvy jsou spojeny slabými Van der Waalsovými silami [1] [15] (obr. 4). Přítomnost těchto sil má za následek chemicky téměř inertní povrch bez ne vazebných volných elektronů [9].



Obrázek 4 - Schématický diagram struktury α SnS (upraveno z [24])

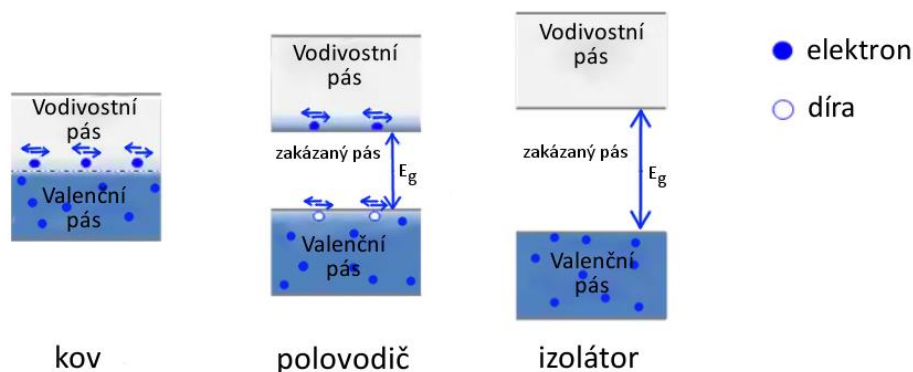
1.1.4 Elektrická vodivost

V čistém SnS je koncentrace volných nositelů náboje ovlivněna tvorbou nativních defektů v mřížce. Běžně pozorovaná vodivost čistého SnS je p-typová, a jako taková je připisována vakancím po cínu V_{Sn} , které se chovají jako akceptory [16]. Vhodnou substitucí monovalentního kationtu, například thalia, za cín můžeme ještě zvýšit koncentraci děr, a tím i vodivost materiálu [15].

1.2 Vybrané fyzikální vlastnosti a transportní jevy

1.2.1 Elektrická vodivost polovodičů

Podle pásového modelu jsou v kovech vodivostní pás a valenční pás velmi blízko, nebo se dokonce překrývají, což umožňuje elektronům volně se pohybovat a vodit proud. U polovodičů a izolantů jsou tyto pásy odděleny pásem zakázaných energií E_g (obr. 5). Aby se elektron dostal do vodivostního pásu a mohl tak vodit proud, musí překonat zakázaný pás. Vytržením elektronu vzniká pár elektron-díra a při zapojení vnějšího napětí dojde k vedení elektrického proudu oběma nosiči náboje. Na rozdíl od kovů, kde je elektrický proud realizován převážně elektrony, v polovodičích jsou významnými nositeli také kladně nabitě díry, které se pohybují jako kladné částice nespojitě v rámci iontově-kovalentní vazby. Samotný pohyb děr je realizován přeskoky elektronů ze sousedních vazeb na místo uvolněné elektronem po přeskoku do vodivostního pásu.



Obrázek 5 - Pásový model kovů, polovodičů a izolantů

Celkový proud I je dán jako součet proudu elektronového I_e a děrového I_d :

$$I = I_e + I_d . \quad (1.1)$$

Pro čistý (vlastní) polovodič můžeme uvažovat, že koncentrace volných elektronů n_e bude stejná jako koncentrace děr n_d :

$$n = n_e + n_d . \quad (1.2)$$

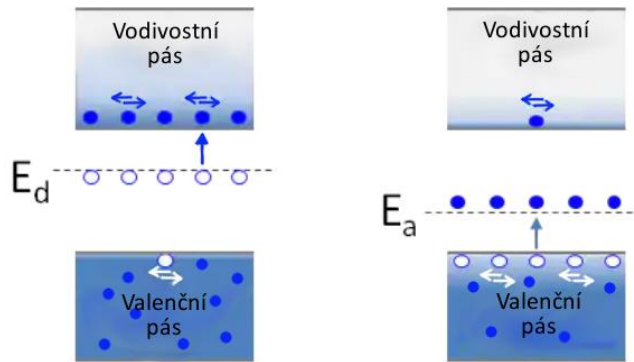
Měrná elektrická vodivost σ vodiče je pak, stejně jako celkový proud, dána součtem elektronové a děrové vodivosti:

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_d e \mu_d , \quad (1.3)$$

kde e je elementární náboj, μ_e je pohyblivost elektronů a μ_d je pohyblivost děr.

Vodivost polovodičů je silně závislá na teplotě. Při ohřevu klesá jak pohyblivost děr, tak elektronů. Větší energie ale usnadňuje přestup elektronů do vodivostního pásu, což má za následek až řádové zvýšení koncentrace obou typů volných nositelů náboje. Tento efekt je mnohem silnější než snížení pohyblivosti. Proto, na rozdíl od kovů, u polovodičů vodivost s teplotou roste. Pokud budeme materiál ohřívat nad teplotu, při níž jsou již všechny valenční elektrony vybuzené, dojde pouze ke snížení pohyblivosti nositelů náboje a celková vodivost poklesne.

Pro úpravu vlastností můžeme nahradit část atomů mřížky jinými atomy. Pokud k čistému polovodiči přidáme vhodnou příměs, která se bude ionizovat, vytvoří se nové hladiny v zakázaném pásu a dojde k selektivnímu zvýšení koncentrace jednoho z typů nositelů náboje. Podle toho, v jaké části zakázaného pásu vytvoří příměs energetickou hladinu, rozdělujeme příměsi na skupiny donorů, které vytvoří v zakázaném pásu hladiny, jež snadno uvolňují elektrony, a akceptorů, které tvoří hladiny elektrony zachycující. Takto vzniklá příměsová vodivost se sčítá s vlastní vodivostí, a už při nízkých koncentracích příměsi ji může i řádově převyšovat. Pokud jsou v materiálu majoritními nositeli náboje elektrony, označujeme je jako polovodič typu n. Pokud jsou majoritními nositeli díry, označujeme je jako polovodič typu p [17] (obr. 6).



Obrázek 6 - Pásový model pro p-typ a n-typ polovodiče

1.2.2 Tepelná vodivost

Při vedení tepla dochází k přemístění tepelné energie z teplejší části do chladnější. Abychom mohli popsat, jak efektivně materiál teplo vede, budeme pro zjednodušení uvažovat homogenní ustálený tok pouze v jednom směru. Pak platí:

$$\frac{Q}{dS} = \kappa \frac{\Delta T}{d}, \quad (1.4)$$

kde Q je množství tepla, dS je obsah ploch, kterými prochází tepelný tok, ΔT je rozdíl teplot, d je vzdálenost mezi plochami

Jako konstanta materiálu popisující jeho schopnost vést teplo byla zavedena veličina měrná tepelná vodivost κ . Ta představuje rychlost, jakou se teplo šíří z teplejší části do chladnější.

V polovodičích se tepelná vodivost skládá ze tří částí: mřížková tepelná vodivost κ_L , kterou vyvolávají kmity mřížky a zvyšuje se úměrně s teplotou, elektronová tepelná vodivost κ_e vyvolaná difuzí elektronů a vlastní bipolární tepelná vodivost κ_b :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L + \kappa_b . \quad (1.5)$$

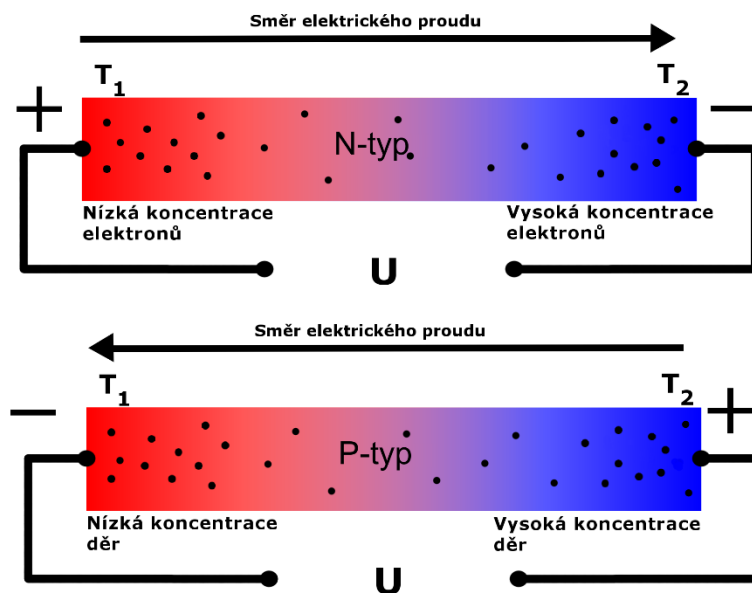
1.2.3 Seebeckův jev

Při zapojení dvou různých vodivých materiálů A a B do stejného obvodu vzniká v místě jejich styku rozdíl výstupních potenciálů φ , který nazýváme kontaktní napětí U_{kAB} :

$$U_{kAB} = \varphi_{vA} - \varphi_{vA} \cdot \quad (1.6)$$

Příčinou jeho vzniku je rozdílnost výstupních prací obou materiálů. Pokud bude výstupní potenciál materiálu A větší než výstupní potenciál B, začnou přecházet elektrony z materiálu B do materiálu A. V důsledku toho se materiál B nabije záporně a materiál A kladně.

Udržíme-li celý obvod při konstantní teplotě, celkové elektromotorické napětí je nulové. Pokud dojde k teplotnímu gradientu mezi spoji těchto materiálů, v obvodu se generuje elektromotorické napětí, které nazýváme termoelektrickým napětím. Důvodem jeho vzniku je různá koncentrace a difuze volných nositelů náboje z horkého ke studenému spoji. Na obrázku 7 můžeme vidět, jak se změni orientace proudu v případě, že jsou majoritními nositeli náboje elektrony (n-ty) nebo díry (p-ty).



Obrázek 7 - Vliv nositelů náboje na směr proudu u Seebeckova jevu

Seebeckův jev tak umožňuje přímou přeměnu tepla na elektrickou energii. Veličina popisující účinnost tohoto jevu v daném materiálu se nazývá Seebeckův koeficient S . Jeho hodnota závisí na rozdílu teplot obou konců spoje a napětí, které se mezi nimi díky teplotnímu gradientu vytvoří. Pro úzké rozmezí rozdílu teplot je Seebeckův koeficient definován jako termoelektrické napětí na jednotkovou teplotu:

$$S_{AB} = -\frac{U_{AB}}{\Delta T}, \quad (1.7)$$

kde S je Seebeckův koeficient, U je vzniklé napětí, ΔT je změna teploty.

V případě, že se jedná o p-typ, bude hodnota Seebeckova koeficientu kladná, a naopak v případě n-typu bude jeho hodnota záporná. Měřit jeho absolutní hodnotu je však náročné, proto měříme Seebeckův koeficient relativní S_{AB} :

$$S_{AB} = S_B - S_A = \frac{U_B}{\Delta T} - \frac{U_A}{\Delta T} . \quad (1.8)$$

Pro výpočet absolutní hodnoty S_A pak jako jednu z možností používáme materiál B o známé hodnotě S_B , jako je například platina. Seebeckův koeficient tohoto materiálu zahrneme do výpočtu.

1.2.4 Hallův jev

Tento jev nastává ve vodiči, kterým prochází proud, při umístění do magnetického pole kolmého ke směru proudu. Při pohybu náboje e driftovou rychlostí v_d magnetickým polem o indukci \mathbf{B} vzniká Lorentzova síla. Její velikost je dána vztahem:

$$F_M = ev_d \times \mathbf{B} , \quad (1.9)$$

kde F_M je Lorentzova síla, e je náboj, v_d je driftová rychlost, \mathbf{B} je magnetická indukce.

Působení této síly má za následek vychýlení nositelů náboje k jedné hraně vzorku a vznik rozdílu potenciálů (napětí) mezi těmito hranami nazývaný Hallovo napětí U_H . Rozdíl potenciálů roste, dokud síla vznikajícího elektrického pole F_E nevykompenzuje Lorentzovu sílu F_M . Síla vznikajícího elektrického pole se dá spočítat dle vztahu:

$$F_E = e\vec{E}_H , \quad (1.10)$$

kde F_E je elektrická síla, \vec{E}_H je intenzita elektrického pole.

Obdobně můžeme vypočítat Lorentzovu sílu ze vztahu:

$$F_M = ev_d \mathbf{B} , \quad (1.11)$$

kde F_M je Lorentzova síla, e je elementární náboj, v_d je driftová rychlost elektronů, \mathbf{B} je magnetická indukce.

Tento jev kompenzace působících sil nazýváme Hallův jev. Vznikající rozdíl potenciálů nazývaný Hallovo napětí počítáme dle vztahu:

$$U_H = E_H d = \frac{Fd}{e} = v_d B d, \quad (1.12)$$

kde U_H je Hallovo napětí, d je šířka vodiče.

Protože jsou v polovodičích nositeli náboje elektrony i díry, je nutné do výpočtu zahrnout nejen jejich celkovou koncentraci n a p , ale také pohyblivosti μ_e a μ_h . Driftovou rychlost obou typů nositelů lze spočítat ze vztahu:

$$v_e = \frac{\mu_e}{e}, \quad (1.13a)$$

$$v_h = \frac{\mu_h}{e}, \quad (1.13b)$$

kde μ_e je pohyblivost elektronů, μ_h je pohyblivost děr.

Na oba typy nositelů náboje působí Lorentzova síla F_M ve stejném směru, protože samy cestují naproti sobě. Velikost Lorentzovy síly se bude lišit pro jednotlivé typy nositelů díky jejich různé pohyblivosti, a tudíž i driftové rychlosti. Hustotu proudu jednotlivých nositelů náboje lze spočítat jako:

$$J_e = env_e, \quad (1.14a)$$

$$J_h = env_h, \quad (1.14b)$$

kde J_e je hustota proudu elektronů, J_h je hustota proudu děr.

Po vyrovnání působících sil nedochází k dalšímu vychylování nositelů náboje k hranám, a tudíž ani k proudění náboje. Celková hustota proudu v ose y je tedy nulová:

$$J_y = J_h + J_e = epv_h + env_e = 0, \quad (1.15)$$

kde n je koncentrace elektronů, p je koncentrace děr.

Po postupném dosazení do rovnice (1.15) dostaneme vztah pro výpočet Hallova koeficientu R_H . Ten lze chápat jako parametr měřící sílu Hallova efektu. Jeho hodnota závisí na typu, počtu a vlastnostech nositelů náboje. Výsledný vztah pro jeho výpočet v polovodiči je:

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2}, \quad (1.16)$$

kde R_H je Hallův koeficient [m^3/C].

Ze znalosti Hallova napětí tak můžeme určit, zda jsou majoritními nositeli náboje elektrony nebo díry. Hallovo napětí je úměrné magnetické indukci \mathbf{B} a při znalosti její velikosti lze vypočítat driftovou rychlost nebo pohyblivost a hustotu nositelů náboje [18]. Pro silně převažující jeden typ nositelů náboje můžeme používat zjednodušené vzorce:

$$R_H = -\frac{1}{ne}, \quad (1.17a)$$

$$R_H = \frac{1}{pe}. \quad (1.17b)$$

Pro identifikaci rozptylových mechanismů u polovodičů volných nositelů náboje je vhodná Hallova pohyblivost μ_H . Tu lze spočítat ze vztahu:

$$\mu_H = R_H \sigma. \quad (1.18)$$

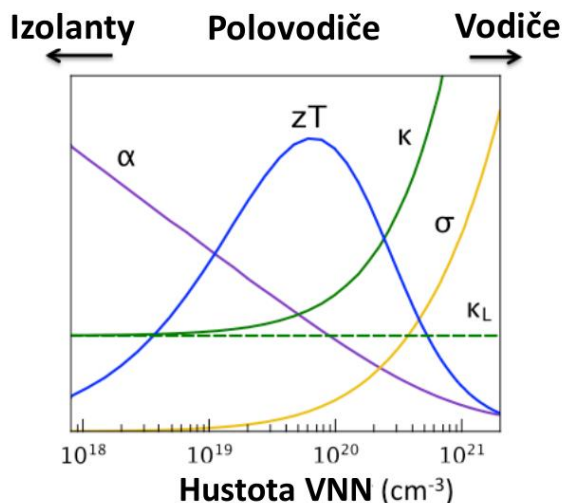
Identifikaci dominantního mechanismu provádíme na základě závislosti μ_H na T^k , kde k je numerická charakteristika mechanismu rozptylu ($k = -1,5$ pro rozptyl akustickými fonony, $k = 1,5$ pro rozptyl na ionizovaných nečistotách).

1.2.5 Parametr termoelektrické účinnosti

K posouzení účinnosti termoelektrických materiálů mezi sebou a jejich využití v praxi je používán parametr termoelektrické účinnosti Z , který je závislý na teplotě, a proto se v praxi udává jako bezrozměrný parametr ZT [19] [20]. Jeho závislost na ostatních parametrech je zobrazena na obrázku 8.

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2 \cdot T}{\kappa}, \quad (1.19)$$

kde ZT je parametr termoelektrické účinnosti, σ je měrná elektrická vodivost, S je Seebeckův koeficient, T je termodynamická teplota, κ je vodivost mřížky.



Obrázek 8 - Závislost parametru ZT na transportních vlastnostech (upraveno z [25])

1.3 Identifikace složení

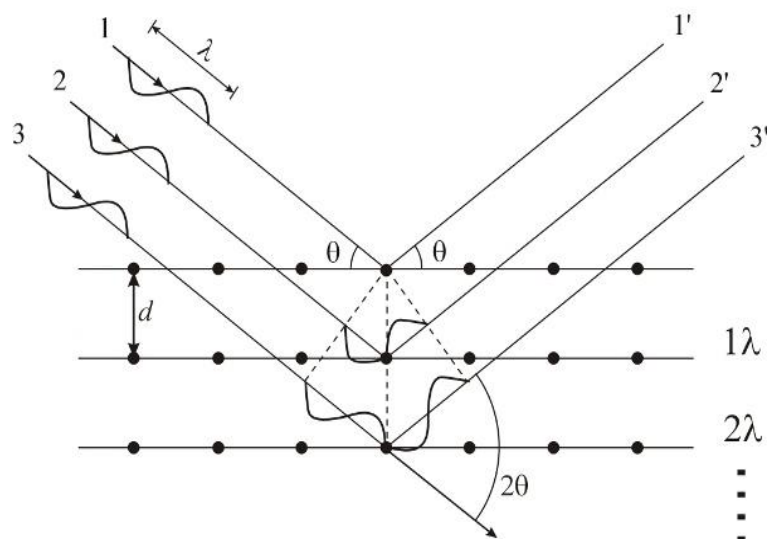
1.3.1 Rentgenová difrakční analýza XRD

Rentgenová difrakční analýza je rychlou a spolehlivou metodou pro identifikaci složení krystalického materiálu. Tato analýza funguje na principu detekce sekundárního záření vzniklého interakcí monochromatického rentgenového záření se zkoumanou látkou.

Krystaly mají pravidelné uspořádání atomů. Generované rentgenové paprsky jsou rozptylovány především elektrony atomů krystalů, při této interakci vzniká sekundární záření ve tvaru kruhových vln (obr. 9). Tento jev je známý jako elastický rozptyl. Díky pravidelnému uspořádání atomů vzniká pravidelné pole sférických vln, které se v některých směrech konstruktivně skládají. Tyto směry jsou definovány Bragovým zákonem:

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (1.20)$$

kde d je vzdálenost mezi difrakčními rovinami [Å], θ je úhel dopadu záření [°], λ je délka záření [nm], n je libovolné celé číslo.



Obrázek 9 - Princip vzniku sekundárního záření u XRD (převzato z [26])

Takto odražené záření je detekováno a změřena jeho intenzita. Při měření vzorku jsou proměřeny úhly v rozsahu 2θ pro dosažení všech možných difrakčních směrů. Identifikace složení je možná díky tomu, že každý materiál má unikátní sadu vzdáleností d . Díky tomuto měření lze určit jednotlivé velikosti stran, objem a typ krystalické mřížky. Pro výpočet objemu orthohombické mřížky SnS platí vztah:

$$V = abc , \quad (1.21)$$

kde V je objem [\AA^3], a , b , c jsou délky stran mřížky [\AA].

1.3.2 SEM a EDS

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje zkoumat topologii povrchu materiálů s rozlišením až na několik desítek nm. Na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů a interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vzniká hned několik detekovatelných záření, jako například sekundární elektrony, rozptýlené elektrony, charakteristické záření (rentgen-vis) a další. V kombinaci s energiově disperzní rentgenovou spektroskopií, která slouží pro kvalitativní i kvantitativní složení prvků v ozářené části vzorku, je vhodnou technikou pro určení složení cizích fází a jejich vlivu například na krystalizaci materiálu.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Popis přípravy a charakterizace

2.1.1 Příprava vzorků $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$

Vzorky sulfidu cínatého s přidavkem thalia o složení $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$ (pro $x = 0; 0,0005; 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075$ a $0,01$) byly naváženy z peletek cínu, šupinek síry o čistotě 5N a práškového sulfidu thalného o čistotě 4N. Důvodem pro použití Tl_2S namísto čistého thalia byla stabilita práškové formy a vyšší bezpečnost při práci. Syntéza byla provedena v křemenné ampuli, do které bylo naváženo odpovídající množství výchozích prvků a sloučenin. Množství syntetizovaného materiálu v jedné ampuli bylo přibližně 5 g s přesností na 0.0002 g. Takto připravené ampule byly evakuovány na zbytkový tlak 10^{-3} Pa a zataveny.

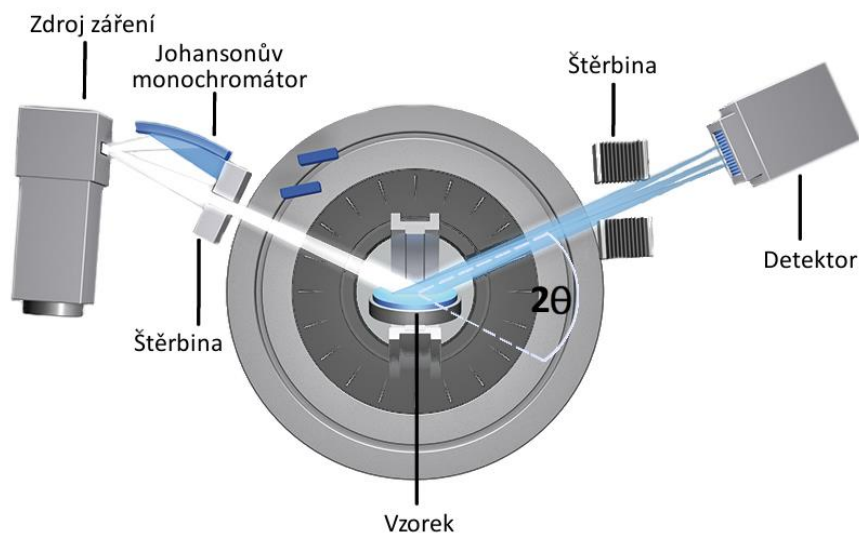
Následovala syntéza v odporové peci při postupném ohřevu na teplotu $950\text{ }^\circ\text{C}$. Syntéza trvala 12 hodin a následovalo postupné chlazení na laboratorní teplotu rychlostí $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Vzniklé slitky byly „za sucha“ rozdrceny v achátové třecí misce na prášky. U těchto prášků pak byla provedena kontrola fázové čistoty a mřížkových parametrů pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD). První vzorky byly mlety v hexanu pro snížení možnosti oxidace. Od tohoto postupu bylo ale později upuštěno, protože se nedařilo vylisovat vzorky o dostatečné hustotě. Z prášků byly vylisovány polykrystalické tablety kruhového tvaru o velikosti $d = 12\text{ mm}$; $h = \pm 2\text{ mm}$ a válce o velikosti $d = 12\text{ mm}$; $h = \pm 12\text{ mm}$, ze kterých byly pomocí nízkorychlostní pily s diamantovým kotoučem vyříznuty hranoly pro měření Hallova napětí o velikosti přibližně $10*3*2\text{ mm}^3$. Lisování probíhalo za postupného nárůstu teploty a tlaku na $500\text{ }^\circ\text{C}$ a 70 MPa . Cílem bylo připravit tablety alespoň o 95% teoretické hustotě ($\rho_{\text{teor}} = 5.2\text{ g}/\text{cm}^3$), což zaručuje, že porozita vzorků neovlivní jejich transportní vlastnosti.

Povrchy vylisovaných tablet byly vyleštěny pro odstranění možné povrchové oxidace brusným papírem o zrnitosti 4000. Následně byly proměřeny teplotní závislosti elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti. Povrchy vybraných vzorků byly zobrazeny a změřeny pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a energiově disperzní analýzy rentgenovým zářením (EDX).

2.1.2 Analýza struktury a složení

Pro ověření fázové čistoty připravených vzorků byla provedena rentgenová difrakční analýza XRD přístrojem D8 Advanced diffractometer Bruckner AXS s Bragg-Brentanovou geometrií (obr. 10). Testované vzorky byly nejdříve namlety na velmi jemný prášek.

Polychromatické rentgenové záření usměrněné na Johanssonově monochromátoru bylo fokusováno na práškový vzorek přes sadu štěrbin. Po interakci se vzorkem byly zaznamenávány difrakční paprsky. Měření bylo prováděno za laboratorní teploty v úhlu od 10° - 90° (2θ) s krokem 0.01° . Díky tomu byly proměřeny všechny možné difrakční směry. Každý krok trval 1 sekundu. Byl měřen počet vstupních signálů do detektoru. Pomocí Le Bailovy metody byly vypočítány parametry mřížky.



Obrázek 10 - Bruker D8 Advance pro měření rentgenové difrakce (upraveno z [27])

2.1.3 SEM a EDS

Pro zkoumání povrchu vzorku byl využit rastrovací elektronový mikroskop JSM 7500F JEOL Ltd s možností EDS analýzy. Rozlišovací schopnost tohoto mikroskopu je v řádech několika nm. Energiově disperzní spektroskopie umožňuje analýzu složení povrchu do hloubky jednotek nm. Díky tomu je možné ověřit fázovou čistotu a složení případných cizích fází.

2.1.4 Elektrická vodivost

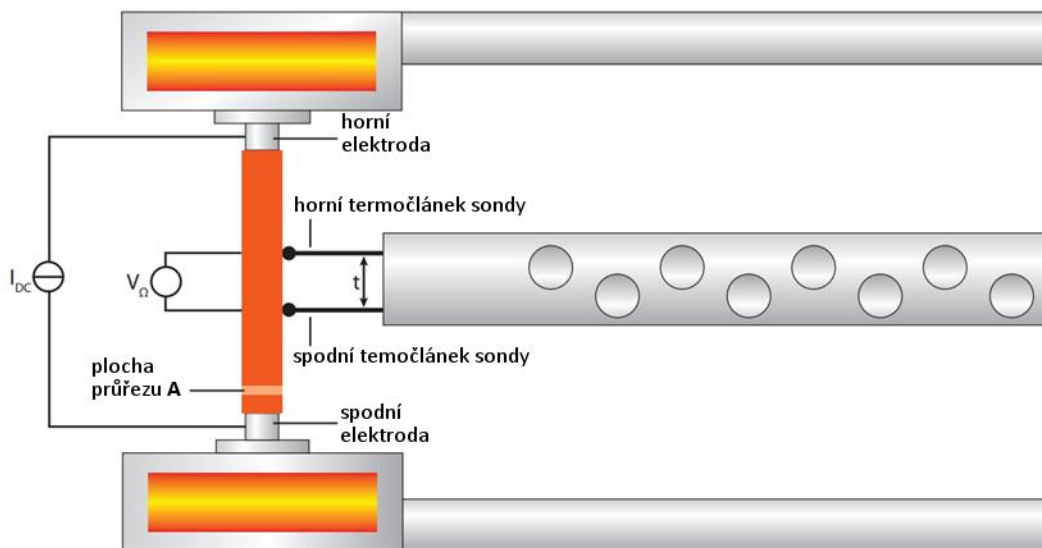
Elektrická vodivost vzorků byla měřena přístrojem LSR-3 Linseis pomocí stálého stejnosměrného proudu čtyřbodovou metodou (obr.11). Ta potlačuje negativní vlivy jako odpor kontaktů nebo vodičů. Díky tomu je zvýšena přesnost měření.

Stejný proud prochází vzorkem skrze dvě elektrody (obr. 11). Díky malým rozměrům vzorku můžeme uvažovat téměř ideální jednodimenzionální tok proudu. Výsledný pokles napětí na části vzorku se měří pomocí jednoho ze dvou vodičů termočlánku. Na základě naměřených údajů a vzdálenosti termočlánku t můžeme vypočítat elektrickou vodivost dle vzorce:

$$\sigma = \frac{I}{V_{\Omega}} \cdot \frac{t}{A}, \quad (2.1)$$

kde V_{Ω} je napětí mezi termočlánky sondy, I je proud, t je vzdálenost kontaktů termočlánků, A je plocha průřezu vzorku.

Měření bylo prováděno v heliové atmosféře za přetlaku 10kPa od 300 K do 575 K.



Obrázek 11 - LSR3 Linseis při měření elektrické vodivosti (upraveno z [28])

2.1.5 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost vzorků byla měřena přístrojem LFA 457 Netzsch (obr.12). Krátkými světelnými pulsy byla ozařována horní část vzorku a teplotní změny na dolní straně byly měřeny infračerveným detektorem. V této sestavě byla změřena termální difuzivita k a specifické teplo c_p . Pro výpočet specifického tepla byl využit standard ze slitiny inconel. Hustota vzorku byla vypočítána dle vzorce:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot m}{\pi d^2 h}, \quad (2.2)$$

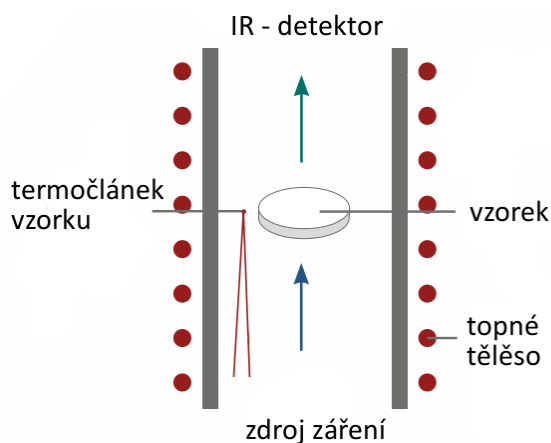
kde ρ je hustota [kg/m^3], m je hmotnost [kg], d je průměr tablety [m], h je výška tablety [m].

Při znalosti těchto termofyzikálních veličin můžeme následně vypočítat tepelnou vodivost dle vzorce:

$$\kappa = k \cdot c_p \cdot \rho, \quad (2.3)$$

kde κ je tepelná vodivost [W/m.K], k je termální difuzivita [m^2/s], c_p je specifické teplo [J/kg.K], ρ je hustota [kg/m^3].

Měření bylo provedeno pro teploty od 300 K do 575 K.



Obrázek 12 - LFA 457 Netzsch při měření tepelné vodivosti (upraveno z [29])

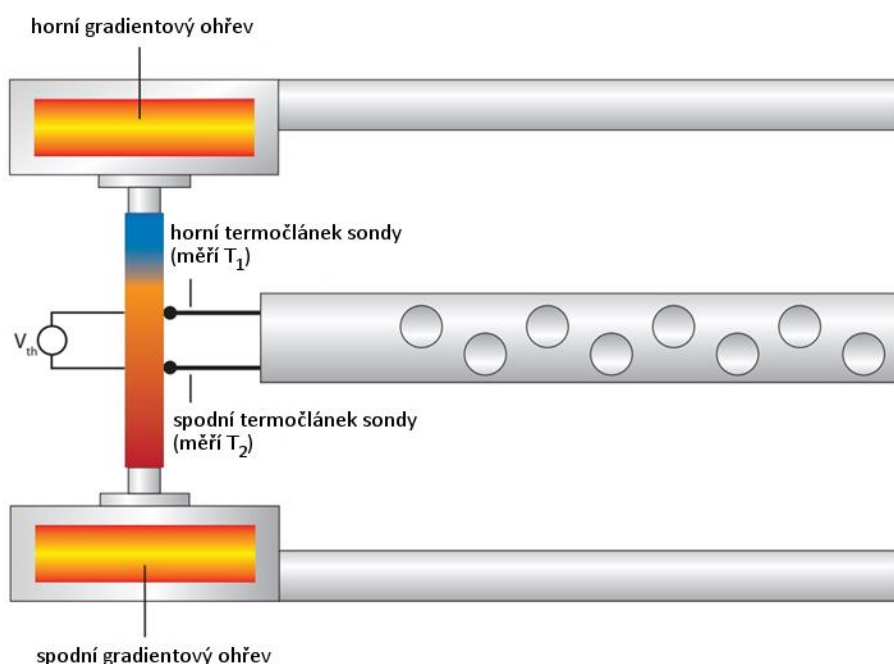
2.1.6 Seebeckův koeficient

Seebeckův koeficient byl měřen souběžně s elektrickou vodivostí přístrojem LSR-3 Linseis (obr. 13). Vzorek byl umístěn mezi dvě elektrody obsahující topné spirály pro udržení

teplotního gradientu na vzorku. Měření probíhalo v odporové peci a při dosažení určité teploty měření byl na vzorku nastaven předdefinovaný teplotní gradient. Dva termočlánky měřily přesný teplotní rozdíl mezi kontakty. Jeden ze dvou vodičů byl navíc použit pro měření vzniklého napětí. Z naměřených dat lze vypočítat Seebeckův koeficient dle vzorce:

$$S = \frac{-V_{th}}{T_2 - T_1}, \quad (2.4)$$

kde S je Seebeckův koeficient [$\mu\text{V/K}$], V_{th} je napětí [μV], $T_{1,2}$ je teplota [K].



Obrázek 13 - LSR3 Linseis při měření Seebeckova koeficientu (upraveno z [30])

2.1.7 Hallovo napětí

Hallovo napětí bylo měřeno pomocí home-made aparatury (obr. 14). Obdélníkový vzorek byl nakontaktován tenkým platinovým drátkem dle schématu. Proudové kontakty byly překryty niklovou pastou pro zajištění homogenního prostupu proudu vzorkem. Zeleně označený obvod měřil Hallovo napětí a žlutě označený obvod měřil elektrickou vodivost. Jeden z kontaktů sloužil jak pro měření jak Hallova napětí, tak elektrické vodivosti. Sonda se vzorkem byla umístěna do křemenné trubky a propláchnuta argonem. Samotné měření probíhalo

ve statické atmosféře argonu při teplotách od 300 K do 575 K. Z naměřených dat byl vypočítán Hallův koeficient dle vztahu:

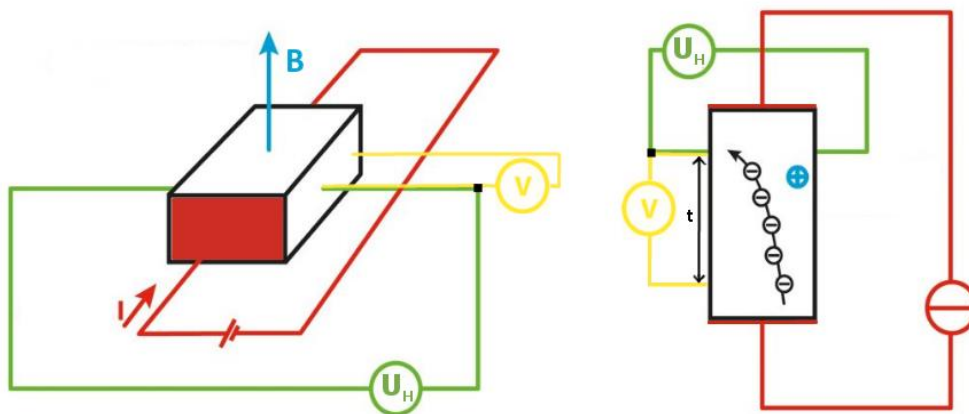
$$R_H = \frac{U_H d}{IB}, \quad (2.5)$$

kde R_H je Hallův koeficient [cm^3/C], I je proud [mA], U_H je Hallovo napětí [V], d je šířka vzorku [cm], B je magnetická indukce [T].

Pokud při výpočtu Hallova koeficientu můžeme uvažovat pouze jeden typ nositelů náboje, v našem případě děr, lze použít pro výpočet koncentrace volných nositelů náboje zjednodušený vzorec, pomocí něhož lze dopočítat koncentraci volných nositelů náboje, v našem případě děr:

$$R_H = \frac{1}{\rho e}, \quad (1.17b)$$

kde ρ je koncentrace děr [$1/\text{cm}$], e je elementární náboj [C].



Obrázek 14 - Schématické zapojení při měření Hallova napětí

2.2 Výsledky a diskuse

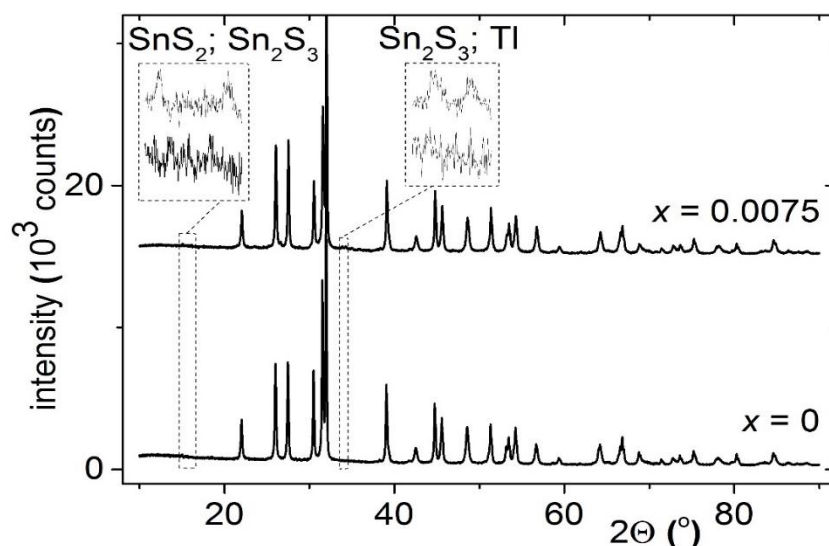
2.2.1 XRD

U všech vzorků byly po syntéze a namletí změřeny difraktogramy pro ověření fázové čistoty. U vybraných vzorků bylo měření zopakováno i po lisování.

Čistý SnS vykazoval po syntéze stopové množství SnS₂ fáze, která ale po lisování za tepla vymizela. Při koncentracích Tl do $x \leq 0.0025$ nebyly detekovány cizí fáze, při vyšších koncentracích se začaly tvořit v detekovatelné míře fáze Sn₂S₃, slitiny Tl-Sn a prvků samotných, jak je popsáno v následující tabulce 2 a v difraktogramu (obr. 15).

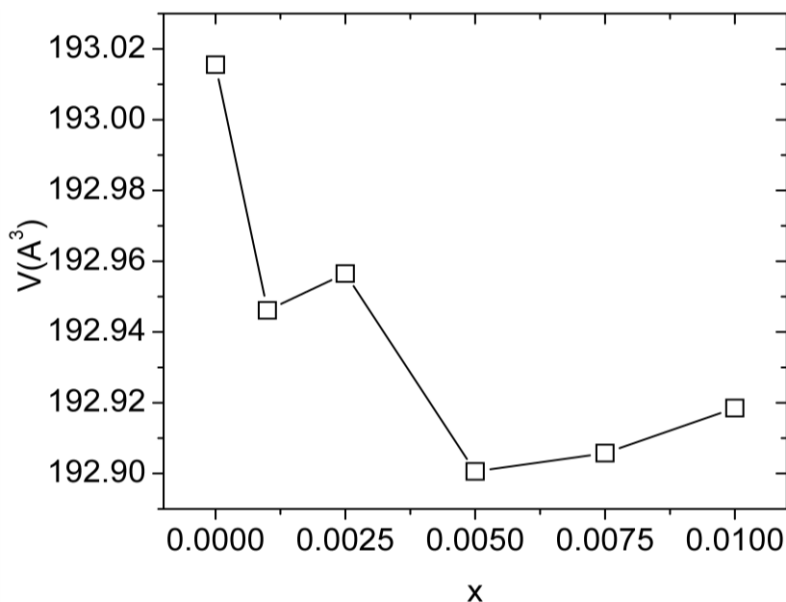
Tabulka 2 - Přehled vzniklých cizích fází u dopovaného SnS (*-neměřeno)

x	Před lisováním	Po lisování
0	stopově SnS ₂	čistý
0,0005	čistý	*
0,001	čistý	čistý
0,0025	čistý	*
0,005	Sn ₂ S ₃ ; Tl, Sn nebo slitina	Sn ₂ S ₃
0,0075	Sn ₂ S ₃ , slitina Tl-Sn, SnS ₂	*
0,01	Sn ₂ S ₃ , slitina Tl-Sn, SnS ₂	*



Obrázek 15 - Difraktogram porovnání fázové čistoty a typů cizích fází

Při porovnávání mřížkových parametrů docházelo se zvyšující se koncentrací thallia k růstu velikosti mřížky v ose a a krácení v ose b . S přihlédnutím k možnému vlivu cizích fází při měření a velikosti změny, nelze s jistotou říci, že je tato změna způsobena pouze koncentrací thallia. Změny v ose c nebyly pozorovatelné. Z pohledu elementární buňky došlo k malému zmenšení objemu (obr. 16). Tato změna však byla velmi malá a v rámci experimentální chyby ($\Delta V_{max} = 0.11 \text{ \AA}^3$).

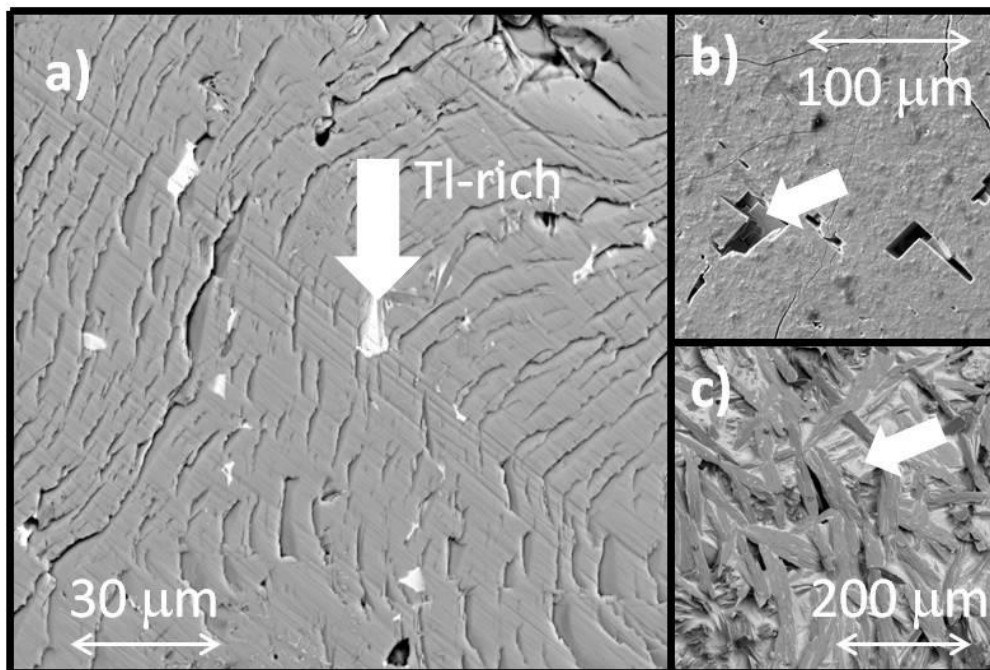


Obrázek 16 - Vývoj velikosti elementární mřížky v závislosti na koncentraci Tl

2.2.2 SEM a EDS

Na obrázku z rastrovací elektronové mikroskopie můžeme vidět snímky vzorků $\text{Sn}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ (a) a $\text{Sn}_{0.94}\text{Tl}_{0.06}\text{S}$ (b,c). U všech vzorků s $x > 0.0025$ došlo podle XRD analýzy k tvorbě cizích fází (vzorek $x = 0.06$ byl připraven s cílem zvýraznit tvorbu těchto fází a udělat je tak snáze pozorovatelnými). Na snímcích můžeme pozorovat mírné nedokonalosti povrchu tablet. Na obrázku 17(a) je patrné lehké poškození povrchu způsobené čištěním tablet před měřením fyzikálních parametrů. EDS analýza povrchů ukázala světlá místa, která jsou zvýrazněna bílou šipkou a značí zvýšenou koncentraci Tl. Na obrázku 17(b) jsou patrné

obdélníkové póry na povrchu a na obrázku 17(c) rekrystalizovaná vnitřní struktura. Oba tyto obrázky 17(b, c) nasvědčují rekrystalizaci materiálu během procesu lisování.

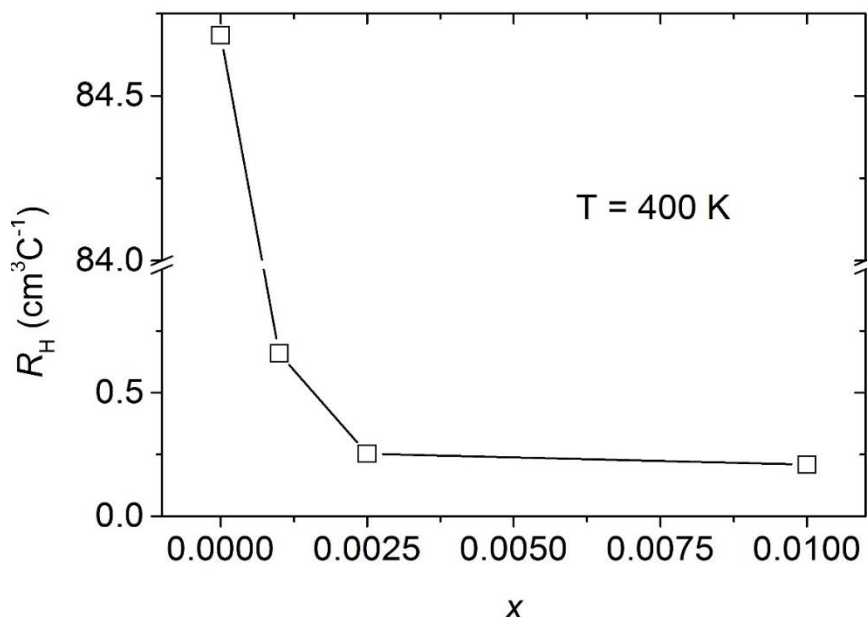


Obrázek 17 - SEM analýza povrchů vzorků $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$; kde $x = 0,01$ (a); $0,06$ (b,c)

2.2.3 Hallův koeficient

K výpočtu Hallova koeficientu a koncentrace volných nositelů náboje byl využit zjednodušený výraz uvažující pouze jeden typ nositelů náboje. Zabudování thallia za cín vedlo ke zdatnému zvýšení koncentrace děr. To bylo pravděpodobně způsobeno tvorbou záporně nabitých bodových defektů tvořených thalliem na místě za cín Tl^-_{Sn} . Tyto defekty byly kompenzovány tvorbou děr ve valenčním pásu (formálně Tl^{+1}). Dopovací účinnost strmě klesala ze 45 %, tj. 0,45 děr na 1 atom Tl u $\text{Sn}_{0,999}\text{Tl}_{0,001}\text{S}$ na pouhých 10 % u $\text{Sn}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{S}$. Obdobný průběh poklesu dopovací účinnosti můžeme pozorovat i u analogického materiálu SnSe dopovaného thalliem [10]. Důvodem takto razantního snížení je nízká rozpustnost thallia a tvorba cizích fází bohatých na thallium. U vyšších koncentrací dopantu hraje vliv také tvorba cizích fází SnS_2 a Sn_2S_3 . Tyto fáze vykazují n-typovou vodivost a mohou tak sloužit jako rekombinační centra v jinak p-typovém SnS.

Z důvodu velkého odporu, a s tím spojených problémů při měření Hallova koeficientu, nejsou naměřené hodnoty vzorků o koncentraci $x = 0,0001; 0,005; 0,0075$ uvedeny v grafu (obr 18).



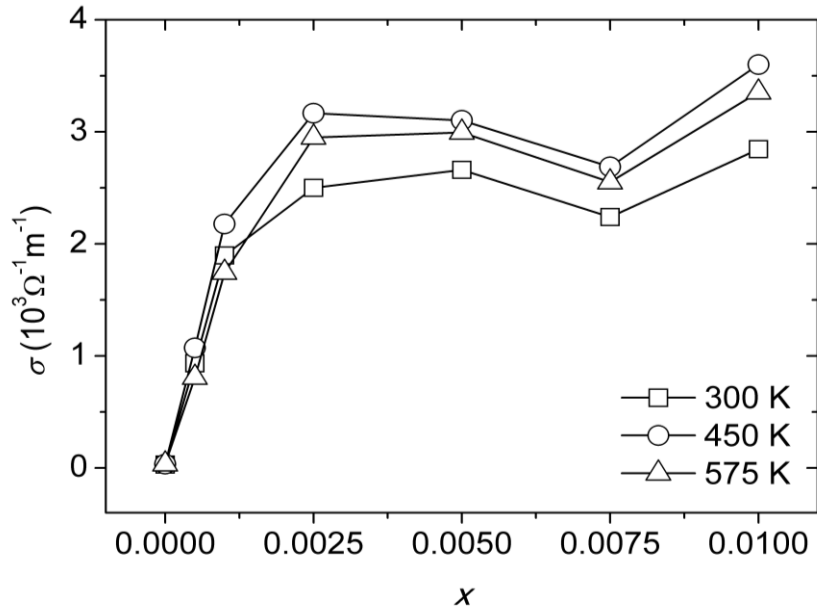
Obrázek 18 - Závislost Hallova koeficientu na koncentraci Tl při teplotě 400 K

2.2.4 Elektrická vodivost

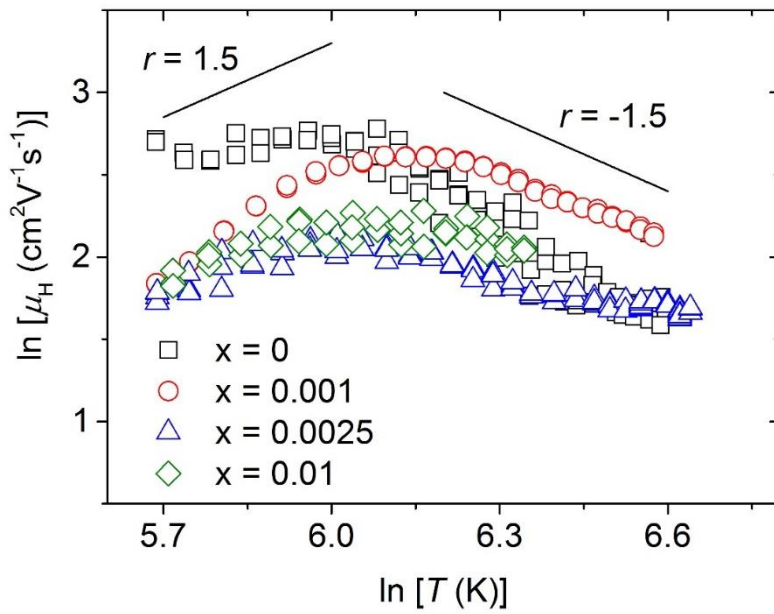
Elektrická vodivost odrážela zvýšení koncentrace nositelů náboje (obr.19). To bylo způsobeno tvorbou Tl_{Sn}^- . U vzorku $\text{Sn}_{0,9975}\text{Tl}_{0,0025}\text{S}$ došlo v nízkoteplotní oblasti (300 K) k nárůstu vodivosti o dva řády v porovnání s nedopovaným SnS. Saturace až mírný pokles elektrické vodivosti u vzorků $x > 0,0025$ byl zapříčiněn nasycením matrice thalliem a následnou tvorbou cizích fází.

Pro popis rozptylových mechanismů byl použit zjednodušený vzorec poskytující Hallovsou pohyblivost $\mu_H \sim T^r$. Při teplotách do 500 K převažoval rozptyl na ionizovaných příměsích ($r = 1,5$), zatímco při teplotách nad 500 K převažoval rozptyl na akustických fononech ($r = -1,5$), jak je patrné z obrázku 20. Při teplotách kolem 450 K pro vzorek $\text{Sn}_{0,999}\text{Tl}_{0,001}\text{S}$ převýšila hodnota μ_H tu u nedopovaného vzorku. To značí, že celkový rozptyl u mírně dopovaných vzorků je menší než u nedopovaného. Důvodem je pravděpodobně proces

„samouzdravování“ struktury. Přestože dopování vede ke vzniku bodových defektů Tl_{Sn} , celková koncentrace defektů v materiálu může být nižší.



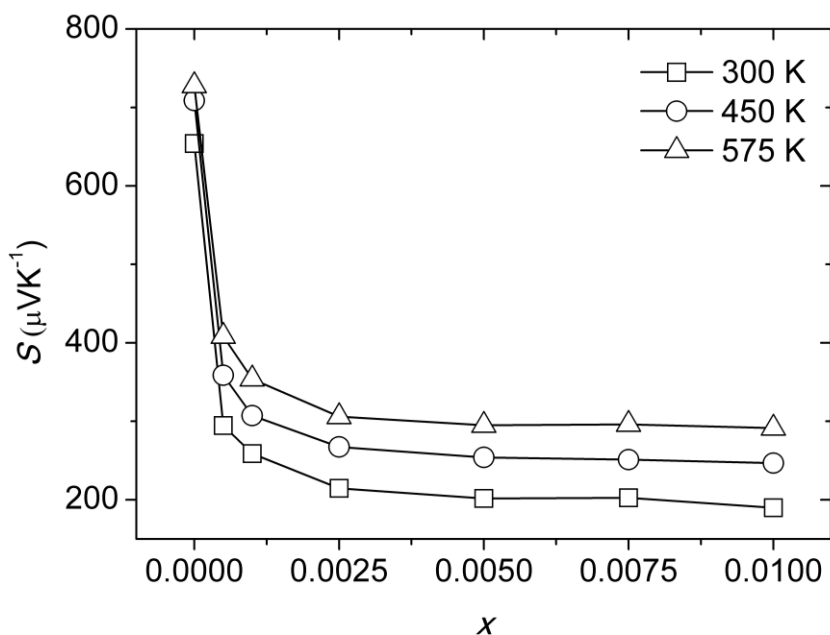
Obrázek 19 - Závislost elektrické vodivosti na koncentraci Tl při různých teplotách



Obrázek 20 - Závislost logaritmu Hallovy pohyblivosti na logaritmu teploty

2.2.5 Seebeckův koeficient

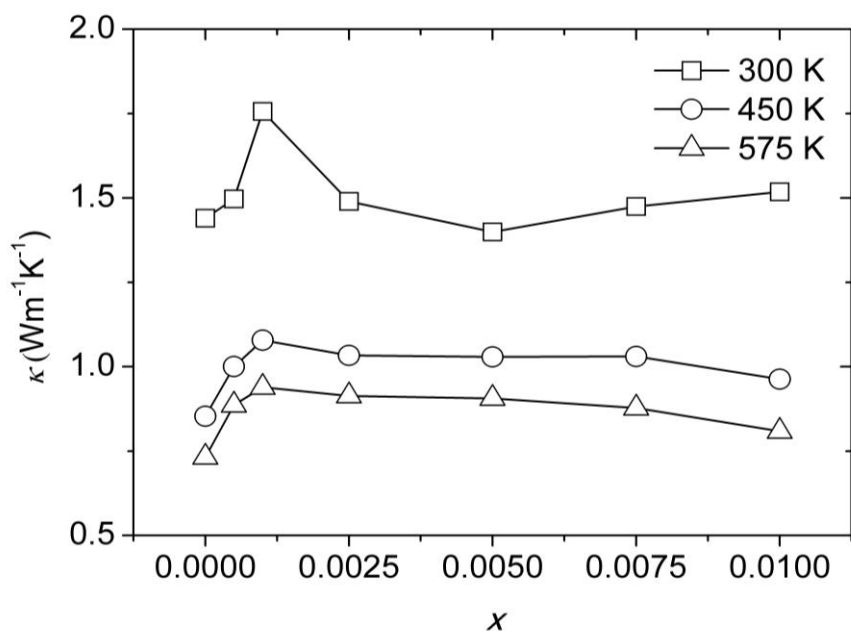
Seebeckův koeficient klesal s rostoucí koncentrací děr, což je v souladu s teorií (obr. 21). I pro nejvyšší zkoumané koncentrace thallia však zůstal relativně vysoký. Teplotní závislost je velmi podobná teplotní závislosti Seebeckova koeficientu u kovů, což naznačuje degenerovaný charakter polovodiče.



Obrázek 21 - Závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci Tl pro různé teploty

2.2.6 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost vzorků klesala s rostoucí teplotou (obr. 22). To je v souladu s rostoucí incidencí tzv. um-klapp procesů. Zvýšení koncentrace Tl až k maximu jeho rozpustnosti mělo za následek zvýšení tepelné vodivosti. Důvodem vzniku maxima pro $\text{Sn}_{0,999}\text{Tl}_{0,001}\text{S}$ bylo jednak zvýšení elektronické složky tepelné vodivosti κ_e a jednak „samouzdravovací“ proces matrice popsany výše. Matrice (hostitelská struktura) s menší koncentrací defektů (větší uspořádaností) měla za následek nárůst tepelné vodivosti. Se zvyšující se koncentrací Tl nad limit rozpustnosti docházelo k tvorbě cizích fází a výsledná celková tepelná vodivost nevykazovala závislost na koncentraci Tl.

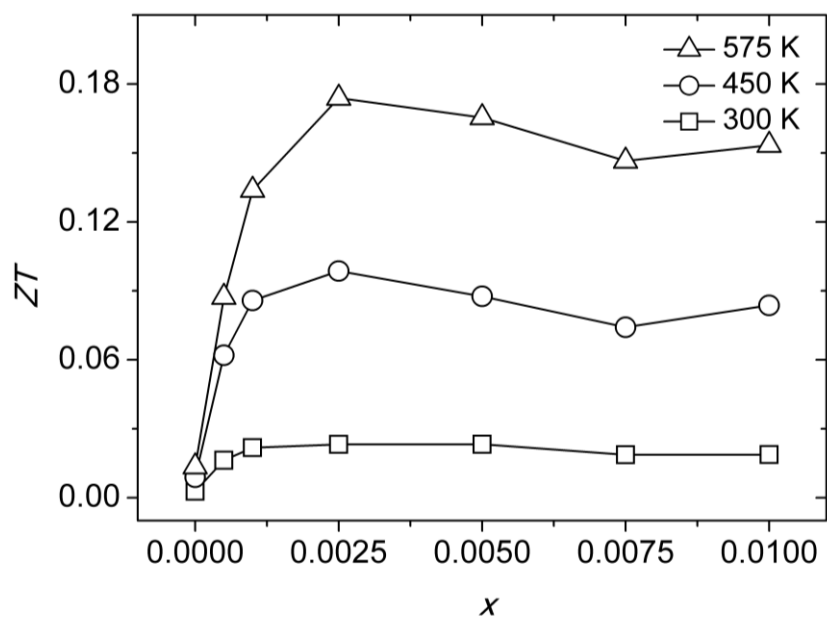


Obrázek 22 - Závislost tepelné vodivosti na koncentraci Tl pro různé teploty

2.2.7 Parametry PF a ZT

Při teplotách kolem 400 K můžeme pozorovat výrazný nárůst parametru ZT (obr. 23). Maximální hodnota byla dosažena u vzorku $\text{Sn}_{0,9975}\text{Tl}_{0,0025}\text{S}$ při teplotě 575 K. Velikost růstu parametru ZT byla podstatně vyšší při zvýšených teplotách, ovšem nad 600 K začaly vzorky vykazovat nestabilitu, která se projevila hystezí při cyklickém měření.

Výrazné zvýšení koncentrace děr bylo hlavním důvodem růstu elektrické vodivosti, což bylo, na druhou stranu, nejdůležitějším faktorem růstu hodnoty ZT .



Obrázek 23 - Závislost parametru ZT na koncentraci Tl při různých teplotách

3 ZÁVĚR

Za účelem vyhodnocení vhodnosti dopování systému SnS thalliem byla syntetizována série vzorků o různých koncentracích Tl o složení $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$ v rozsahu $x = 0 - 0.01$. Sloučeniny byly syntetizovány v odporové peci po dobu 12 hodin. Vzniklé polykrystalické slitky byly rozdrceny na prášek, u kterého byla ověřena fázová čistota pomocí práškové rentgenové difrakce a následně z něj vylisovány vzorky ve tvaru tablet a válce. U vzorků ve tvaru tablet byly proměřeny měrná elektrická vodivost σ , Seebeckův koeficient S a měrná tepelná vodivost κ . Pro měření Hallova napětí R_H byly z válce vyříznuty hranoly.

Z výsledků práškové rentgenové difrakce je patrná tvorba cizích fází při koncentracích thallia vyšších než $x = 0.0025$. Jednalo se zejména o Sn_2S_3 , SnS_2 , kovové Tl a slitiny Tl-Sn. Naopak příznivým jevem je schopnost „samouzdravování“ mřížky při nízkých koncentracích dopantu.

Atomy thallia se v mřížce chovají jako akceptory, a tím zvyšují koncentraci děr. Z měření teplotní závislosti elektrické vodivosti (obr. 20) je patrné zvýšení vodivosti se zvyšující se koncentrací thallia až o dva řády. Při všech teplotách zůstaly všechny vzorky p - typem polovodiče. Při koncentraci thallia nad $x \geq 0.0025$ již nedocházelo k dalšímu zvýšení vodivosti z důvodu tvorby cizích fází. Při měření Seebeckova koeficientu byl pozorován jeho silný pokles se zvyšující se koncentrací Tl. Ten může být vysvětlen zvýšením koncentrace děr, což je v souladu i s rostoucí hodnotou elektrické vodivosti. Pro koncentrace $x > 0.0025$ byl pokles pozvolný, což nasvědčuje segregaci Tl a jeho sloučenin mimo matici.

Problémem pro širší využití tohoto materiálu, například ve fotovoltaice, je stabilita SnS. Pokud pomineme možnost snadné oxidace, během cyklického měření byla rovněž patrná hystereze naměřených hodnot nasvědčující nestabilitu hostitelské struktury v jejímž důsledku docházelo k tvorbě dalších cizích fází. Při syntéze materiálu musí být brána v potaz tvorba Sn_2S_3 a SnS_2 při postupném chlazení z bodu tání SnS na pokojovou teplotu. Ta byla kromě XRD analýzou potvrzena i pomocí EDS analýzy. Příprava fázově čistého materiálu je tak velmi náročná.

Na závěr lze konstatovat, že Tl zvýšilo řádově koncentraci děr oproti čistému SnS a již velmi malá koncentrace Tl měla za následek znatelné zvýšení parametru ZT . Největší změny dosáhl vzorek o koncentraci $x = 0.0025$. Tento nárůst byl způsoben především zvýšením

elektrické vodivosti. Přídavek malého množství Tl vylepšil pohyblivost volných nositelů náboje. Dopovací účinnost strmě klesala z maximálních 45 % pro vzorek $x = 0.001$, což bylo opět způsobeno nízkou rozpustností thallia v matici SnS. Dopovací optimum leží v oblasti $x = 0.001 - 0.0025$. Schopnost „samouzdravování“ mřížky může být velmi užitečná pro případné TE a PV aplikace.

4 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LEWIS, David, Punarja KEVIN, Osman BAKR, Christopher MURYN, Mohammad MALIK a Paul O'BRIEN. Routes to tin chalcogenide materials as thin films or nanoparticles: a potentially important class of semiconductor for sustainable solar energy conversion. *Inorg. Chem. Front.* 2014, **1**(8), 577-598. DOI: 10.1039/C4QI00059E. ISSN 2052-1553. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4QI00059E>
- [2] ALBERS, W., C. HAAS, H. VINK a J. WASSCHER. Investigations on SnS. *Journal of Applied Physics.* 1961, **32**(10), 2220-2225. DOI: 10.1063/1.1777047. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1777047>
- [3] ZHAO, Li-Dong, Shih-Han LO, Yongsheng ZHANG et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature.* 2014, **508**(7496), 373-377. DOI: 10.1038/nature13184. ISSN 0028-0836. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/nature13184>
- [4] CHAKI, Sunil, Mahesh CHAUDHARY a M.P. DESHPANDE. Effect of indium and antimony doping in SnS single crystals. *Materials Research Bulletin.* 2015, **63**, 173-180. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.12.013. ISSN 00255408. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540814007703>
- [5] CHANDRASEKHAR, H., R. HUMPHREYS, U. ZWICK a M. CARDONA. Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe. *Physical Review B.* 1977, **15**(4), 2177-2183. DOI: 10.1103/PhysRevB.15.2177. ISSN 0556-2805. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.15.2177>
- [6] KOTEESWARA REDDY, N., M. DEVIKA a E. GOPAL. Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 2015, **40**(6), 359-398. DOI: 10.1080/10408436.2015.1053601. ISSN 1040-8436. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408436.2015.1053601>
- [7] Vlastnosti sloučeniny SnS. *Chemister.ru* [online]. b.r. [cit. 2019-07-01]. Dostupné z: <http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=4044>
- [8] WIEDEMEIER, Heribert a Frank CSILLAG. Equilibrium sublimation and thermodynamic properties of SnS. *Thermochimica Acta.* 1979, **34**(2), 257-265. DOI: 10.1016/0040-6031(79)87115-4. ISSN 00406031. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603179871154>
- [9] BANAI, R., L. BURTON, S. CHOI et al. Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal α -SnS. *Journal of Applied Physics.*

2014, **116**(1). DOI: 10.1063/1.4886915. ISSN 0021-8979. Dostupné také z:
<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4886915>

- [10] KUČEK, V., T. PLECHÁČEK, P. JANÍČEK, P. RULOVA, L. BENEŠ, J. NAVRÁTIL a C. DRASAR. Thermoelectric Properties of TI-Doped SnSe: A Hint of Phononic Structure. *Journal of Electronic Materials*. 2016, **45**(6), 2943-2949. DOI: 10.1007/s11664-016-4415-7. ISSN 0361-5235. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-016-4415-7>
- [11] BURTON, Lee a Aron WALSH. Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, **116**(45), 24262-24267. DOI: 10.1021/jp309154s. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp309154s>
- [12] SHARON, Maheshwar a Krishnan BASAVASWARAN. Photoelectrochemical behaviour of tin monosulphide. *Solar Cells*. 1988, **25**(2), 97-107. DOI: 10.1016/0379-6787(88)90015-4. ISSN 03796787. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0379678788900154>
- [13] CHATTOPADHYAY, T., J. PANNETIER a H.G. VON SCHNERING. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1986, **47**(9), 879-885. DOI: 10.1016/0022-3697(86)90059-4. ISSN 00223697. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022369786900594>
- [14] HAN, Ye-Mao, Jie ZHAO, Min ZHOU, Xing-Xing JIANG, Hua-Qian LENG a Lai-Feng LI. Thermoelectric performance of SnS and SnS–SnSe solid solution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, **3**(8), 4555-4559. DOI: 10.1039/C4TA06955B. ISSN 2050-7488. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA06955B>
- [15] BLETSKAN, D.I., M.M. BLETSKAN a K.E. GLUKHOV. Electronic structure of tin monosulfide. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017, **245**, 34-44. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.10.001. ISSN 00224596. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459616303905>
- [16] KUMAGAI, Yu, Lee BURTON, Aron WALSH a Fumiyasu OBA. Electronic Structure and Defect Physics of Tin Sulfides. *Physical Review Applied*. 2016, **6**(1). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.6.014009. ISSN 2331-7019. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.6.014009>
- [17] GIANCOLI, Douglas. *Physics: principles with applications*. Seventh edition. Boston: Pearson, 2014. ISBN 978-0321625922.
- [18] *Hall effect in semiconductors* [online]. KASAP, Safa. 2001 [cit. 2019-06-26].
- [19] GOLDSMID, H. The thermoelectric figure of merit. *The Physics of Thermoelectric Energy Conversion*. IOP Publishing, 2017. DOI: 10.1088/978-1-6817-4641-8ch2. ISBN 978-1-6817-4641-8. Dostupné také z: <http://iopscience.iop.org/book/978-1-6817-4641-8/chapter/bk978-1-6817-4641-8ch2>

- [20] SNYDER, G. a Alemayouh SNYDER. *Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties*. 2017, **10**(11), 2280-2283. DOI: 10.1039/C7EE02007D. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7EE02007D>
- [21] The Best Thermoelectric Materials. In: *Northwestern.edu* [online]. b.r. [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: <http://chemgroups.northwestern.edu/kanatzidis/greatthermo.html>
- [22] SUN, Bao-Zhen, Zuju MA, Chao HE a Kechen WU. Enhanced thermoelectric performance of layered SnS crystals: the synergetic effect of temperature and carrier concentration. *RSC Advances*. 2015, **5**(69), 56382-56390. DOI: 10.1039/C5RA06134B. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA06134B>
- [23] NASIROV, V. a Kh. ADGEZALOVA. Stabilization of Low-Temperature SnS by Rare-Earth Doping. *Inorganic Materials*. b.r., **37**(11), 1099-1100. DOI: 10.1023/A:1012528605376. ISSN 00201685. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1012528605376>
- [24] KOTEESWARA REDDY, N., M. DEVIKA, M. PRASHANTHA, K. RAMESH a K.R. GUNASEKHAR. In situ structural studies on orthorhombic SnS micro-crystals. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2012, **60**(1). DOI: 10.1051/epjap/2012120259. ISSN 1286-0042. Dostupné také z: <http://www.epjap.org/10.1051/epjap/2012120259>
- [25] Balance that must be achieved in order to obtain high thermoelectric efficiency. *Alexzevalkink.wordpress.com* [online]. b.r. [cit. 2019-07-01]. Dostupné z: <https://alexzevalkink.wordpress.com/research/>
- [26] X-Ray diffraction. In: *Fys.kuleuven.be* [online]. b.r. [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: <https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>
- [27] D8 Advance - Bragg-Brentano geometry. In: *Bruker.com* [online]. b.r. [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance/technical-details.html>
- [28] Linseis LSR3 - Resistivity measurement. In: *Linseis.com* [online]. b.r. [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: <https://www.linseis.com/en/products/thermoelectrics/lsr-3/>
- [29] *Laser Flash Apparatus LFA 457 MicroFlash: Analyzing & Testing* [online]. In: . netzsch-thermal-analysis.com, b.r., s. 20 [cit. 2019-06-30].
- [30] Linseis LSR3 - Seebeck-Coefficient measurement: Linseis LSR3. In: *Linseis.com* [online]. b.r. [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: <https://www.linseis.com/en/products/thermoelectrics/lsr-3/>