

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO–TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Bc. Jan Zich

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko–technologická

Příprava a studium termoelektrických vlastností chalkopyritu dopovaného
prvky 15.skupiny

Jan Zich

Diplomová práce

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Zich**
Osobní číslo: **C19501**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Téma práce: **Příprava a studium termoelektrických vlastností chalkopyritu dopovaného prvky 15.skupiny**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši o termoelektrických vlastnostech sloučeniny CuFeS_2 - chalkopyritu.
2. Připravte řadu polykrystalických vzorků systémů $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$ a $\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$ (připravte vzorky s různým obsahem fosforu a antimonu).
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 pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

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

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava a studium termoelektrických vlastností chalkopyritu dopovaného prvky 15.skupiny 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Jan Zich

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Vladimíru Kuckovi, Ph.D. za vedení práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. za provedenou XRD analýzu, Ing. Tomáši Plecháčkovi, Ph.D. za měření transportních vlastností a prof. Ing. Čestmíru Drašarovi, Dr. za konstruktivní připomínky k diskusní části. Také děkuji rodině za podporu během studia.

ANOTACE

Polykrystalické vzorky chalkopyritu dopované fosforem a antimonem se složením $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$ (pro $x = 0$ až $0,05$) a $\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$ (pro $x = 0$ až $0,08$) byly syntetizovány v odporové peci z elementárních prvků o čistotě 5N při graduálním zvýšení teploty na 900 K. Vzniklý ingot byl rozemlet na vzduchu. Fázová čistota syntetizovaných vzorků byla ověřena rentgenovou difrakční analýzou. Pro měření transportních vlastností byly připraveny vzorky ve tvaru tablety pomocí lisování za horka (hot pressing). Za účelem porovnání účinnosti dopování byly změřeny a dopočítány teplotní závislosti transportních vlastností, jmenovitě elektrické vodivosti, Hallova koeficientu, Seebeckova koeficientu a tepelné vodivosti. v závěru práce je diskutován vliv substituce v anionové podmřížce na zvýšení ZT.

KLÍČOVÁ SLOVA

CuFeS_2 , chalkopyrit, dopování, transportní vlastnosti, termoelektrické materiály

TITLE

Synthesis and study of the thermoelectric properties of chalcopyrite doped by elements of 15th group

ANNOTATION

Polycrystalline samples of phosphorus-doped chalcopyrite with $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$ composition (for $x = 0$ to 0.05) and $\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$ (for $x = 0$ to $0,08$) were synthesized in a resistance furnace from elemental elements with a purity of 5N with a gradual increase of temperature to 900 K. The resulting ingots were grounded in the air. The phase purity of the synthesized samples was verified by X-ray diffraction analysis. To measure the transport properties, circular samples were prepared by hot pressing. To compare the doping efficiency, the temperature dependences of the transport properties were measured and calculated, namely the electrical conductivity, the Hall coefficient, the Seebeck coefficient and the thermal conductivity. In the final part of the work, the effect of substitution in the anionic subgrid on the increase of ZT is discussed.

KEYWORDS

CuFeS_2 , chalcopyrite, doping, transport properties, thermoelectric materials

OBSAH

0. ÚVOD.....	13
1. Teoretická část.....	15
1.1. Základní jevy a pojmy používané v termoelektřině.....	15
1.1.1. Měrná elektrická vodivost a odpor.....	15
1.1.2. Tepelná vodivost.....	18
1.1.3. Seebeckův jev.....	20
1.1.4. Peltierův a Thomsonův jev.....	21
1.1.5. Hallův jev.....	21
1.1.6. ZF a PF.....	24
1.2. Obecné vlastnosti CuFeS ₂	26
1.2.1. Struktura.....	26
1.2.2. Elektrické a magnetické vlastnosti.....	27
1.2.3. Defekty a původ vodivosti.....	27
1.2.4. Tepelná vodivost.....	28
1.2.5. Stabilita.....	28
1.2.6. Transportní veličiny a parametr ZT.....	29
1.2.7. Vliv substituce P a Sb za S v CuFeS ₂ – motivace.....	30
1.3. Metody pro experimentální měření.....	31
1.3.1. Analýza struktury a složení.....	31
1.3.2. Měření tepelné difuzivity.....	32
1.3.3. Měření elektrické vodivosti.....	32
1.3.4. Seebeckův koeficient.....	33
1.3.5. Hallovo napětí.....	34
2. Experimentální část.....	36
2.1. Popis přípravy a charakterizace.....	36
3. Výsledky a Diskuse.....	39

3.1.	$\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$	39
3.1.1.	Rentgenová difrakční analýza	39
3.1.2.	Elektrická vodivost.....	40
3.1.3.	Seebeckův koeficient	41
3.1.4.	Tepelná vodivost	42
3.1.5.	Výkonový faktor a ZT.....	43
3.2.	$\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$	45
3.2.1.	Rentgenová difrakční analýza	45
3.2.2.	Elektrická vodivost.....	45
3.2.3.	Seebeckův koeficient	46
3.2.4.	Tepelná vodivost	47
3.2.5.	Hallův koeficient a pohyblivost	48
3.2.6.	ZT a PF.....	49
4.	Závěr	52
5.	Přehled použité literatury	54

Seznam ilustrací a tabulek

Obr. 1 Využití termoelektrických materiálů v komerčních aplikacích.....	13
Obr. 2 Vodiče, polovodiče a izolanty z pohledu pásové teorie [11].....	16
Obr. 3 Vliv teploty a rozptylových mechanismů na elektrické vodivosti [14].....	17
Obr. 4 Příklady rozptylu fononů [15].....	19
Obr. 5 Termoelektrické jevy [16].....	20
Obr. 6 Schéma vzniku Hallova jevu pro díry(vlevo), elektrony(vpravo) [17].....	22
Obr. 7 Závislost jednotlivých transportních parametrů na přirozeném logaritmu množství VNN $\ln(n)$ (vlevo) a shrnutí vybraných termoelektrických n-tykových materiálů a jejich ZT jako funkce teploty [18]	24
Obr. 8 Krystalická struktura CuFeS_2 [7].....	26
Obr. 9 Vznik a propagace defektů v CuFeS_2 [24].....	28
Obr. 10 Termogravimetrická analýza čistého CuFeS_2 [20]	29
Obr. 11 Parametr ZT pro nestechiometrický CuFeS_{2-x} [19]	30
Obr. 12 Brucker AXS D8 Advance a princip vzniku sekundárního záření u XRD [32]	31
Obr. 13 LFA 457 Netzsch při měření tepelné vodivosti [31]	32
Obr. 14 LSR3 Linseis při měření elektrické vodivosti [34].....	33
Obr. 15 Obrázek 13 - LSR3 Linseis při měření Seebeckova koeficientu [32]	34
Obr. 16 Schématické zapojení při měření Hallova napětí [10].....	35
Obr. 17 Graf ohřevu a chladnutí při syntéze a ukázky získaných slitků pro $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$ (a: $x=0.005$, b: $x=0.02$, c: $x=0.05$	36
Obr. 18 Tableta po vylisování a očištění(vpravo) a kvádr po měření Hallova napětí s proudovými (a,b) a napěťovými kontakty(c,d).....	37
Obr. 19 Ingoty vzniklé při syntéze $\text{CuFeS}_{1.92}\text{Sb}_{0.08}$	39
Obr. 20 - Závislost elektrické vodivosti na koncentraci Sb	40

Obr. 21	Závislost elektrické vodivosti na teplotě pro CuFeS_2	41
Obr. 22	Závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci Sb	41
Obr. 23	Závislost tepelné vodivosti na koncentraci Sb	42
Obr. 24	Závislost výkonového faktoru na koncentraci Sb	43
Obr. 25	Závislost parametru ZT na koncentraci Sb	44
Obr. 26	Závislost elektrické vodivosti na koncentraci P	45
Obr. 27	Závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci P	46
Obr. 28	Závislost tepelné vodivosti na koncentraci P	47
Obr. 29	Závislost Hallova faktoru na koncentraci P	48
Obr. 30	Závislost Hallovy pohyblivosti na koncentraci P	48
Obr. 31	Závislost výkonového faktoru na koncentraci P	49
Obr. 32	Závislost parametru ZT na koncentraci P	50
Obr. 33	Závislost elektrické vodivosti na koncentraci P při uvažování vzorku $x=0.004$...	51
Tab. 1	Matematická provázanost termoelektrických efektů	21
Tab. 2	Obecné vlastnosti CuFeS_2	26
Tab. 3	Parametry mřížky CuFeS_2 [22]	27
Tab. 4	Porovnání velikosti používaných anionů	30
Tab. 5	Přehled cizích fází v antimonem dopovaném CuFeS_2	39
Tab. 6	Přehled cizích fází ve fosforem dopovaném CuFeS_2	45

Seznam zkratek a značek

Θ	úhel
μ	pohyblivost
κ	tepelná vodivost
ρ	měrný elektrický odpor
λ	vlnová délka
σ	elektrická vodivost
τ	relaxační čas
a, b, c	krystalografické osy
B	magnetická indukce
C	měrná tepelná kapacita
CT	charge transfer
E_g	šířka zakázaného pásu
e	náboj
F_M	Lorentzova síla
I	proud
$n_{(e,d)}$	koncentrace elektronů nebo děr
N	koncentrace nositelů náboje
m_e	hmotnost elektronu
p	koncentrace děr
PF	výkonový faktor (power factor)
S	Seebeckův koeficient
R_H	Hallův koeficient
t	čas
T	teplota
TE	termoelektrika

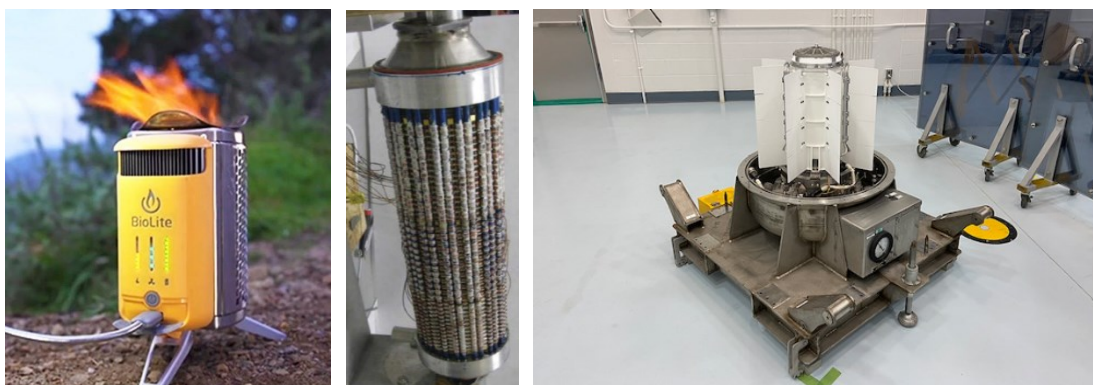
TEG	termoelektrický generátor
U, V	napětí
U_H	Hallovo napětí
VNN	volní nositelé náboje
v	driftová rychlost
ZT	parametr termoelektrické účinnosti

0. ÚVOD

Termoelektrické jevy a jejich aplikace jsou v hledáčku výzkumu již více než 200 let, a to od doby, kdy byl první z nich objeven T.J. Seebeckem. Jedinečné vlastnosti termoelektrických materiálů umožňují převádět tepelnou energii na elektrickou, případně naopak při průchodu proudu chladit či zahřívát. Díky výše popsané skutečnosti mají termoelektrické materiály širokou oblast využití, ať už se jedná o ohřev a chlazení v rámci klimatizačních systémů, tepelných čerpadel nebo ledniček, rekuperaci odpadního tepla, přesnou regulaci teploty v elektronice nebo pro dodávání energie ve vzdálených oblastech, například v hlubokém vesmíru a na nedostupných místech naší planety [1].

V posledních dekádách výrazněji pocítujeme negativní dopady spalování fosilních paliv. To nás nutí hledat způsoby, jak získávat energii alternativně a zefektivnit využití stávajících zdrojů. Termoelektrické materiály jsou i proto dnes intenzivně zkoumaným odvětvím [2].

Širší rozmach těchto materiálů v komerčních aplikacích je prozatím zpomalován surovinovou dostupností a toxicitou výchozích prvků. Dalším problémem je nízká efektivita termoelektrických materiálů, která se pohybuje kolem 5 %, což neodpovídá jejich ceně pro praktické aplikace. v neposlední řadě je problémem teplotní stabilita používaných materiálů. Z pohledu účinnosti nových termoelektrických materiálů můžeme v posledních letech pozorovat rapidní zlepšení v porovnání s tradičními doposud užívanými materiály, a to díky novým pohledům na jejich syntézu [3].



Obr. 1 Využití termoelektrických materiálů v komerčních aplikacích

(vlevo: přenosná pec na pevná paliva s termoelektrickým generátorem (TEG) [4], uprostřed: TEG pro zpracování odpadního tepla z výfukových plynů [5], vpravo: radioizotopový TEG pro sondy k výzkumu hlubokého vesmíru) [6].

Chalkopyrit CuFeS_2 skýtá v porovnání s dnes známými TE materiály velký potenciál. Díky jeho dlouhodobému používání víme, že je zdravotně nezávadný, jako výchozí matrice stabilní a cenově i surovinově dobře dostupný. Jeho využití se nachází primárně v oblasti hutního zpracování, kde je jedním z hlavních světových zdrojů mědi. Pro termoelektrické využití není čistý chalkopyrit vhodný, a to pro svou nízkou elektrickou vodivost a z toho plynoucí nízký parametr termoelektrické účinnosti. Proto přistupujeme k jeho dopování jinými prvky za účelem optimalizace vlastností s ohledem na termoelektrické aplikace.

V době psaní této práce se výzkumy CuFeS_2 zaměřovaly převážně na dopování v oblasti kationové podmřížky, tedy Cu a Fe [7; 8; 9]. v této práci jsme zvolili méně používaný přístup, a to dopování do anionové podmřížky S. Pro pozorování účinnosti tohoto dopování byly syntetizovány dvě řady vzorků, a to o složení $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$ ($x = 0 - 0.05$) a $\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0 - 0.08$). Na těchto vzorcích byly následně měřeny a dopočítány transportní vlastnosti. Následující práce je rozdělena na první – teoretickou část, kde jsou rozebírány základní fyzikální jevy spojené s termoelektrinou, využití techniky identifikace složení, obecné charakteristiky a rešerše TE výzkumu chalkopyritu, druhou – experimentální část, kde je popsána příprava vzorků, jejich měření a třetí – diskusní část, kde jsou rozebírány získané experimentální výsledky.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Základní jevy a pojmy používané v termoelektríně

Pro podrobný popis a vzájemnou porovnatelnost materiálů je v termoelektríně používáno několik veličin jako je Seebeckův koeficient S , měrná elektrická vodivost σ a tepelná vodivost κ . Výše uvedené charakteristiky se dohromady používají pro výpočet tzv. výkonového faktoru (power factor) $PF = \sigma \cdot S^2$ a dále parametru termoelektrické účinnosti $Z(T) = (\sigma \cdot S^2 \cdot \kappa^{-1})T$. Tyto veličiny společně za použití dodatečných výpočtů umožňují získat lepší představu o pozorovaném materiálu, jako například typ, koncentrace a pohyblivost nositelů náboje. v následující kapitolách bude probrána fyzikální podstata těchto veličin, principy jejich měření a vliv jejich hodnot na vhodnost použití materiálu jako termoelektrického materiálu v praxi. Ke zpracování této části práce byly jako zdroj použity následující materiály [10; 11; 12].

1.1.1. Měrná elektrická vodivost a odpor

Jednou z fundamentálních vlastností materiálu je jeho schopnost vést elektrický proud, respektive schopnost elektrickému proudu odporovat. Z tohoto pohledu můžeme materiály rozdělit do tří skupin – vodiče, polovodiče a izolanty. Veličina popisující, jak dobře je látka schopna proud vést, se nazývá měrná elektrická vodivost (dále jen elektrická vodivost), a lze ji vyjádřit jako:

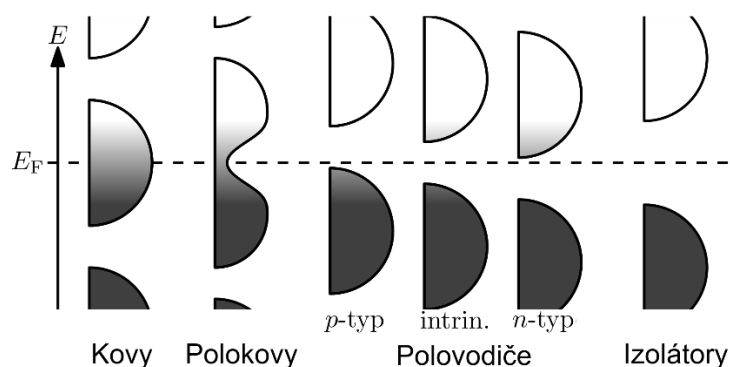
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{Ne^2\tau}{m^*}$$

kde σ je měrná vodivost [$S \cdot m^{-1}$], ρ je měrný elektrický odpor [$\Omega \cdot m$], N je koncentrace nositelů náboje [m^{-3}], e je elementární náboj [eV], τ je relaxační čas [s] a m^* je efektivní hmotnost [kg].

Vodiče, polovodiče a izolátory z pohledu pásové teorie

Elektrická vodivost se u materiálů objevuje v důsledku existence delokalizovaných elektronů, které jsou schopny přecházet z valenčního do vodivostního pásu. Podle její velikosti můžeme rozdělit materiály na vodiče, polovodiče a izolátory.

Kovy jsou dobré elektrické vodiče, protože mají mnoho částečně zaplněných stavů, které se energeticky nalézají v okolí Fermiho meze, což můžeme zjednodušeně popsat jako překrytí valenčního a vodivostního pásu. Toto překrytí umožňuje elektronům volně se pohybovat a vodit proud. v případě polokovů je tento překryv neúplný, a proto je jejich vodivost v poměru ke kovům menší.



Obr. 2 Vodiče, polovodiče a izolanty z pohledu pásové teorie [11]

Izolátory naproti tomu mají málo částečně naplněných stavů a jejich Fermiho mez se nachází v zakázaném pásu s minimem obsaditelných energetických stavů. Šířku tohoto pásu chápeme jako energii nutnou k jeho překonání, uváděnou v elektronvoltech. Aby mohl elektron přejít do vodivostního pásu, musí nejprve zakázaný pás E_g překonat. v případě izolantů je jeho velikost více než 5 eV.

Polovodiče jsou jedinečné svým elektrickým vodivým chováním, které je na pomezí vodiče a izolátoru. Jejich vodivost vzrůstá s teplotou, protože se zvyšuje energie elektronů, které snáze překonají zakázaný pás. Po vytržení elektronu vznikne pár elektron-díra a jak záporně nabitě elektrony, tak kladně nabitě díry, mohou vést proud. Nejedná se tedy výhradně o elektronovou, ale i děrovou vodivost. Díry se v materiálu pohybují nespojitě v rámci iontově-kovalentní vazby. Z pohledu materiálu je pro nás důležité, který typ vodivosti převládá.

U intrinzického(vlastního) polovodiče můžeme uvažovat, že koncentrace volných elektronů odpovídá koncentraci děr:

$$N = n_e + n_d$$

kde N je celková koncentrace nositelů [cm^{-3}], n_e je koncentrace elektronů [cm^{-3}] a n_d je koncentrace děr [cm^{-3}]

Vlastnosti polovodiče, v tomto případě nositele náboje, můžeme vhodně upravovat trvale pomocí příměsí - dopování, změnou stechiometrie, nanostrukturováním, nebo dočasně působením elektrického či magnetického pole [1].

Podle původu nositelů náboje rozdělujeme polovodiče na vlastní (intrinzické) a nevlastní (extrinzické). U nevlastních polovodičů přivádíme pomocí dopování do mřížky příměsí, které se svými energetickými stavy nachází blízko Fermiho meze, čímž se zvýší

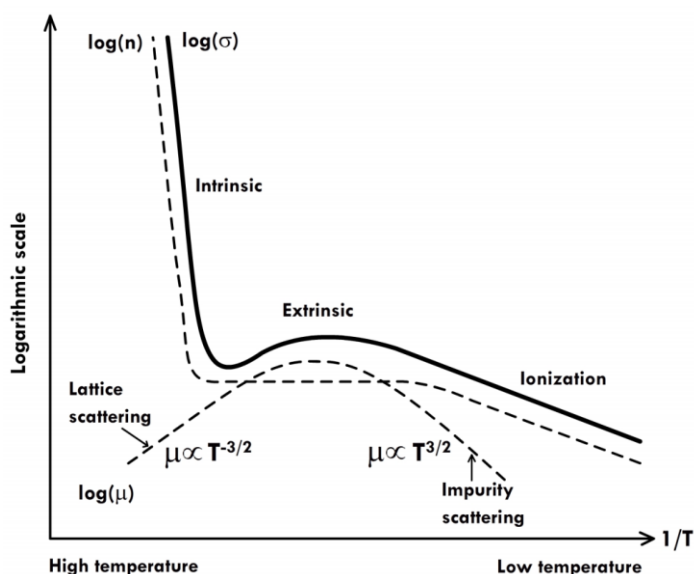
množství částečně zaplněných stavů, a v důsledku toho i vodivost. Tyto příměsi mají často i při nízkých koncentracích větší vliv na vodivost než původní struktura.

Výsledná vodivost je součtem vodivosti vlastní a příměsově. Podle majoritního typu VNN rozlišujeme u nevládních polovodičů typ p a typ n.

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$$

kde σ je měrná elektrická vodivost [$S.m^{-1}$], e je elementární náboj [eV], n je hustota elektronů [cm^{-3}], μ_e pohyblivost elektronů [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$], p je hustota děr [cm^{-3}] a μ_h je pohyblivost děr [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$]

Teplotní závislost dopovaných polovodičů



Obr. 3 Vliv teploty a rozptylových mechanismů na elektrické vodivosti [14]

Vodivost polovodičů, a do jisté míry i izolátorů, je silně závislá na teplotě. Z pohledu závislosti elektrické vodivosti na teplotě u dopovaných polovodičů rozlišujeme několik oblastí.

Při nízkých teplotách se s růstem teploty zvyšuje počet nositelů náboje n , které mají dostatek energie pro překonání zakázaného pásu, a tím zvyšují vodivost. Hlavním mechanismem rozptylu elektronů v této oblasti je rozptyl na ionizovaných příměsích. Mobilita jednotlivých nositelů roste. Vše dohromady pak pozorujeme jako růst elektrické vodivosti.

Při středních teplotách dochází k vyčerpání excitovatelných elektronů příměsí a roste vliv vibrace mřížky na rozptyl, což snižuje mobilitu elektronů. To má za následek pokles elektrické vodivosti.

Za vysokých teplot je tepelná energie dostatečná pro excitaci elektronů základní matrice. To se projeví růstem vodivosti, která je ale intrinzického charakteru a dopování na tuto oblast nemá vliv.

1.1.2. Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je realizována třemi hlavními mechanismy přenosu tepla: vedením(difuzí), zářením(radiací) a prouděním. Z hlediska důležitosti je v pevných látkách nejvýznamnější přenos vedením, vyjádřený pomocí tepelné vodivosti κ . Přenos tepla radiací (pomocí fotonů) a prouděním (pomocí pohybu hmoty) v termoelektřině zpravidla neuvažujeme.

Tepelnou vodivost vedením tvoří tři složky, a to vodivost mřížky κ_l realizovaná fonony, vodivost elektrická κ_e realizována elektrony a bipolární složka κ_B , která je charakteristická pro polovodiče vznikající při difúzi párů elektron-díra v závislosti na šířce zakázaného pásu. Vzhledem k její velikosti ji zpravidla neuvažujeme. Zjednodušený vzorec má tvar:

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e$$

kde κ je celková tepelná vodivost, κ_l je tepelná vodivost mřížky a κ_e je elektronová tepelná vodivost

Tepelná vodivost mřížky

Mřížková tepelná vodivost vzniká v důsledku pohybu fononů materiálem. Fonony můžeme chápat jako kvazičástice, které popisují mechanickou energii vznikající uspořádanou oscilací atomů uvnitř krystalové mřížky. v pevných látkách jsou fonony kromě tepelné vodivosti zodpovědné i za šíření zvuku.

Její hodnotu můžeme odvodit z následující rovnice:

$$\kappa = \frac{1}{3} C \bar{v}^2 \lambda$$

kde C je měrná tepelná kapacita [$J.K^{-1}$], λ je střední volná dráha fononů [nm], v je průměrná rychlost fononů [$cm.s^{-1}$]

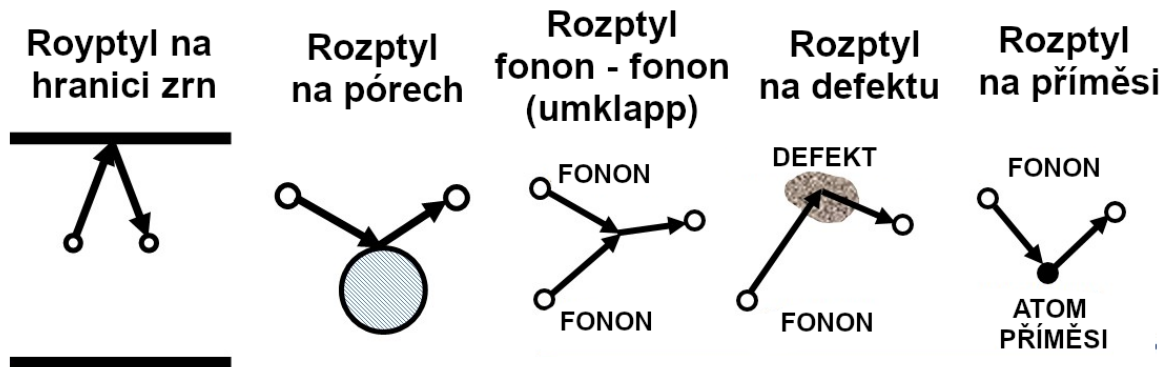
Hodnota mřížkové složky se s teplotou výrazně mění. Hlavním důvodem je změna střední volné dráhy fononu λ , která reprezentuje vzdálenost, kterou fonon urazí, než dojde k jeho rozptylu.

Při středních a vysokých teplotách jsou hlavními rozptylovými mechanismy Umklapp procesy, jinak zvané fonon-fononové interakce. K těm dochází v momentě, kdy

výsledný vlnový vektor vzniklý po srážce dvou fononů překročí první Brillouinovu zónu, což zapříčiní zpětné odrazení fononu.

Při nízkých teplotách se s Umklapp procesy díky nízké energii fononů nesečkáme, převládají zde rozptyly na hraních zrn a jejich míru můžeme uvažovat jako konstantní.

Existují i další mechanismy rozptylu, například vlivem poruch krystalové mřížky, bodových defektů a přítomných nečistot.



Obr. 4 Příklady rozptylu fononů [15]

Elektronová tepelná vodivost

Elektronovou složku tepelné vodivosti můžeme vypočítat pomocí Wiedemannova-Franzova zákona

$$\kappa_e = L\sigma T$$

kde L je Lorentzovo číslo [ΩWK^{-2}]

Lorentzovo číslo není v případě polovodičů materiálovou konstantou, ale mění se s teplotou v závislosti na hlavním rozptylovém mechanismu, stejně jako je tomu u elektrické vodivosti. Jeho hodnota je pro kovy dána jednoduchým vztahem

$$L = \frac{\kappa}{\sigma \cdot T} = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \mathfrak{L}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta [$eV \cdot K^{-1}$], e je elementární náboj [eV], \mathfrak{L} je Lorentzův faktor [-]

Pro kovy je hodnota Lorentzova faktoru konstantní, ale pro polovodiče ji musíme určit za pomoci Fermiho integrálu a redukované Fermiho meze. Díky tomu můžeme poté určit i hlavní mechanismus rozptylu elektronů, a to buď rozptyl na neutrálních příměsích, akustických fononech, optických fononech nebo ionizovaných příměsích.

Z hlediska termoelektrických materiálů je tepelná vodivost nežádoucí jev, který se snažíme minimalizovat. Toho můžeme docílit například pomocí nanostrukturování, příměsí prvků s odlišnou atomovou hmotností do matrice, či pouhou změnou stechiometrie látky.

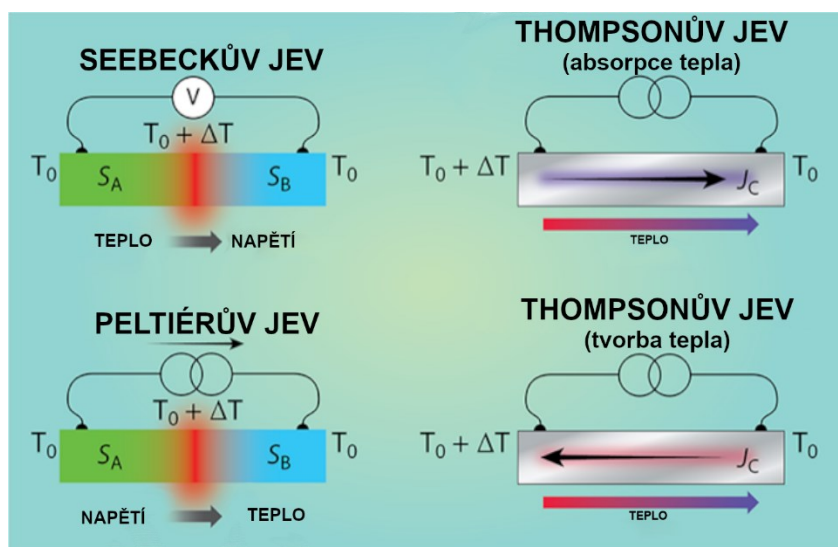
1.1.3. Seebeckův jev

Historicky prvním z objevených termoelektrických jevů nazvaných po svých objevitelích je Seebeckův jev. Při vytvoření obvodu ze dvou odlišných vodičů nebo polovodičů a udržení teplotního rozdílu v místě spojení dojde k tvorbě elektromotorického napětí, které se projeví při uzavření obvodu elektrickým proudem. Toto vznikající napětí je úměrné teplotnímu rozdílu:

$$\Delta T = S \Delta V$$

kde S je Seebeckův koeficient [$V.K^{-1}$], dV je rozdíl napětí [V] a dT je rozdíl teplot [K].

Fyzikální veličina spjatá s tímto jevem je Seebeckův koeficient (S nebo α). Ten udává velikost indukovaného termoelektrického napětí, které se tvoří v důsledku teplotního gradientu v materiálu. Jeho hodnota může být buď záporná, pokud jsou majoritními nositeli proudu záporně nabitě částice (elektrony), nebo kladná, pokud jsou to pozitivní částice (díry). Pro kovy je hodnota S velmi malá, řádově jednotky $mV.K^{-1}$. Pro pórování - tato hodnota u polovodičů dosahuje až několika stovek $mV.K^{-1}$. Seebeckův koeficient je u polovodičů silně ovlivněn dopováním.



Obr. 5 Termoelektrické jevy [16]

1.1.4. Peltierův a Thomsonův jev

Druhým ze zmiňovaných je Peltierův jev, který je inverzní k Seebeckovu jevu. Při přivedení napětí na vodivý materiál v obvodu dojde k vytvoření elektrického toku (proudu), ale také tepelného toku.

Seebeckův i Peltierův jev závisí na objemových vlastnostech materiálu, a to i přesto, že se projevují pouze při spojení dvou odlišných materiálů jako tomu, bývá u mezifázových jevů. Elektrický proud vedený vodičem je realizován pomocí volných nositelů náboje (VNN), které mají v různých materiálech různou energii. Při jejich přechodu z jednoho materiálu do druhého dochází k vyrovnání rozdílu energie VNN mezi těmito materiály, což se projeví jako ohřev nebo chlazení daného spoje (Peltierův jev). Stejně tak zahřátí spoje umožní elektronům v materiálu, kde mají nižší energii, přestup do materiálu, kde ji mají větší (Seebeckův jev), čímž se vytvoří elektromotorické napětí.

Tab. 1 Matematická provázanost termoelektrických efektů

Název	Značka	Vzorec
Seebeckův koeficient	S	$\frac{\Pi}{T}$
Peltierův koeficient	Π	$T \cdot S$
Thomsonův koeficient	K	$T \frac{dS}{dT}$

Posledním zmiňovaným je Thomsonův jev, který se projevuje při jakémkoliv teplotním gradientu ve vodiči vedoucím proud mezi dvěma libovolnými body. Teplo je pak buďto absorbováno, nebo uvolňováno, v závislosti na směru proudu nezávisle na Joulovu ohřevu. Je vhodné poznamenat, že Thomsonův jev je sám o sobě malý v porovnání se Seebeckovým i Peltierovým jevem. Všechny tyto jevy jsou navzájem propojeny a označují se souhrnně jako termoelektrické jevy.

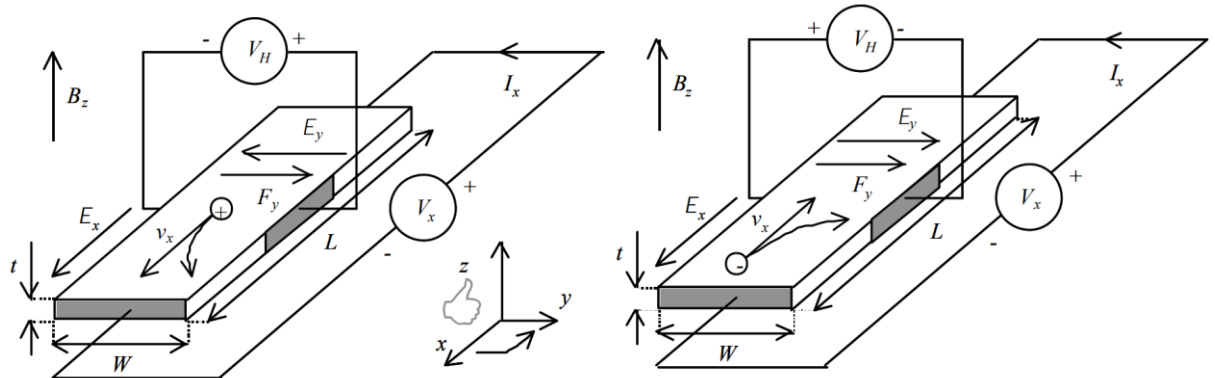
1.1.5. Hallův jev

Při průchodu proudu vodičem a jeho současném umístění do magnetického pole kolmého ke směru proudu dojde vlivem působení Lorentzovy síly F_M k vychýlení nositelů náboje a vzniku rozdílu potenciálu neboli Hallova napětí U_H ve směru měření kolmého na směr proudu i magnetického pole. Ze znalosti elektrické vodivosti a Hallova napětí lze

dopočítat Hallův koeficient, který je spolu s elektrickou vodivostí klíčový pro určení koncentrace a typu VNN.

Původ Hallova jevu

Představme si ideální kvádr, kterým ve směru osy x prochází proud, ve směru osy z působí magnetická indukce a ve směru osy y měříme změnu potenciálu mezi hranami vzorku.



Obr. 6 Schéma vzniku Hallova jevu pro díry(vlevo), elektrony(vpravo) [17]

Při pohybu náboje e driftovou rychlostí v_d polem o magnetické indukci B vzniká Lorentzova síla F_M , kterou lze vypočítat ze vztahu:

$$F_M = e \cdot (E + v_d \times \vec{B})$$

kde F_M je Lorentzova síla [N], e je elementární náboj [eV], v_d je driftová rychlost [m.s⁻¹], \vec{B} je vektor magnetické indukce [T].

Tato síla působí na nositele náboje, které vychyluje z původního přímočarého směru proudu ve směru osy x k jedné ze stran vzorku v ose y , čímž vzniká mezi stranami vzorku rozdíl potenciálů, který nazýváme Hallovo napětí. Ustálený stav nastane, když se vznikající elektrická síla F_E vyvolaná nerovnoměrnou distribucí nositelů náboje vyrovná působení Lorentzovy síly.

Velikost vznikajícího elektrického pole s přihlédnutím ke směru působících sil můžeme zapsat do vztahu:

$$F_E = eE_y = F_M = ev_x B_z$$

kde F_E je elektrická síla [N] a E je intenzita elektrického pole [N.eV⁻¹].

Elektrické pole uděluje elektronům driftovou rychlost podle vztahu:

$$v_x = \mu_H E_x$$

kde μ_H je Hallova pohyblivost [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$]

Výsledná síla působící na nositele náboje je od původního směru elektrického pole vychýlena o úhel Θ , pro který platí:

$$\text{tg}\Theta = \frac{E_y}{E_x} = \mu_H B_z$$

kde Θ je úhel [°]

Ze znalosti Hallovy pohyblivosti můžeme získat důležitý rozptylový údaj. Rozptylové mechanismy se v přítomnosti magnetického měni a Hallova pohyblivost se liší od elektrické (driftové) pohyblivosti, což lze popsat pomocí Hallova faktoru. Ten vyjadřuje vliv mechanismů rozptylu a rychlostí nositelů náboje:

$$\mu_H = r_H \mu \quad r_H = \frac{\mu_H}{\mu}$$

kde r_H je Hallův faktor [-]

Hodnota Hallova faktoru nám může pomoci rozlišit hlavní rozptylový mechanismus nositelů náboje. v případě $r_H \approx 1.18$ se jedná o rozptyl na akustických fononech, pro $r_H \approx 1.93$ o rozptyl na ionizovaných příměsích u nedegenerovaných polovodičů a $r_H \approx 1$ o rozptyl u degenerovaných polovodičů.

Pro výpočet Hallova koeficientu R_H je tedy rozhodující pohyblivost a koncentrace VNN. Z hlediska měření lze využít výše zmíněných vztahů mezi Hallovým napětím, velikostí magnetického pole, tvarem vzorku a působením elektrického proudu. Absolutní hodnota Hallova napětí je většinou stejná při otočení směru magnetického pole. Tyto veličiny jsou spojeny ve vztahu:

$$R_H = -\frac{1}{e} \frac{(p\mu_h^2 - n\mu_e^2)}{(n\mu_e + p\mu_h)^2} = \frac{U_H}{I_x B_z} \frac{t'L}{W}$$

kde R_H je Hallův koeficient [$\text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$], t' je tloušťka vzorku [mm], L je délka vzorku [mm], W je šířka vzorku [mm], I je proud procházející vzorkem přes napěťové kontakty [mA], U_H je Hallovo napětí

Tento vzorec nám umožňuje vypočítat Hallův koeficient z měření Hallova napětí, elektrického proudu, intenzity magnetického pole a velikosti vzorku. Při přepočtu pak

umožňuje zjistit množství a typ nositelů náboje. Můžeme jej také spojit s elektrickou vodivostí, a to vztahem:

$$\sigma = \frac{1}{R_H} \mu_H = ne\mu_e + pe\mu_h$$

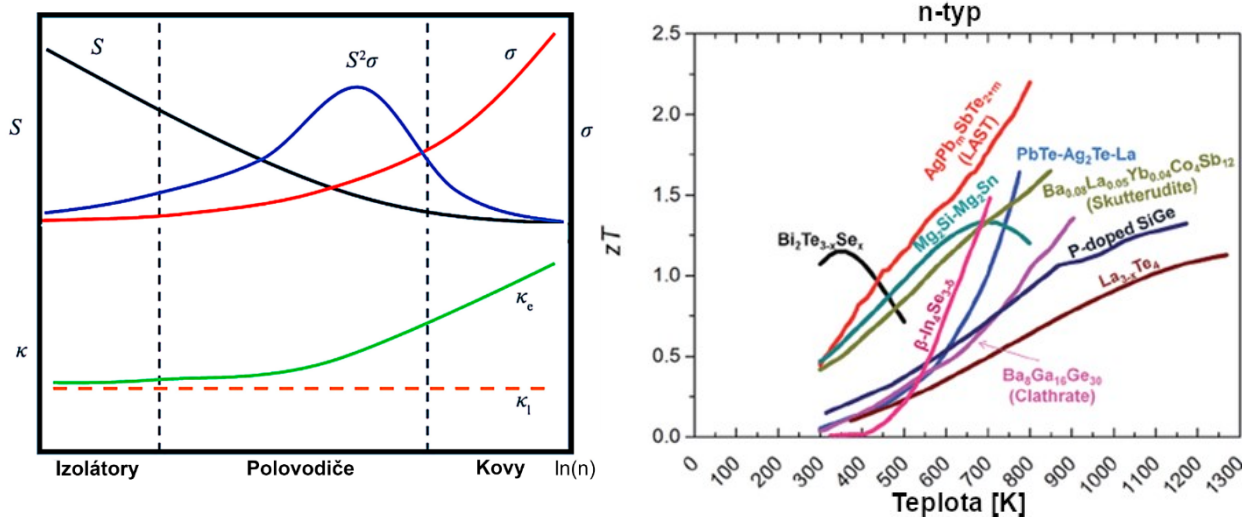
Interpretace Hallova měření je v případě uvažování jediného majoritního nositele náboje jednoduchá. To ovšem neplatí při uvažování souběžného působení elektronů a děr zároveň, případně existenci několika druhů nečistot. Interpretace takovýchto výsledků je netriviální a vyžaduje dodatečné výpočty pro pochopení fungování materiálu.

1.1.6. ZF a PF

Pro porovnání účinnosti termoelektrických materiálů je definován bezrozměrný parametr termoelektrické účinnosti ZT , který v sobě kombinuje jednotlivé důležité transportní veličiny. Určení ZT u zkoumaného materiálu je jedním z hlavních cílů výzkumu. Hodnota tohoto parametru ukazuje potenciál materiálu pro TE aplikace v dané teplotní oblasti.

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

kde $Z(T)$ je parametr termoelektrické účinnosti [-], S je Seebeckův koeficient [$V.K^{-1}$], σ je elektrická vodivost [$S.m^{-1}$], κ je tepelná vodivost [$W.m^{-1}.K^{-1}$] a T je teplota [K]



Obr. 7 Závislost jednotlivých transportních parametrů na přirozeném logaritmu množství VNN $\ln(n)$ (vlevo) a shrnutí vybraných termoelektrických n-typových materiálů a jejich ZT jako funkce teploty [18]

Čítenel tohoto parametru, neboli součin Seebeckova koeficientu a elektrické vodivosti, nazýváme výkonový faktor neboli anglicky power factor PF. Ten slouží pro

orientaci, kolik je materiál schopen generovat energie při ideálních podmínkách, tedy neomezeném ohřevu a chlazení.

$$PF = S^2\sigma$$

kde PF je výkonový faktor [W.m⁻¹.K⁻¹]

Pro maximalizaci parametru ZT je nutná vysoká hodnota elektrické vodivosti σ a Seebeckova koeficientu S v kombinaci s nízkou tepelnou vodivostí materiálu κ . Tyto parametry jsou ovšem silně provázané a nelze je nezávisle upravovat. v jejich optimalizaci tak spočívá velká část teoretického i experimentálního výzkumu.

1.2. Obecné vlastnosti CuFeS₂

CuFeS₂, neboli chalkopyrit, je mosazně žlutý kovově lesklý minerál. v zemské kůře je hojně zastoupený a nachází se v různých ložiscích po celé planetě. U nás jej nalezneme například v hydrotermálních ložiscích u Příbrami nebo Tisové u Kraslic. Světově nejvýznamnější ložiska se nacházejí v USA, Chile, Německu a Mongolsku.

Přírodní krystalická forma zpravidla obsahuje řadu příměsí v kationové a v menší míře i anionové podmřížce. Nejčastějšími prvky jsou Ag, Au, Cd, Co, Pb, Sn, Zn, Sb a podobně, v koncentracích řádově ppm. Při dlouhodobému vystavení atmosférickým vlivům zvětrává chalkopyrit na oxidy železa a uhličitany mědi.

Tab. 2 Obecné vlastnosti CuFeS₂

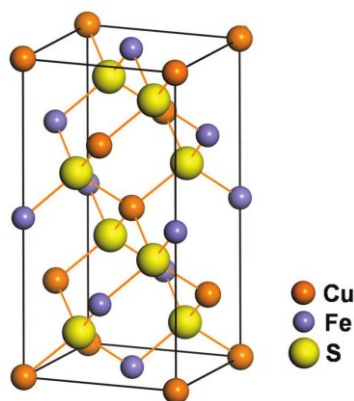
T_M (K) [18]	ρ (g/cm ³) [18]	σ (300K, S/m) [19; 20]	κ (300K, W/mK) [19; 20]	E_g (eV) [21]
950	4,1 - 4,31	600 ^{*a)} -3000 ^{*b)}	7.2-8.3	0.53 ^{**}

kde T_m je bod tání, ρ je hustota, σ je vodivost, κ je tepelná vodivost, E_g je šířka zakázaného pásu

^{*v závislosti na metodě a podmínkách syntézy; a) syntéza metodou SPS – sparkování plazmou, b) syntéza v odporové peci, ^{**}vybraná střední hodnota z dohledaných prací}

1.2.1. Struktura

Chalkopyrit krystalizuje v tetragonální struktuře s prostorovou grupou symetrie $I\bar{4}2d$. Krystalograficky struktura chalkopyritu úzce souvisí se strukturou sfaleritu ZnS.



Obr. 8 Krystalická struktura CuFeS₂ [7]

V krystalové struktuře je každý kovový kation čtyřstěnně koordinován na 4 aniony síry. Každý anion síry je vázán na dva atomy mědi a dva atomy železa.

Tab. 3 Parametry mřížky CuFeS_2 [22]

Parametry mřížky	$a = 5.289 \text{ \AA}$, $c = 10.423 \text{ \AA}$
Poměr a:c	1:1.971
Velikost mřížky V	291.57 \AA^3

1.2.2. Elektrické a magnetické vlastnosti

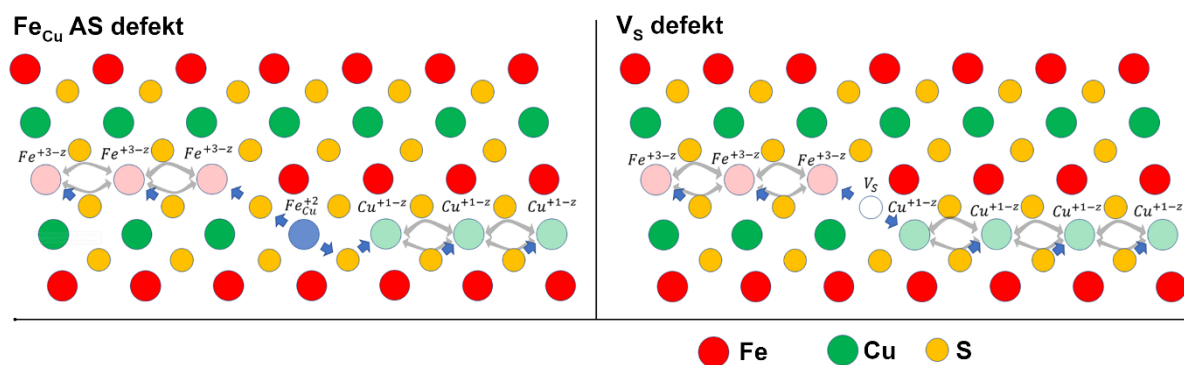
Magnetické a elektrické vlastnosti chalkopyritu dosud nebyly zcela vysvětleny. O podrobné pochopení jeho komplexního antiferomagnetického chování, včetně jeho struktury, magnetických a elektronických vlastností, se pokusilo několik prací [23; 24; 25].

Čistý stechiometrický chalkopyrit je n-tyповým polovodičem s přímým přechodem zakázaného pásu. Šířka zakázaného pásu se podle dohledaných aktuálních experimentálních výsledků pohybuje v rozmezí mezi 0.33 eV až 0.6 eV [26]. U studií z minulého století se můžeme setkat se širším rozmezím, které je ale potřeba brát s rezervou [27]. Elektrická vodivost stechiometrického chalkopyritu se v závislosti na metodě přípravy pohybuje od 600 do 3000 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Roli zde hraje hrubost zrn a množství defektů.

Z pohledu magnetických vlastností se chalkopyrit projevuje jako antiferomagnetikum. Spiny na livobovoných dvou atomech železa navázaných na společný atom síry jsou orientované proti sobě a směřují podél krystalografické osy c. v krystalové struktuře je každý kovový ion koordinován na 4 aniony síry. Každý anion síry je vázán na dva atomy mědi a dva atomy železa. Neelova teplota T_N je v porovnání s ostatními antiferomagnetiky vysoká, a to 823 K. Nad touto teplotou dochází k úniku pyritu FeS z matrice a ta ztrácí své antiferomagnetické uspořádání [27].

1.2.3. Defekty a původ vodivosti

Čistý chalkopyrit vykazuje n-tyповou vodivost s přímým přechodem zakázaného pásu. Při přípravě čistého stechiometrického chalkopyritu z poměru $\text{Cu}:\text{Fe}:\text{S} = 1:1:2$ dochází k tvorbě poruch v krystalové mřížce, a to intrinzičických bodových defektů. Jedná se o antisite defekty AS_{Fe} (železo na místě po mědi) a vakance vzniklé po síře V_{S} . Železo funguje v takovémto defektu jako donor elektronů a tvoří lokální feromagnetické uspořádání. Vakance síry pak do mřížky uvolní dva vazebné elektrony od kovových atomů. Koncentrace těchto defektů může být ovlivněna stechiometrií nebo vhodným dopingem.



Obr. 9 Vznik a propagace defektů v CuFeS_2 [24]

Na obrázku výše je vlevo uveden příklad vzniku antistrukturálního defektu AS_{Fe} . Modrá šipka znázorňuje indukovaný efekt přenosu náboje (CT – charge transfer), který se šíří od místa defektu jak do podmřížky železa, tak do podmřížky mědi. U jednotlivých atomů je pak znázorněna změna formálního náboje vlivem CT . Šedá šipka znázorňuje slabé feromagnetické párování způsobené sírou.

V případě obrázku vpravo se jedná o vakance po síře. Zde dochází k odebrání dvou vazebných elektronů síry (buď Fe-S a Cu-S) lokalizovaných na kovových atomech. To má za následek vznik formálně Fe^{2+} a Cu^0 , které přispívají k tvorbě lokálního feromagnetického uspořádání při CT zobrazeného modrými šipkami ve svém blízkém okolí. Pro zjednodušení interpretace není uváděna změna náboje na atomech síry vlivem AS_{Fe} a V_S defektů.

1.2.4. Tepelná vodivost

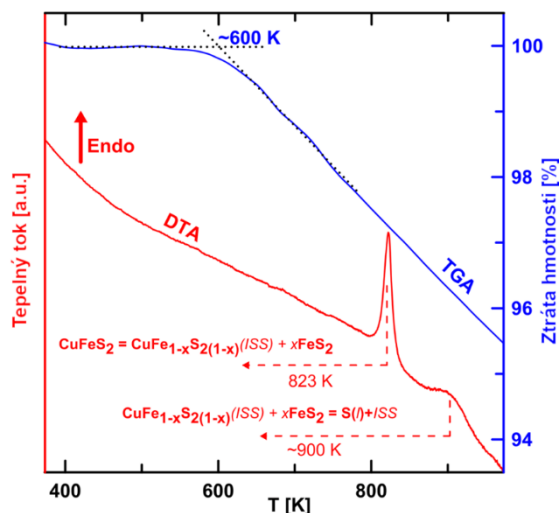
Tepelná vodivost čistého chalkopyritu se pohybuje okolo $8 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ při 300 K. Tepelná vodivost čistého chalkopyritu s teplotou klesá primárně díky poklesu její mřížkové složky ($\kappa_l \approx 8.2$, 300 K \rightarrow 3,7, 550 K). Příčinou tohoto poklesu je větší příspěvek fonon-fononového rozptylu zvaného Umklapp proces. Elektrický příspěvek tepelné vodivosti tvoří méně než 1 % z celkové tepelné vodivosti.

Pro další snížení tepelné vodivosti se nabízí několik řešení, a to jednak nahrazení prvků matrice těžšími prvky, nebo nanostrukturování.

1.2.5. Stabilita

V poslední době bylo provedeno několik studií, které se zabývaly teplotní stabilitou chalkopyritu. Navrátil et. al. provedli termogravimetrickou analýzu, podle které dochází k rozpadu CuFeS_2 při 823 K. Tento výsledek byl ve shodě s přechozími pracemi [28; 29]. Dále se ovšem ukázalo, že dochází k uvolňování síry již od 600 K, a s tím ke změně

vlastností materiálu. Z tohoto důvodu bylo měření transportních vlastností prováděno pouze do 575 K.

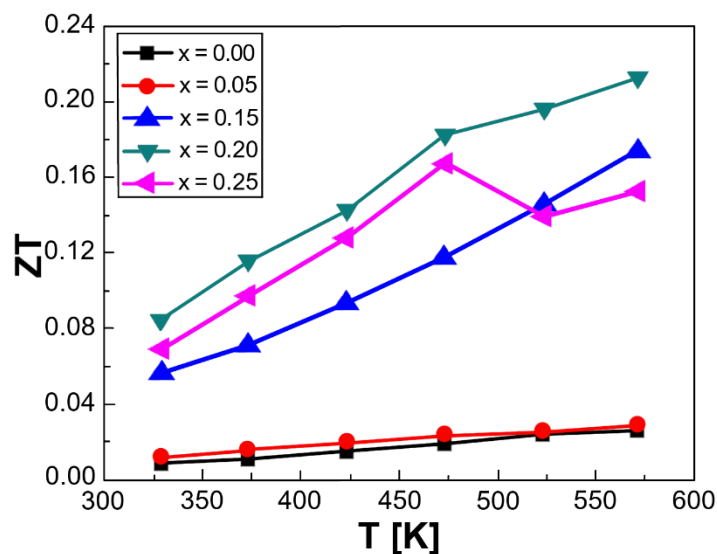


Obr. 10 Termogravimetrická analýza čistého CuFeS_2 [20]

1.2.6. Transportní veličiny a parametr ZT

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, podle dohledaných studií závisí transportní vlastnosti CuFeS_2 na metodě a podmínkách syntézy [19]. S postupným snižováním nominálního obsahu síry v CuFeS_2 dochází ke snižování tepelné vodivosti, a to primárně díky poklesu její mřížkové složky. Elektrická vodivost přitom vzrůstá díky vyšší koncentraci VNN.

Na to je potřeba brát zřetel při dopování v anionové podmřížce, protože při překročení meze rozpustnosti dopantu dojde k úpravě poměru Cu:Fe:S v základní matici a změně transportních vlastností bez ohledu na změnu způsobenou dopantem, což je třeba zohlednit při vyhodnocování výsledků.



Obr. 11 Parametr ZT pro nestechiometrický CuFeS_{2-x} [19]

1.2.7. Vliv substituce P a Sb za S v CuFeS_2 – motivace

Teoretické studie, které proběhly v minulých letech, navrhly možné zvýšení výkonu TE tohoto materiálu dopingem [30]. Tato práce se zabývá dopováním chalkopyritu stechiometricky do anionové podmřížky. Prvky 15. skupiny mají oproti síře o jeden valenční elektron více, což jim dovoluje síru vazebně plně zastoupit a vytvořit díru. Svým přidavkem by mohly prvky snižovat energii tvorby defektů, a tím zvyšovat elektrickou vodivost a snižovat tepelnou vodivost mřížky. Z hlediska velikosti se v případě fosforu i antimonu jedná o větší aniony, což může hrát roli při rozpustnosti do matrice a efektivitě substituce síry.

Tab. 4 Porovnání velikosti používaných anionů

Prvek	Velikost iontu [pm] (náboj)	Poměr vůči síře [%]
S	184 (2-)	100%
P	212 (3-)	115%
Sb	245 (3-)	133%

Cílem této práce je zjištění míry rozpustnosti P a Sb při substituci síry a vliv těchto příměsí na transportní vlastnosti s cílem zvýšit výkonový faktor PF a parametr termoelektrické účinnosti ZT . Případný úspěch této práce by umožnil větší rozmach dopování v anionové podmřížce, a mohl by pomoci při objasnění některých vlastností chalkopyritu v oblasti tvorby defektů a jeho stability.

1.3. Metody pro experimentální měření

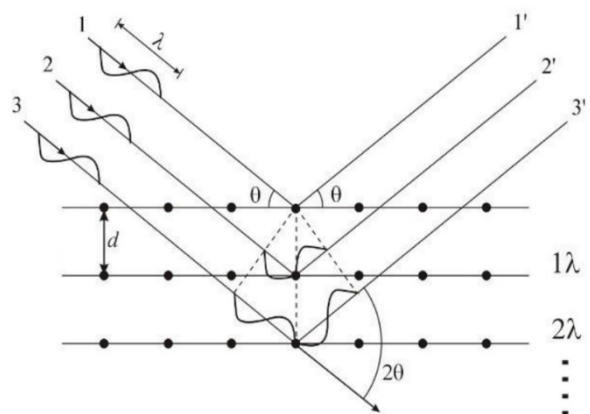
1.3.1. Analýza struktury a složení

Pro ověření fázové čistoty syntetizovaných vzorků byla provedena XRD rentgenová difrakční analýza přístrojem Brucker AXS D8 Advance diffractometer s Bragg-Brentanovou geometrií. Ten funguje na principu detekce a analýzy vznikajícího sekundárního záření, které vzniká při interakci monochromatického rentgenového záření s práškovým vzorkem. Záření je při dopadu rozptylováno primárně elektrony v pravidelně uspořádané krystalové mřížce vzorku. Vznikající sekundární záření se díky pravidelnému uspořádání atomů konstruktivně skládají ve směrech definovaných Bragovým zákonem:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

kde d je vzdálenost mezi difrakčními rovinami [\AA], θ je úhel dopadu záření [$^\circ$], λ je délka záření [nm] a n je libovolné celé číslo [-].

Díky tomuto měření lze určit jednotlivé velikosti stran, objem a typ krystalické mřížky. Testované vzorky byly namlety v achátové misce na vzduchu bez rozpouštědla na jemný prášek. Polychromatické rentgenové záření usměrněné na Johanssonově monochromátoru bylo vedeno přes sadu štěrbin a fokusováno na práškový vzorek. Následně byly zaznamenávány difrakční paprsky a jejich intenzita. Měření bylo prováděno za laboratorní teploty v úhlu od 2θ (10° - 90°), s krokem 0.01° a dobou 1 sekunda. Pomocí Le Bailovy metody v programu FullProf byly vypočítány parametry mřížky.



Obr. 12 Brucker AXS D8 Advance a princip vzniku sekundárního záření u XRD [32]

1.3.2. Měření tepelné difuzivity

Tepelná vodivost byla měřena na vzorcích tvaru tablet pomocí přístroje LFA 457 Netzsch. Během měření byly laserem generovány energetické pulsy, kterými byla ozařována horní část vzorku a teplotní změny na dolní straně zaznamenány infračerveným detektorem. Tímto způsobem byla změřena tepelná difuzivita k a specifické teplo c_p . Jako standard pro výpočet specifického tepla byl využit inconel. Skutečná hustota vzorku byla vypočítána ze vztahu:

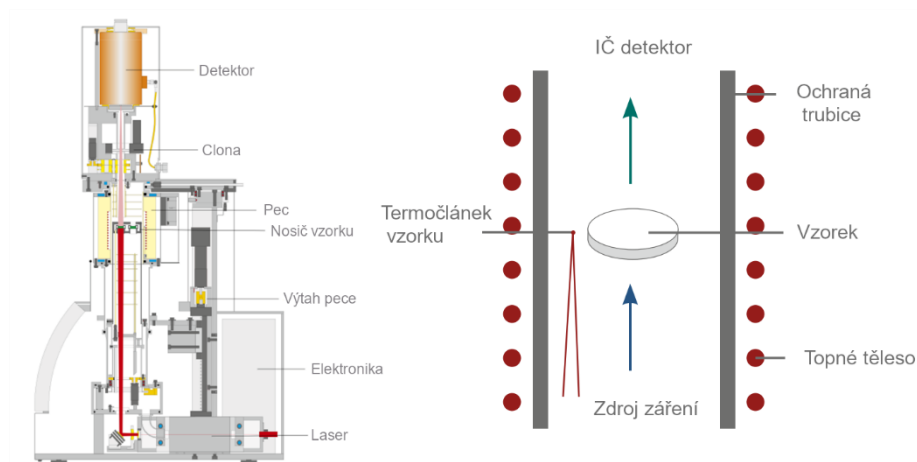
$$\rho = \frac{m}{V} = 4 \frac{m}{\pi \cdot d^2 \cdot h}$$

kde ρ je hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$], m je hmotnost tablety [g], d je průměr tablety [cm], h je výška tablety [cm].

Na základě těchto veličin byla vypočítána tepelná vodivost ze vztahu:

$$\kappa = k \cdot c_p \cdot \rho$$

kde κ je tepelná vodivost [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], k je termální difuzivita [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$], ρ je hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], c_p je specifické teplo [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$],



Obr. 13 LFA 457 Netzsch při měření tepelné vodivosti [31]

1.3.3. Měření elektrické vodivosti

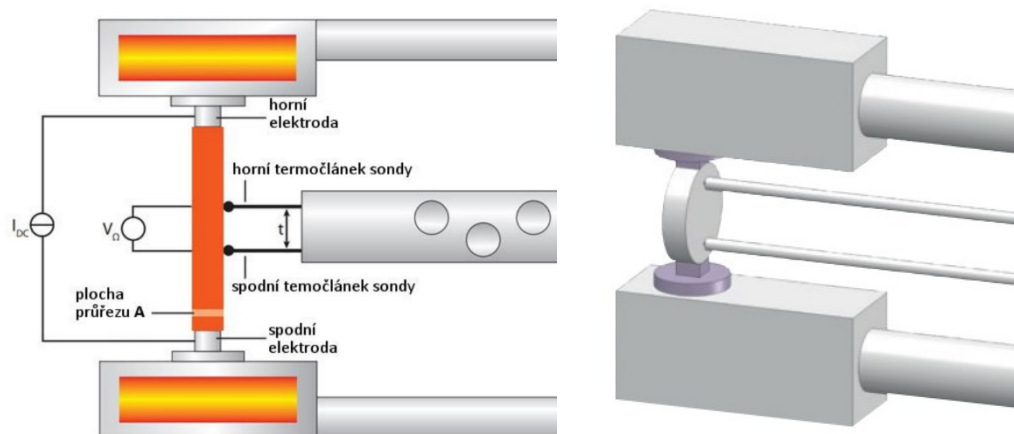
Elektrická vodivost vzorků byla měřena na přístroji LSR-3 Linseis čtyřbodovou metodou za stálého stejnosměrného proudu. Takto byly potlačeny negativní vlivy jako odpor kontaktů nebo vodičů, což zvyšuje přesnost měření.

Stejný proud prochází vzorkem skrze dvě elektrody, kterými je vzorek zároveň upevněn. Pokles napětí na vzorku se měří pomocí jednoho ze dvou vodičů

termočlánek přitlačených ke vzorku ze strany. Pomocí naměřených údajů můžeme vypočítat elektrickou vodivost ze vztahu:

$$\sigma = \frac{I}{V_{\Omega}} \frac{t}{A}$$

kde V_{Ω} je napětí mezi termočlánek sondy [V], I je proud [A], t je vzdálenost kontaktů termočláneků [m], A je plocha průřezu vzorku [m²].



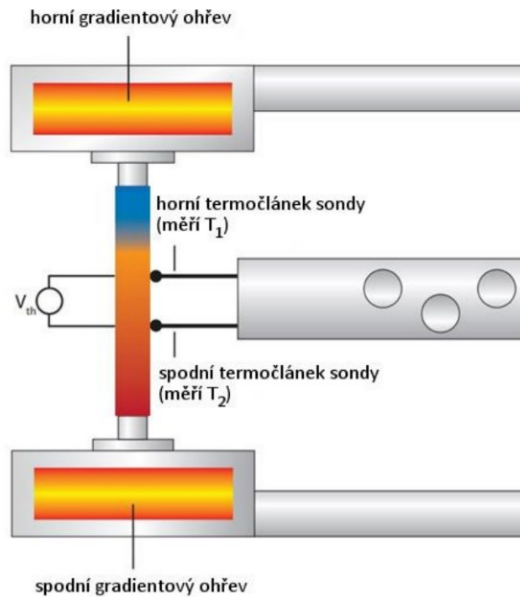
Obr. 14 LSR3 Linseis při měření elektrické vodivosti [34]

1.3.4. Seebeckův koeficient

Seebeckův koeficient byl měřen souběžně s elektrickou vodivostí. Nad elektrodami, kterými při měření elektrické vodivosti prochází proud, se nachází topné spirály, které vytvoří na vzorku požadovaný teplotní gradient. Následně je zaznamenán vzniklý rozdíl napětí mezi termočlánek a pomocí něj lze vypočítat Seebeckův koeficient ze vztahu:

$$S = \frac{-V_{th}}{T_2 - T_1}$$

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



Obr. 15 Obrázek 13 - LSR3 Linseis při měření Seebeckova koeficientu [32]

1.3.5. Hallovo napětí

Hallovo napětí bylo měřeno na univerzitním přístroji. Z tablety byl vyříznut vzorek ve tvaru kvádrů, který byl nakontaktován tenkým platinovým drátkem. Proudové kontakty na kratších stranách byly překryty aquadagovou suspenzí pro zajištění homogenního prostupu proudu vzorkem a mechanickou stabilitu při možných otřesech během měření. Kontakty pro Hallovo napětí byly připájeny elektrickým výbojem do vzorku. NA obrázku níže zeleně označený obvod měří Hallovo napětí a žlutě označený obvod elektrickou vodivost. Sonda s takto připraveným vzorkem je následně umístěna do křemenné trubice s uzavřeným koncem a propláchnuta argonem, aby nedocházelo při zvýšených teplotách k oxidaci. Z naměřených dat lze vypočítat Hallův koeficient podle vztahu:

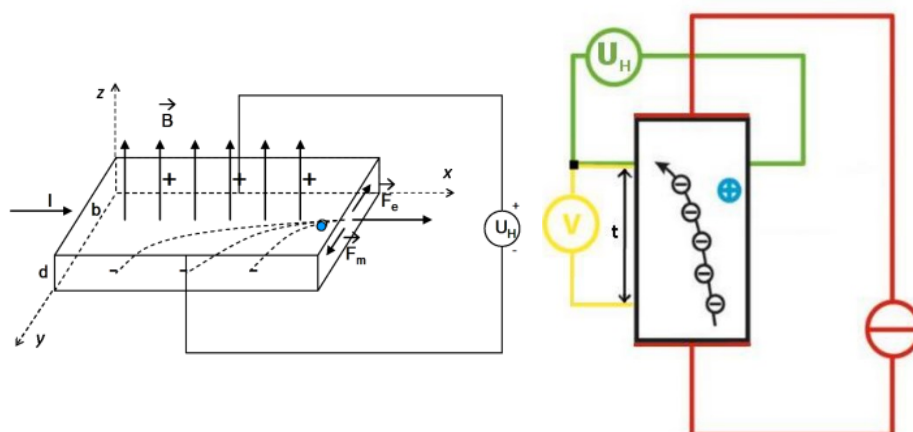
$$R_H = \frac{U_H d}{IB}$$

kde R_H je Hallův koeficient [$\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$], 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, což většinou u dopovaných polovodičů platí, lze použít pro výpočet koncentrace volných nositelů náboje zjednodušený vzorec, pomocí něhož můžeme dopočítat koncentraci volných nositelů náboje:

$$R_H = \frac{1}{\rho e}$$

kde ρ je koncentrace děr [cm^{-1}], e je elementární náboj [C].



Obr. 16 Schématické zapojení při měření Hallova napětí [10]

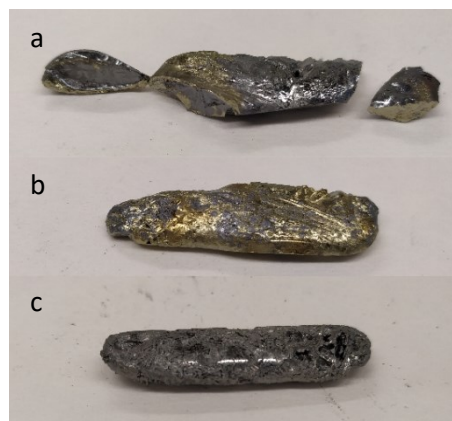
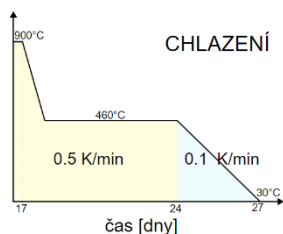
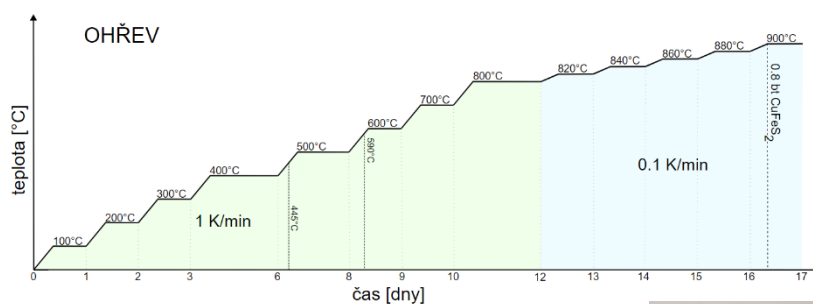
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro porovnání dopovací účinnosti v anionové podmřížce, tj. na straně síry, byly syntetizovány řady vzorků o složení $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$, kde $x = 0; 0.001; 0.004; 0.006; 0.01; 0.02$ a 0.05 , a $\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$, kde $x = 0; 0.01; 0.02; 0.04$ a 0.08 .

2.1. Popis přípravy a charakterizace

Jednotlivé polykrystalické vzorky byly připraveny navážením z čistých prvků Fe (5N, peletky, Goodfellow), Cu (5N, peletky, Goodfellow), S(4N, vločky, Sigma Aldrich), P (červený, prášek, Sigma Aldrich) a Sb (5N, prášek, Sigma Aldrich).

Syntéza probíhala v zatavených křemenných ampulích evakuovaných na cca 10^{-3} Pa po dobu jednoho měsíce, a to s postupným nárůstem teploty na 1173 K, neboli zhruba 0.8 bodu tání CuFeS_2 , v průběhu 17 dní a následným chlazením po dobu deseti dní. Od 1073 K byly kroky zvýšení teploty menší, a to z důvodu žhání vzorku pro snížení prnutí a dobrého proreagování atomů v celém objemu. Důvodem pro prodloužení prodlev mezi jednotlivými kroky ohřevu v oblasti 400 - 600 K byla nutnost umožnit vznikajícím parám síry (bod varu síry = 718 K) dobře proreagovat s ostatními prvky a zabránit tak explozi při zvyšující se teplotě ampule z důvodu velkého tlaku par. Tento pomalý postup syntézy se osvědčil v předchozích pracích, ale ukázalo se, že pro další výzkum by bylo



Obr. 17 Graf ohřevu a chlazení při syntéze a ukázky získaných slitků pro $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$ (a: $x=0.005$, b: $x=0.02$, c: $x=0.05$)

možné jej optimalizovat, a tím zkrátit. Vzhledem k proměnnému tlaku v ampuli jsou teploty varu síry a fosforu v obrázku pouze ilustrační.

Takto syntetizované vzorky byly rozemlety ručně v achátové misce na vzduchu. Pro kontrolu složení, změny velikosti mřížky a případných cizích fází byly analyzovány prášky rentgenovou difrakcí (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$) pomocí přístroje Bruker AXS D8 Advance diffractometer s Bragg-Brentanovým Θ - Θ goniometrem s Ni- β filterem a detektorem LynxEyeTM. Měření bylo provedeno za laboratorní teploty s rozmezím 2Θ ($10^\circ - 90^\circ$) s krokem 0.01° . Parametry mřížky byly získány LeBailovou metodou za použití programu FullProf.

Následně byly z prášků vylisovány tablety pomocí hot pressingu (80 MPa, 500°C , 1 h) o průměru 12 mm a výšce ± 2 mm, které byly očištěny od zbytků uhlíku z lisovacích podložek pomocí brusného papíru. Teoretická hustota tablet získaných lisováním byla vždy více než 95% teoretické hustoty. U těchto tablet byla postupně změřena a dopočítána elektrická vodivost, tepelná vodivost, Seebeckův koeficient a Hallův koeficient.



Obr. 18 Tableta po vylisování a očištění (vpravo) a kvádr po měření Hallova napětí s proudovými (a,b) a napěťovými kontakty (c,d)

Elektrická vodivost σ a Seebeckův koeficient S byly měřeny zároveň pomocí přístroje Linseis LSR3 v teplotním rozmezí od 300 do 575 K, v heliové atmosféře s přetlakem 0.1 kPa. Při měření elektrické vodivosti byla využita čtyř-terminálová metoda a v případě Seebeckova koeficientu statická DC metoda.

Tepelná vodivost κ byla získána pomocí přístroje Netzsch LFA 457 od 300 do 575 K přepočtem z tepelné difuzivity pomocí vztahu $\kappa = k \cdot c_p \cdot \rho$, kde k je tepelná difuzivita, ρ je experimentální hustota vzorku a c_p je tepelná kapacita. Pro měření byl použit jako standard Inconel a hodnota tepelné kapacity zprůměrována mezi jednotlivými vzorky v sérii.

Hallův koeficient R_H byl měřen pomocí univerzitní aparatury v teplotním rozmezí 300 - 575 K, v argonové atmosféře za použití střídavého napětí 1 Hz při permanentním magnetickém poli s indukcí $B = 0.5$ T. Pro toto měření byly z tablet vzorků vyříznuty vzorky o ploše přibližně 10×4 mm², ke kterým byly pomocí suspenze koloidního grafitu (aquadag) přilepeny proudové kontakty a pomocí rázového výboje připájeny napěťové kontakty. V obou případech se jednalo o platinový drátek. Pro kontrolu stability vzorků byla opět současně měřena elektrická vodivost.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. $\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$

3.1.1. Rentgenová difrakční analýza

U vzorků byla po syntéze a namletí pro ověření fázové čistoty provedena XRD analýza. Z výsledků analýzy je patrné, že se antimon v chalkopyritu téměř nerozpouští. I při velmi malých koncentracích došlo k tvorbě sekundární fáze tetraedritu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. U vzorku s nejvyšší koncentrací došlo při syntéze k tvorbě více slitků, které se lišily složením. Za zmínku stojí kulička čistě z pyrhotinu $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, protože se v hlavním ingotu vůbec nevyskytoval.

Tab. 5 Přehled cizích fází v antimonem dopovaném CuFeS_2

x	cizí fáze*	vzorec
0.00	čistý	-
0.01	jedna	Tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
0.02	jedna	Tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
0.04	jedna	Tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
0.08	tři*	Tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
		Isocubanit CuFe_2S_3
		Pyrhotin $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$

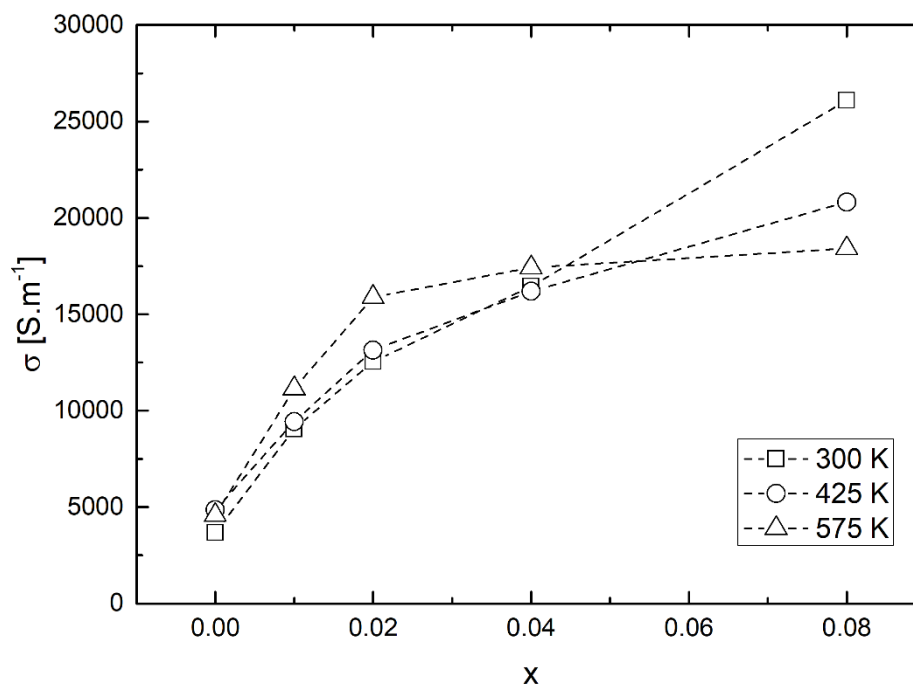
*došlo k segregaci fází



Obr. 19 Ingoty vzniklé při syntéze $\text{CuFeS}_{1.92}\text{Sb}_{0.08}$

Výsledky XRD analýzy: a) slitky s cizími fázemi tetraedritu a isocubanitu, b) fázově čistý pyrhotin

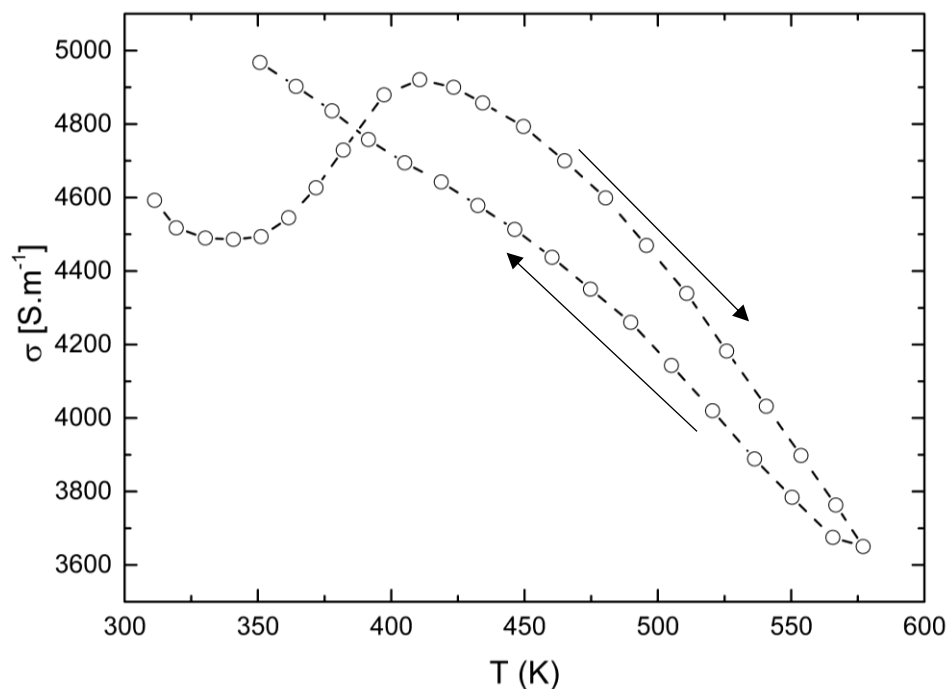
3.1.2. Elektrická vodivost



Obr. 20 - Závislost elektrické vodivosti na koncentraci Sb

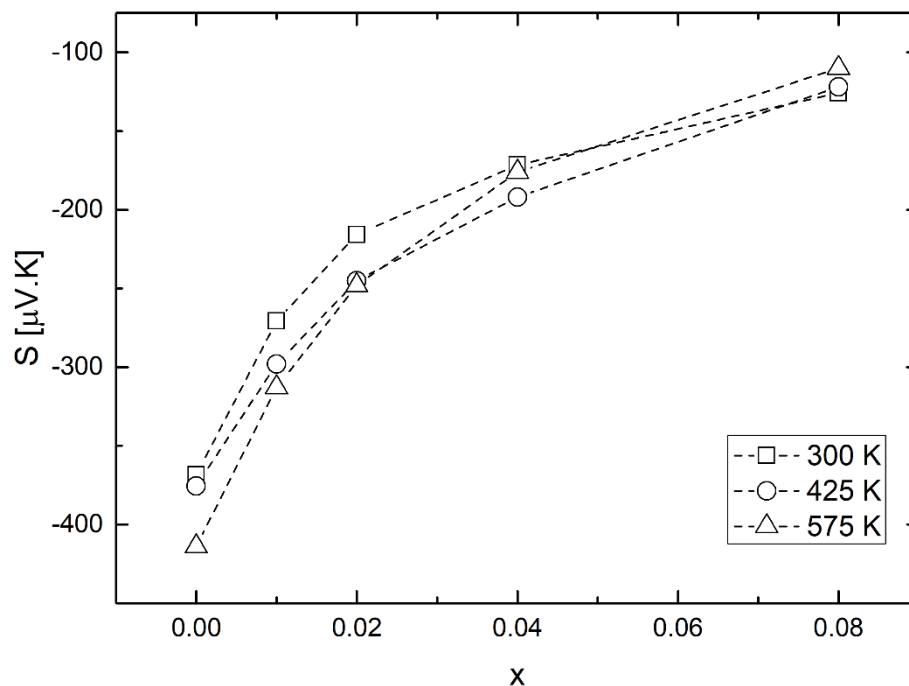
V případě čistého CuFeS_2 nedošlo v souladu s předchozími pracemi k výrazné změně elektrické vodivosti s teplotou. U dopovaných vzorků pozorujeme, jak vlivem nestechiometrie základní matrice, tak existencí cizích fází, nárůst elektrické vodivosti. Nejpozorovatelnější rozdíl byl u vzorku s nejnižší koncentrací $\text{CuFeS}_{1.99}\text{Sb}_{0.01}$, který byl oproti čistému chalkopyritu více než 2x vodivější.

Z pohledu složení materiálu dochází s vyšší koncentrací dopantu ke změně složení výchozí matrice. Podle tvaru hysterezní křivky při měření elektrické vodivosti můžeme usuzovat, že v materiálu dochází s nárůstem teploty k přestupu Cu mezi cizími fázemi a matricí CuFeS_2 . Pokud budeme uvažovat, že za vyšších teplot přechází část pyrrhotinu zpět do základní matrice, snižuje se tím jeho příspěvek k elektrické vodivosti s růstem teploty. To se projevuje zápornou závislostí vodivosti na teplotě u vzorku s nejvyšší koncentrací dopantu. Druhou možností, která by měla obdobný efekt, je existence charge transferu (CT) mezi základní matricí a cizími fázemi.



Obr. 21 Závislost elektrické vodivosti na teplotě pro CuFeS_2

3.1.3. Seebeckův koeficient

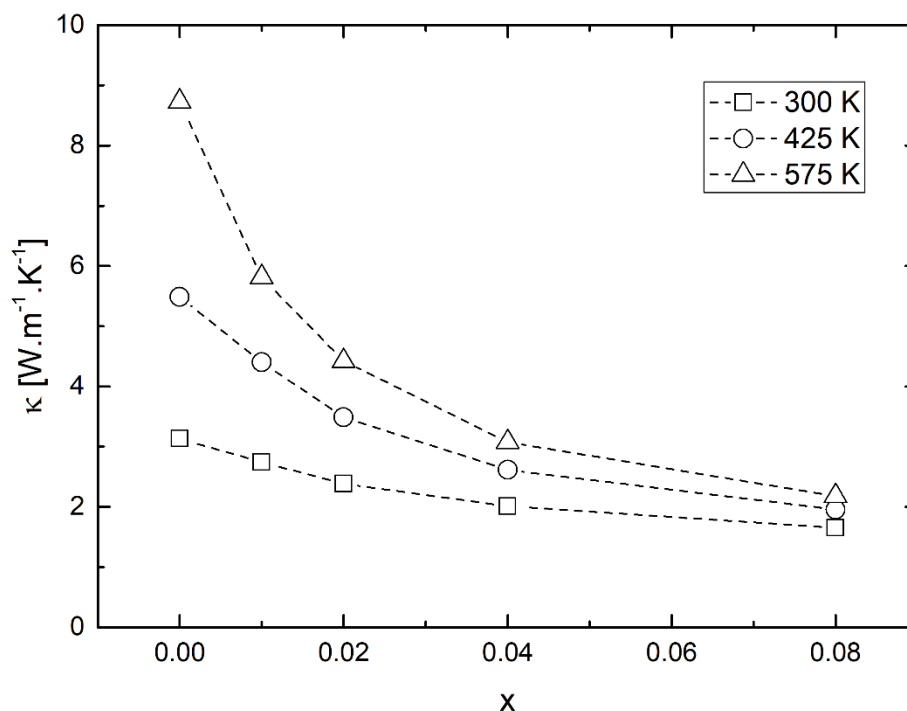


Obr. 22 Závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci Sb

Hodnota Seebeckova koeficientu byla v celém měřeném teplotním rozsahu záporná, což naznačuje převažující elektronovou vodivost. Jeho absolutní hodnota se zmenšovala s růstem koncentrace dopantu. Teplotní závislost u vzorků s vyšší koncentrací dopantu opět poukazuje na probíhající atomovou výměnu mezi fázemi.

3.1.4. Tepelná vodivost

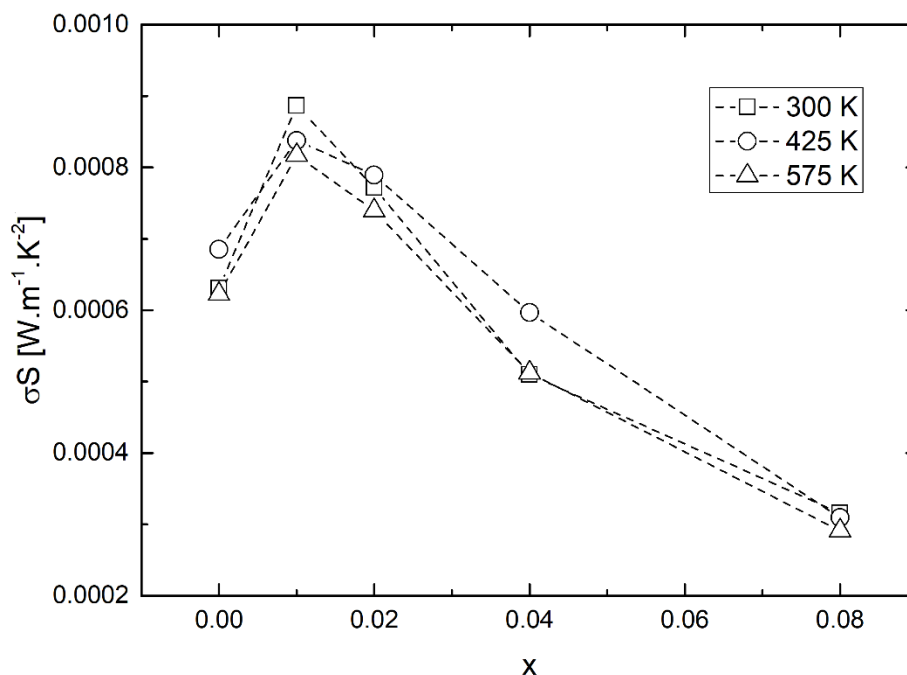
Tepelná vodivost dopovaných vzorků klesala s rostoucí teplotou v souladu s rostoucím množstvím Umklapp procesů. Příspěvek elektrické složky byl dopočítán z Wiedemann - Franzova zákona, kde byl patrný jeho nárůst s teplotou. Svou velikostí byl ale i pro nejvyšší teploty zhruba o řád menší než mřížková složka tepelné vodivosti, a tak se na celkové tepelné vodivosti příliš neprojevil. Znatelný pokles tepelné vodivosti při 300 K u mírně dopovaných vzorků oproti nedopovanému chalkopyritu můžeme připisat vzniku sekundární fáze tetraedritu, která má sama o sobě velmi nízkou tepelnou vodivost a může sloužit jako rozptylové centrum pro procházející fonony. Avšak s rostoucí koncentrací tetraedritu byl pokles tepelné vodivosti pozvolný, což ukazuje, že roli zde hraje změna složení základní matrice právě z důvodu tvorby cizích fází pyrhotinu a isocubanitu. Samotná změna složení matrice má majoritní vliv na změnu tepelné vodivosti.



Obr. 23 Závislost tepelné vodivosti na koncentraci Sb

3.1.5. Výkonový faktor a ZT

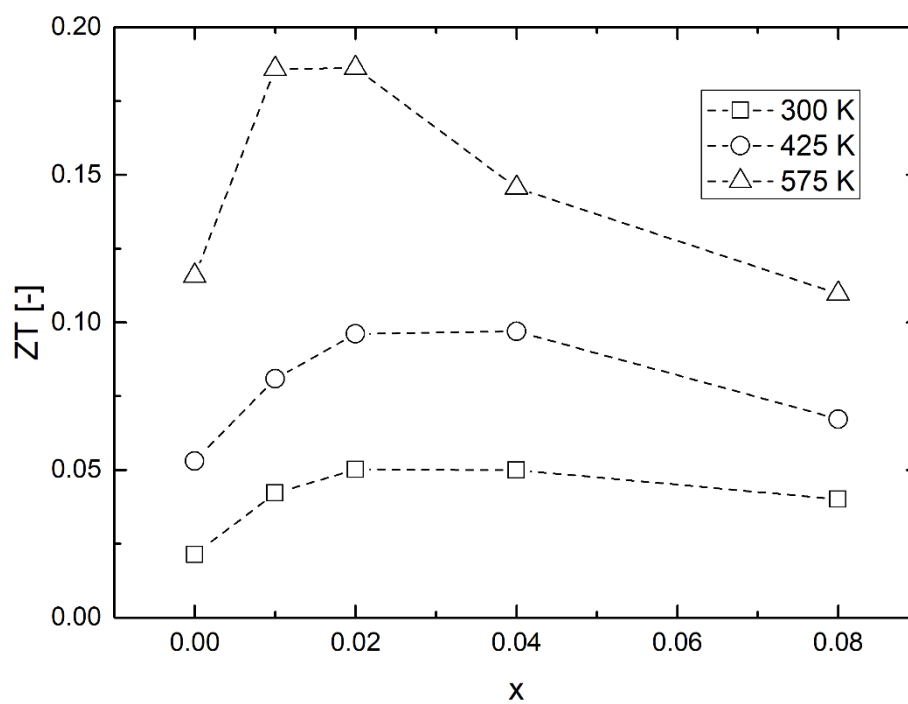
Přestože se substituovaný antimon nezabudovával v předpokládaných množstvích do struktury chalkopyritu, došlo u nejnižší koncentrace dopantu ke zvýšení parametru ZT o více než $1/3$ oproti čistému vzorku. U nízkých koncentrací stojí za tímto navýšením zvýšený výkonový faktor, který díky růstu elektrické vodivosti vykazoval maximum pro $\text{CuFeS}_{1.99}\text{Sb}_{0.01}$. Maximální hodnota ZT byla dosažena pro $x = 0.01$ a 0.02 při 575 K , a to $ZT = 0.19$. To může být způsobeno jak vzniklou nestechiometrií základní matrice, ale také výjimečnými vlastnostmi přítomné cizí fáze tetraedritu. Ta má podle provedených studií [33] $ZT_{700\text{K}} = 0.6$, a to hlavně díky nízké tepelné vodivosti κ , která je v teplotním rozmezí $300 - 700\text{ K}$ pod hodnotou $1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [34]. Výraznější zvýšení faktoru ZT můžeme pro slabě dopované vzorky pozorovat za vyšších teplot, což ale není z hlediska tepelné stability chalkopyritu dobrá zpráva.



Obr. 24 Závislost výkonového faktoru na koncentraci Sb

S růstem koncentrace dopantu nad $\text{CuFeS}_{1.99}\text{Sb}_{0.01}$ a vznikem většího množství cizí fáze došlo ke významnému zvýšení elektrické složky tepelné vodivosti κ_e , která ale dosahuje maximálně 14% z celkové tepelné vodivosti κ . Nárůst elektrické vodivosti σ s rostoucí koncentrací dopantu nedokázal kompenzovat pokles absolutní hodnoty Seebeckova koeficientu S . Díky tomu poklesl výkonový faktor PF , což se i přes pokles celkové tepelné vodivosti projevilo na zhoršení výkonového faktoru, a tím i parametru ZT . Pro ucelení

výsledků by bylo vhodné připravit i vzorky s nižší koncentrací dopantu, a to v rozmezí $x = 0.001$ až 0.01 .



Obr. 25 Závislost parametru ZT na koncentraci Sb

3.2. $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$

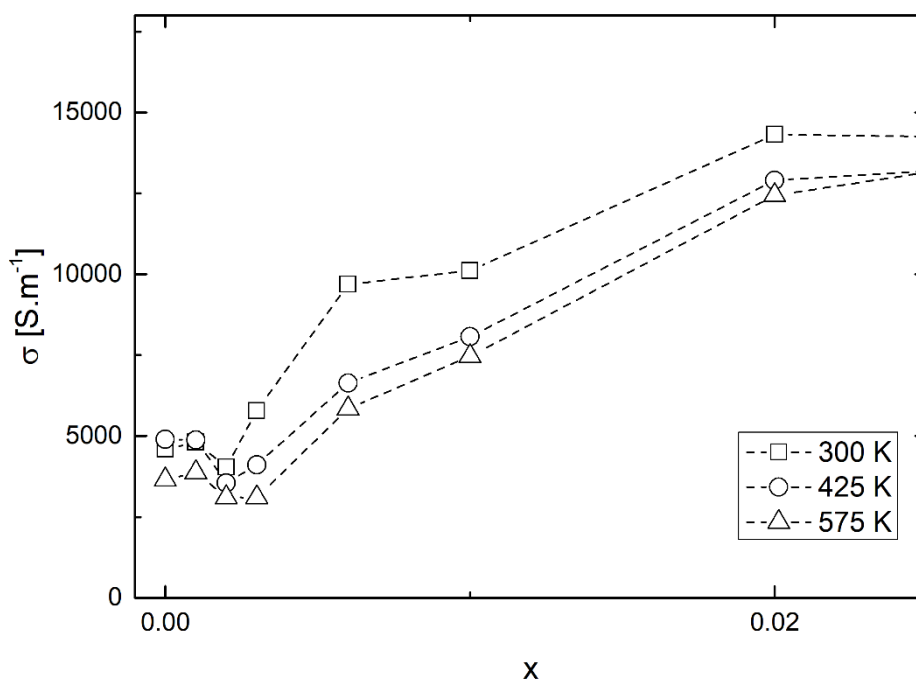
3.2.1. Rentgenová difrakční analýza

Tab. 6 Přehled cizích fází ve fosforem dopovaném CuFeS_2

X	cizí fáze	vzorec
0.00	čistý	-
0.001	čistý	-
0.004	čistý	-
0.006	jedna	Cu_7PS_6
0.01	jedna	$\text{Cu}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}$
0.02	jedna	$\text{Cu}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}$
0.05	dvě	(Mooihoekit) $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$
		$\text{Cu}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}$

Na základě provedených XRD měření se u chalkopyritu dopovaného fosforem nevyskytují cizí fáze, a to až do koncentrace fosforu $x = 0.004$. Nad touto hranicí začne postupně docházet k tvorbě sulfidů mědi a fosforu, které jsou detekovatelné pomocí XRD. U vzorku s největší koncentrací dopantu, kde $x = 0.05$, byla patrná i další cizí fáze mooihoekitu, který má podle dohledaných studií nízkou tepelnou vodivost ($2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) [35].

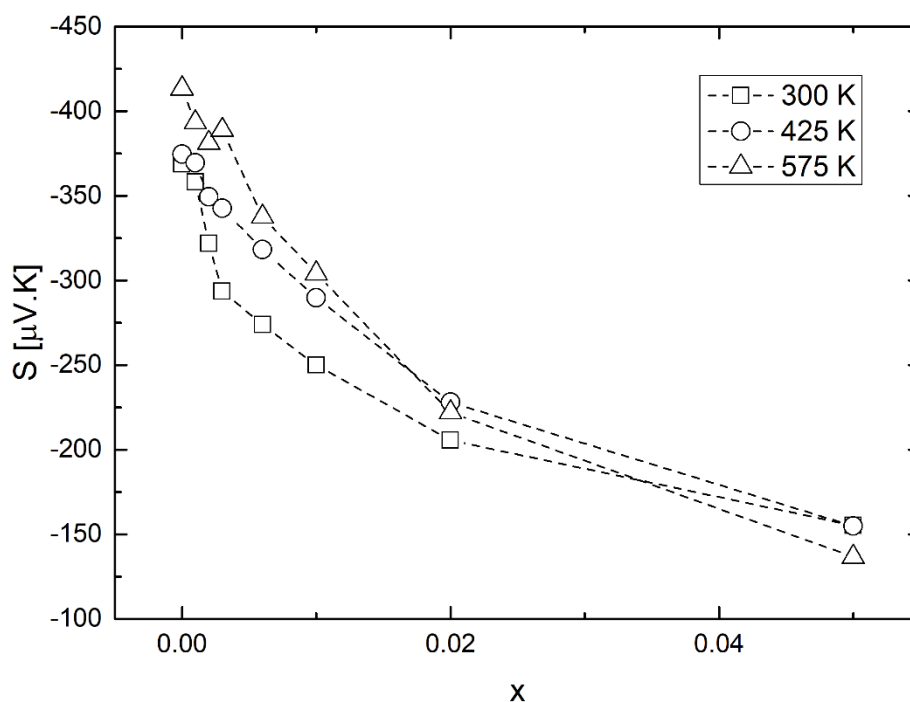
3.2.2. Elektrická vodivost



Obr. 26 Závislost elektrické vodivosti na koncentraci P

Z pohledu koncentrace dopantu můžeme sledovat při nižších koncentracích pokles vodivosti, což je v souladu s teoretickými závěry, kde fosfor oproti síře generuje v materiálu díry, a tím snižuje vodivost. Při zvyšující se koncentraci začínají vznikající cizí fáze odčerpávat z matrice měď, fosfor a síru, čímž se mění stechiometrický poměr Fe:Cu:S ve prospěch železa. To může ve vyšší koncentraci aktivněji tvořit antistrukturální defekty AS_{Fe} na místě po mědi, a tím zvyšovat vodivost materiálu, případně může absence síry podpořit vznik její vakance V_S .

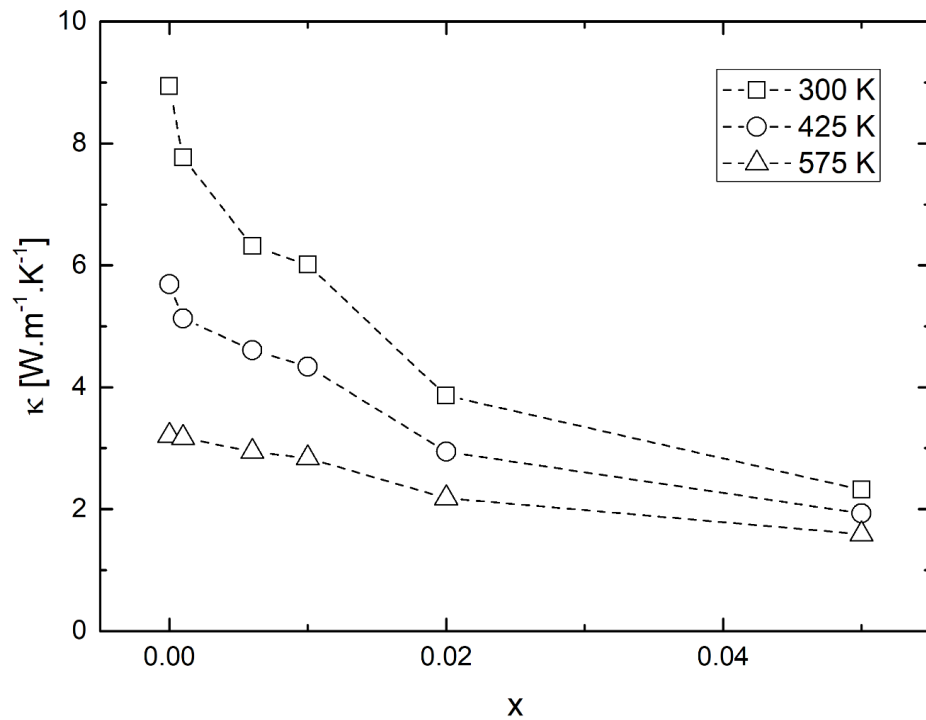
3.2.3. Seebeckův koeficient



Obr. 27 Závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci P

Seebeckův koeficient měl pro všechny vzorky zápornou hodnotu, což naznačuje dominantní efekt elektronů na transportních vlastnostech měřených vzorků.

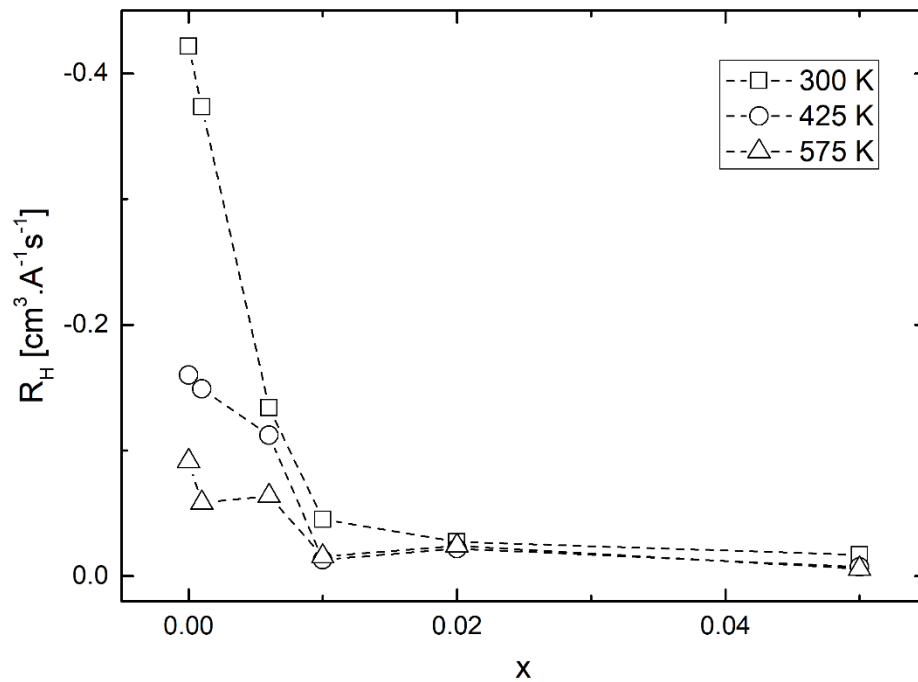
3.2.4. Tepelná vodivost



Obr. 28 Závislost tepelné vodivosti na koncentraci P

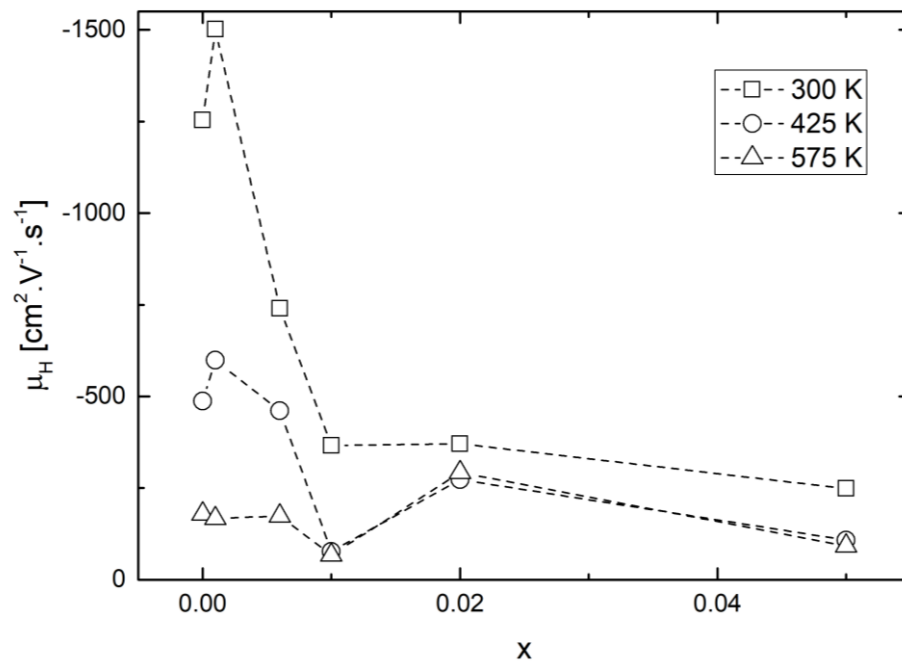
Tepelná vodivost lineárně klesala v celém měřeném rozsahu. Mřížková složka tepelné vodivosti byla majoritní složkou, a je odpovědná za pozorovaný pokles. Elektrická složka tepelné vodivosti s růstem koncentrace dopantu rostla, ale protože byla poměrově o přibližně dva řády menší než mřížková složka tepelné vodivosti, neměla velký vliv na celkovou tepelnou vodivost. Jako hlavní příspěvek poklesu tepelné vodivosti uvažujeme rozptýl na akustických fononech doprovázený snížením pohyblivosti nositelů náboje, který je dominantní pro střední teploty, což je patrné z teplotní závislosti Hallovy pohyblivosti.

3.2.5. Hallův koeficient a pohyblivost



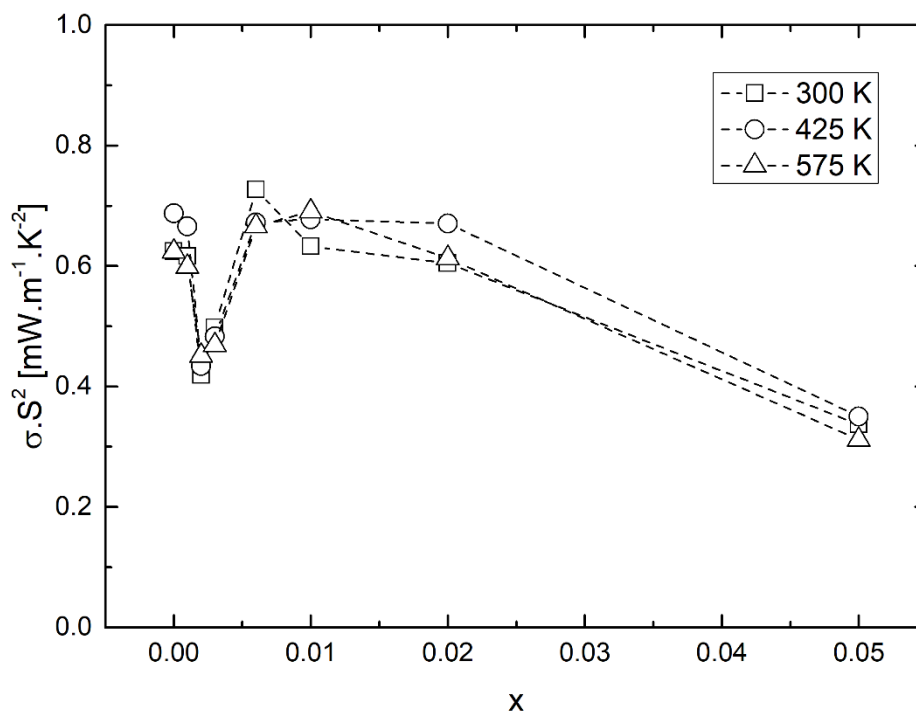
Obr. 29 Závislost Hallova faktoru na koncentraci P

Jak můžeme vidět na obrázku závislost R_H na x , v celém koncentračním rozsahu dopantu měl Hallův koeficient negativní hodnotu, což ukazuje na majoritní příspěvek elektronové vodivosti. Pohyblivost nositelů vzrostla oproti nedopovanému vzorku pouze u nejnižší koncentrace dopantu v souladu s menší koncentrací přítomných elektronů.



Obr. 30 Závislost Hallovy pohyblivosti na koncentraci P

3.2.6. ZT a PF



Obr. 31 Závislost výkonového faktoru na koncentraci P

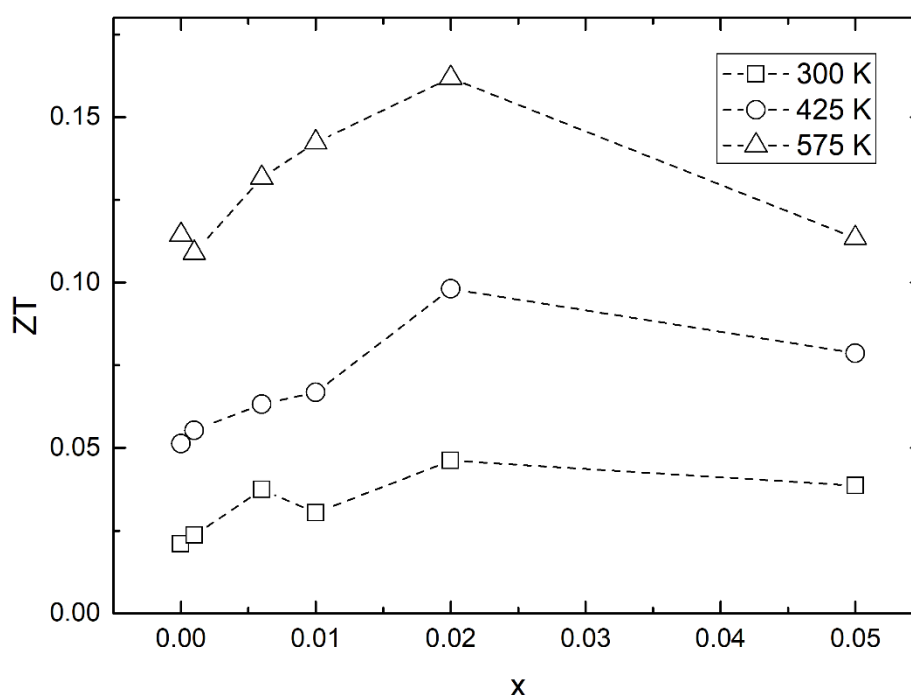
Ve výše uvedeném rozmezí byl výkonový faktor nezávisle na množství dopantu konstantní ($\approx 6 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$).

Parametr termoelektrické účinnosti materiálu ZT rostl s teplotou pro všechny dopované vzorky. Hlavní podíl na jeho růstu měl pokles tepelné vodivosti, která dokázala překonat stagnaci výkonového faktoru. Při překonání limitu rozpustnosti došlo k tvorbě cizích fází, které měly negativní vliv na tepelnou vodivost. Ta s jejich zvyšujícím se množstvím klesala, ale tento jev můžeme připsat i samotné nestechiometrii základní matrice a existenci defektů.

Pokud budeme uvažovat zabudování fosforu do matrice chalkopyritu na místo síry, zavádí fosfor díru jako akceptor elektronů. S nárůstem koncentrace fosforu nad mez rozpustnosti hrají výraznou roli vznikající cizí fáze spolu s podstechiometrií mřížky vzniklou odčerpáváním CuPS_2 .

Fosfor se v materiálu chová jako akceptor elektronu a může ovlivňovat energii tvorby defektů a jejich aktivační energii. Svou roli zde hraje i rozdíl polarit mezi $\text{Cu-S}(0.68) > \text{Cu-P}(0.29)$ a $\text{Fe-S}(0.75) > \text{Fe-P}(0.36)$. Díky méně polárním vazbám mezi kovy a fosforem je vyšší pravděpodobnost přítomnosti defektu, protože klesá energie potřebná pro jeho vznik.

Stejně jako je tomu u nedopovaného materiálu, defekty u dopovaných vzorků hrají majoritní roli. Cizí fáze CuPS_2 z materiálu odčerpává ve větším poměru prvky anionové podmřížky, čímž zvyšuje poměr kationů k anionům v mřížce. S tím roste počet V_S , které do mřížky uvolňují dva vazebné elektrony od kovů navázaných na síru. Také se zvyšuje pravděpodobnost vzniku AS_{Fe} díky rostoucímu poměru Fe:Cu. Vakance slouží jako rozptylová místa pro akustické fonony, čímž snižují tepelnou vodivost mřížky. Stejně jako u $\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$ je elektrická složka tepelné vodivosti v poměru k mřížkové složce minoritní ($< 10\%$).

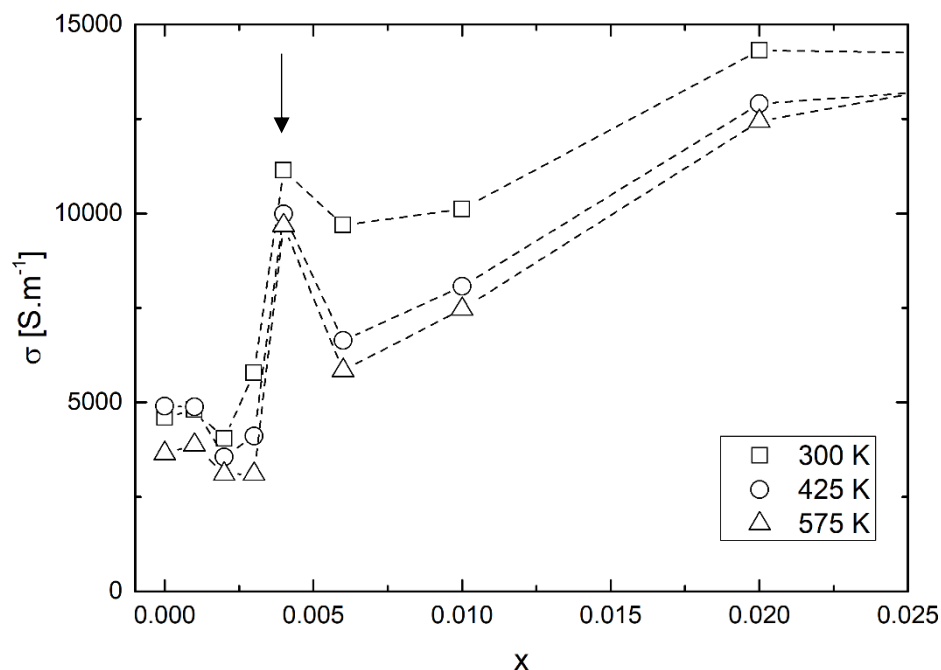


Obr. 32 Závislost parametru ZT na koncentraci P

Z výše uvedených grafů a závěru jsme se po rozsáhlé diskusi rozhodli vyloučit vzorek $x = 0.004$, a to pro výraznou odchylku výsledků jeho transportních měření v porovnání s podobně dopovanými vzorky. Složením se vzorek nacházel těsně pod limitem rozpustnosti P v CuFeS_2 . Jeho hodnoty elektrické vodivosti byly vyšší než u podobně dopovaných vzorků, jeho tepelná vodivost nižší a celkový parametr $ZT_{575K} = 0.18$.

Pokud bychom uvažovali, že vzorek byl vyloučen nesprávně, je třeba vysvětlit jeho výjimečné vlastnosti. Jednou z teorií možných je vliv deoxidace materiálu vznikem FeSO_4 . Ingoty byly mlety v achátové misce, a mohla proto povrchově probíhat oxidace, která se mohla projevit zhoršením transportních vlastností. Fosfor by tak hrál roli deoxidantu, který z materiálu odčerpává zbytkový kyslík na rozhraní zrn, čímž zvyšuje elektrickou vodivost.

Podle provedené analýzy efektivní hmotnosti VNN (Pisarenkův graf závislosti Seebeckova koeficientu na koncentraci nositelů náboje) by při teoretickém proložení závislosti a ponechání vzorku $x = 0.004$ došlo pod mezí rozpustnosti k růstu efektivní hmotnosti nositelů z 1.8 na přibližně $5 m_e$. To by způsobilo výrazné snížení tepelné vodivosti oproti nedopovanému materiálu.



Obr. 33 Závislost elektrické vodivosti na koncentraci P při uvažování vzorku $x=0.004$

Další možností je teorie, že by fosfor nevstupoval do anionové, ale kationové podmřížky za železo. Tím by měnil stechiometrii materiálu, což by zvýšilo tvorbu defektů AS_{Fe} , které mají pozitivní vliv na elektrickou vodivost. Zároveň by došlo k většímu množství tvorby vakancí po síře V_S , které mohou sloužit jako rozptylová centra fononů a tím snižují tepelnou vodivost. Tento závěr je ale málo pravděpodobný, protože jej nepozorujeme u vzorků s nižší koncentrací P, kde by měl hrát stejně významnou roli.

4. ZÁVĚR

Pro vyhodnocení efektivity dopování systému chalkopyritu CuFeS_2 v anionové podmřížce byly syntetizovány vzorky z řad $\text{CuFeS}_{2-x}\text{Sb}_x$ v rozsahu $x = 0 - 0.08$ a $\text{CuFeS}_{2-x}\text{P}_x$. V rozsahu $x = 0 - 0.05$. Sloučeniny byly syntetizovány v horizontální odporové peci pomalou syntézou s celkovou dobou 27 dní. Takto dlouhá syntéza byla zvolena z důvodu velkého množství síry a s tím spojené možné exploze ampule při rychlém nárůstu teploty. Vzniklé polykrystalické slitky byly rozdrobeny na vzduchu a jejich fázová čistota ověřena pomocí rentgenové difrakční analýzy. Z prášků byly pro měření transportních vlastností vylisovány vzorky ve tvaru tablet. Následně byla proměřena měrná elektrická vodivost σ , Seebeckův koeficient S a měrná tepelná vodivost κ . Z tablet byly následně vyříznuty kvádry pro měření Hallova koeficientu R_H .

Z naměřených výsledků je vidět, že v naší zvolené rozsahu koncentrací se antimon v matici nerozpouští. V případě fosforu můžeme pozorovat malou mez rozpustnosti $x = 0.004$.

Elektrická vodivost při dopování antimonem rostla se zvyšujícím se množstvím dopantu, které odčerpávalo do cizích fází síru a měď. Tím měnilo stechiometrii základní matrice a množství defektů. Při dopování fosforem se fosfor nejprve zabudoval do matrice, čímž snižoval elektrickou vodivost, ale postupně převládl efekt nestechiometrie mřížky, který je doprovázen jejím nárůstem. Tepelná vodivost v obou řadách byla v teplotním rozmezí klesající a tvořila ji majoritně mřížková složka.

Parametr termoelektrické účinnosti ZT studovaných vzorků dosahuje velmi nízkých hodnot v porovnání s jinými komerčně používanými materiály pro měřenou oblast teplot. I přes mírné zlepšení oproti čistému chalkopyritu ($ZT_{575K} = 0.1$) v porovnání s $\text{CuFeS}_{1.99}\text{Sb}_{0.01}$ ($ZT_{575K} = 0.19$; +90 %) a $\text{CuFeS}_{1.98}\text{P}_{0.02}$ ($ZT_{575K} = 0.16$; +60 %) nedošlo k dosažení předpokládaných výsledků.

Z pohledu validity naměřených dat je problematická nestabilita stechiometrického CuFeS_2 . Kromě hysterezní křivky mezi ohřevem a chlazením při měření, která byla patrná u všech vzorků, došlo také k časové degradaci vzorků v závislosti na množství provedených měření. Vzorek čistého CuFeS_2 měl při prvním měření elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu v porovnání s pozdějším měřením elektrické vodivosti u Hallova koeficientu R_H téměř o polovinu menší elektrickou vodivost. Pro další práce zaměřené na chalkopyrit

bychom proto doporučili dále snížit maximální teplotu měření transportních vlastností nebo se soustředit na stabilizaci mřížky.

Námi zkoumaný způsob dopování není z pohledu efektivity vhodný. Za zmínku ovšem stojí vlastnosti vzniklé tetragonální fáze tetraedritu, která by mohla být zajímavým materiálem pro další výzkum, stejně jako vlastnosti fáze mooihoekitu, která ukazuje stabilitu podstechiometrického CuFeS_2 při poměru $1:1:0,89$.

Z pohledu budoucích studií zaměřených na CuFeS_2 bude nutné detailněji popsat příčiny nestability výchozí matrice, případně zavést vhodnou nestechiometrii za účelem stabilizace systému. Pro optimalizaci transportních vlastností by bylo možné dopovat přímo nestechiometrickou matici. Jako výchozí matici navrhujeme použít složení $\text{CuFeS}_{1,8}$, které má nižší tepelnou vodivost a vyšší elektrickou vodivost oproti stechiometrickému CuFeS_2 [28].

Ačkoliv se zvolený způsob dopování chalkopyritu neosvědčil, poukázal na důležitou roli nestechiometrie chalkopyritu a s ní spojené vhodné materiály zajímavé pro další výzkum.

5. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HOSUNG, Lee. *Thermoelectrics: Design and Materials*. 1.st. John Wiley & Sons, 2016. ISBN 1118848926.
- [2] MACIA, Enrique. *Thermoelectric Materials: Advances and Applications*. CRC Press, 2015. ISBN 9789814463539.
- [3] NANDHAKUMAR, Iris, Neil M. WHITE a Stephen BEEBY. *Thermoelectric Materials and Devices*. 17. Royal Society of Chemistry, 2016. ISBN 978-1-78262-323-6.
- [4] *Biolite CampStove 2+* [online]. [cit. 2021]. Dostupné z: <https://www.bioliteenergy.com/products/campstove-2-plus>
- [5] LI, Bo, Kuo HUANG a Yuying YAN. Thermoelectric Power Generation for Heat Recovery in Automotive Industries. *Bringing Thermoelectricity into Reality* [online]. InTech, 2018 [cit. 2021-07-21]. ISBN 978-1-78923-440-4. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.75467
- [6] *Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator* [online]. Nuclear Engineering International [cit. 2021]. Dostupné z: <https://www.neimagazine.com/news/newsus-doe-delivers-power-system-for-nasa-mars-launch-7973497>
- [7] XIE, Hongyao, Xianli SU, Gang ZHENG a Ting ZHU. The Role of Zn in Chalcopyrite CuFeS₂: Enhanced Thermoelectric Properties of Cu_{1-x}Zn_xFeS₂ with In Situ Nanoprecipitates. *Advanced Energy Materials* [online]. 2017, 7(3) [cit. 2021-07-21]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201601299
- [8] LEFÈVRE, Robin a David BERTHEBAUD. Thermoelectric properties of the chalcopyrite Cu_{1-x}M_xFeS_{2-y} series (M = Mn, Co, Ni). *RSC Advances* [online]. 2016, 6(60), 55117-55124 [cit. 2021-07-21]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA10046E
- [9] TSUJII, Naohito a Takao MORI. High Thermoelectric Power Factor in a Carrier-Doped Magnetic Semiconductor CuFeS₂. *Applied Physics Express* [online]. 2013, 6(4) [cit. 2021-07-21]. ISSN 1882-0778. Dostupné z: doi:10.7567/APEX.6.043001
- [10] ROWE, M.D. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. 1. CRC Press, 2005. ISBN 9780849322648.
- [11] GOLDSMID, H. Julian. *Introduction to Thermoelectricity: Volume 121 of Springer Series in Materials Science*. 3. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 9783642260926.
- [12] TRITT, Terry M. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications: Physics of Solids and Liquids*. Springer US, 2016. ISBN 9781489939579.

- [13] PEARCE, C. I. Electrical and Magnetic Properties of Sulfides. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* [online]. 2006, **61**(1), 127-180 [cit. 2021-07-21]. ISSN 1529-6466. Dostupné z: doi:10.2138/rmg.2006.61.3
- [14] *Lecture 8: Extrinsic semiconductors - mobility* [online]. National Programme on Technology Enhanced Learning, 2018 [cit. 2021]. Dostupné z: <https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/113106065/Week%203/Lesson8.pdf>
- [15] *Phonon Transport in Nanostructures* [online]. Purdue University, 2019 [cit. 2021]. Dostupné z: <https://engineering.purdue.edu/MTEC/Research/phonon-transport-in-nanostructures>
- [16] *Thermal Imaging of the Thomson Effect* [online]. Department of Physics, Loughborough University, Loughborough [cit. 2021]. Dostupné z: <https://physics.aps.org/articles/v13/137>
- [17] *Hall (Magnetic) Sensors* [online]. Lake Shore Cryotronics, Inc., 2019 [cit. 2021]. Dostupné z: [https://www.lakeshore.com/products/categories/magnetic-products/hall-\(magnetic\)-sensors](https://www.lakeshore.com/products/categories/magnetic-products/hall-(magnetic)-sensors)
- [18] *Chalcopyrite* [online]. MineralData [cit. 2021]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-955.html>
- [19] LI, Jianhui, Qing TAN a Jing-Feng LI. Synthesis and property evaluation of CuFeS_{2-x} as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **551**, 143-149 [cit. 2021-07-21]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2012.09.067
- [20] NAVRATIL, Jiří, Jana KAŠPAROVÁ, Tomáš PLECHÁČEK a Ludvík BENEŠ. Thermoelectric and Transport Properties of n-type Palladium-Doped Chalcopyrite Cu_{1-x}Pd_xFeS₂ Compounds. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2019, **48**(4), 1795-1804 [cit. 2021-07-21]. ISSN 0361-5235. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-018-06866-0
- [21] SAKISAKA, Yasuo, Takehiko ISHII a Takasi SAGAWA. X-Ray Photoemission Spectra of the Valance Electrons in Transition Metal Halides. *Journal of the Physical Society of Japan* [online]. 1974, **36**(5), 1372-1376 [cit. 2021-07-21]. ISSN 0031-9015. Dostupné z: doi:10.1143/JPSJ.36.1372
- [22] HALL, S. R. a J. M. STEWART. The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS₂. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* [online]. **29**(3), 579-585 [cit. 2021]. ISSN 05677408. Dostupné z: doi:10.1107/S0567740873002943
- [23] PARK, Junsoo, Yi XIA a Vidvuds OZOLIŅŠ. First-principles assessment of thermoelectric properties of CuFeS₂. *Journal of Applied Physics* [online]. 2019, **125**(12) [cit. 2021]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.5088165

- [24] NAVRÁTIL, Jiří, Petr LEVINSKÝ, Jiří HEJTMÁNEK a Čestmír DRAŠAR. Peculiar Magnetic and Transport Properties of CuFeS₂: Defects Play a Key Role. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2020, **124**(38), 20773-20783 [cit. 2021]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.0c06490
- [25] KHALEDIALIDUSTI, Rasoul, Abhishek Kumar MISHRA a Afrooz BARNOUSH. Temperature-dependent properties of magnetic CuFeS₂ from first-principles calculations: Structure, mechanics, and thermodynamics. *AIP Advances* [online]. 2019, **9**(6) [cit. 2021]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.5084308
- [26] ENGIN, T.E., A.V. POWELL a S. HULL. A high temperature diffraction-resistance study of chalcopyrite, CuFeS₂. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2011, **184**(8), 2272-2277 [cit. 2021]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2011.06.036
- [27] TERANISHI, Teruo. Magnetic and Electric Properties of Chalcopyrite. *Journal of the Physical Society of Japan* [online]. 1961, **16**(10), 1881-1887 [cit. 2021]. ISSN 0031-9015. Dostupné z: doi:10.1143/JPSJ.16.1881
- [28] TSUJII, Naohito, Takao MORI a Yukihiko ISODA. Phase Stability and Thermoelectric Properties of CuFeS₂-Based Magnetic Semiconductor. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2014, **43**(6), 2371-2375 [cit. 2021]. ISSN 0361-5235. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-014-3072-y
- [29] DIGIUSEPPE, M., J. STEGER, A. WOLD a E. KOSTINER. Preparation and characterization of the system copper gallium iron sulfide (CuGa_{1-x}Fe_xS₂). *Inorganic Chemistry* [online]. 1974, **13**(8), 1828-1831 [cit. 2021]. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic50138a009
- [30] TAKAKI, Hirokazu, Kazuaki KOBAYASHI, Masato SHIMONO a Nobuhiko KOBAYASHI. Enhancement of Thermoelectric Properties in Surface Nanostructures. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2017, **46**(10), 5593-5598 [cit. 2021]. ISSN 0361-5235. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-017-5635-1
- [31] *LFA 457 MicroFlash®: Laser Flash Apparatus* [online]. NETZSCH [cit. 2021]. Dostupné z: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermal-diffusivity-conductivity/lfa-457-microflash/>
- [32] *LSR 3* [online]. Linseis [cit. 2021]. Dostupné z: <https://www.linseis.com/en/products/thermoelectrics/lsr-3>
- [33] DI PAOLA, Cono, Francesco MACHEDA, Savio LARICCHIA a Cedric WEBER. First-principles study of electronic transport and structural properties of Cu₁₂Sb₄S₁₃ in its high-temperature phase. *Physical Review Research* [online]. 2020, **2**(3) [cit. 2021]. ISSN 2643-1564. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevResearch.2.033055
- [34] LU, Xu, Donald T. MORELLI, Yuxing WANG a Wei LAI. Phase Stability, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of Cu₁₂Sb₄S_{13-x}Se_x Solid Solutions.

Chemistry of Materials [online]. 2016, **28**(6), 1781-1786 [cit. 2021]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b04796

- [35] TSUJII, Naohito a Takao MORI. Stability and Thermoelectric Property of Cu₉Fe₉S₁₆: Sulfide Mineral as a Promising Thermoelectric Material. *MRS Proceedings* [online]. 2014, **1680**, 14-1680-06-08 [cit. 2021]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/opl.2014.744
- [36] RULL-BRAVO, M., A. MOURE, J. F. FERNÁNDEZ a M. MARTÍN-GONZÁLEZ. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(52), 41653-41667 [cit. 2021-07-21]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C5RA03942H
- [37] *D8 ADVANCE: X-RAY DIFFRACTION* [online]. Bruker [cit. 2021]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>