

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2025

Bc. Jakub Spáčil

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv teploty na termoelektrické a transportní vlastnosti monokrystalického

SnS

Diplomová práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2024/2025

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Spáčil**  
Osobní číslo: **C23282**  
Studijní program: **N0531A130031 Materiálové inženýrství**  
Téma práce: **Vliv teploty na termoelektrické a transportní vlastnosti monokrystalického SnS**  
Téma práce anglicky: **Effect of annealing temperature on thermoelectric and transport properties of monocrystalline SnS**  
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

## Zásady pro vypracování

- Vypracujte rešerši související s tématem práce.
- Připravte monokrystalický SnS temperovaný při různých teplotách.
- Fázovou čistotu a mřížkové parametry vzorků ověřte pomocí rentgenové difrakční analýzy.
- Vzorky charakterizujte měřeními teplotních závislostí měrné elektrické vodivosti, Seebeckova koeficientu a Hallova koeficientu. Studujte vliv změny teploty na termoelektrické vlastnosti SnS.
- Získané experimentální výsledky zpracujte a diskutujte.
- Sepište závěrečnou práci.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavlína Ruleová, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **24. února 2025**

Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.** v.r.  
děkan

L.S.

**prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D.** v.r.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2025

Prohlašuji.

Práci s názvem vliv teploty na termoelektrické a transportní vlastnosti monokrystalického SnS 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 ods. 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 7.5.2025

Jakub Spáčil v.r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych rád poděkoval své školitelce Ing. Pavlíně Ruelové, Ph.D. nejen za odborné vedení této práce, ale i za ochotu, konzultace, cenné rady a připomínky. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Vladimíru Kuckovi, Ph.D. a doc. Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky. Za změření PXRD bych rád poděkoval doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. Poděkování také patří Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D. za změření analýzy EDX. V neposlední řadě bych také chtěl poděkovat mé rodině, přítelkyni a přátelům za podporu během celého vysokoškolského studia.

## **ANOTACE**

SnS je předmětem zájmu ve fotovoltaice a termoelektrické mimo jiné díky své dostupnosti a nezávadnosti vůči životnímu prostředí. V termoelektrické také proto, že má podobné vlastnosti jako SnSe, které vykazuje extrémně vysokou termoelektrickou výkonnost. V této práci jsme se zabývali vlivem teploty právě na termoelektrické vlastnosti monokrystalického SnS. Za účelem experimentu byla připravena řada monokrystalických vzorků temperovaných při teplotách 300, 400, 500, 600, 700 a 800 °C. K analýze vzorku byla použita měření Hallova koeficientu, Seebeckova koeficientu a měrné elektrické vodivosti. Pro určení fázové čistoty byly použity metody práškové rentgenové difrakční analýzy (PXRD) a energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDX).

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Sulfid cínatý, SnS, teplota, polovodič, termoelektrika,

## **ANNOTATION**

SnS is of interest in photovoltaics and thermoelectricity due to its availability and environmental friendliness, among other reasons. In thermoelectrics, also because it has similar properties to SnSe, which exhibits extremely high thermoelectric performance. In this work, we have investigated the effect of annealing specifically on the thermoelectric properties of single crystal SnS. A series of single crystal samples annealed at the temperature 300, 400, 500, 600, 700 and 800 °C were prepared for the experiment. The measurements of Hall coefficient, Seebeck coefficient and specific electrical conductivity were used to analyze the sample. Powder X-ray diffraction analysis (PXRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to determine the phase purity.

## **KEY WORDS**

Tin(II) Sulfide, SnS, annealing, semiconductor, thermoelectricity

# OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ .....	10
SEZNAM TABULEK .....	12
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	13
ÚVOD.....	13
1. TEORETICKÁ ČÁST .....	14
1.1 Termoelektrický výkon .....	14
1.2 Vlastnosti SnS.....	15
1.3 Krystalická struktura SnS.....	15
1.4 Bodové defekty.....	16
1.4.1 Bodové defekty v SnS .....	16
1.5 Termoelektrické vlastnosti SnS .....	17
1.5.1 P-tyt SnS .....	18
1.5.2 N-tyt SnS .....	19
1.6 Teplota .....	20
1.6.1 Vliv teploty na SnSe.....	20
1.7 SnS ve fotovoltaice .....	21
1.8 Elektrická vodivost .....	22
1.9 Termoelektrické jevy.....	23
1.9.1 Seebeckův jev .....	23
1.9.2 Peltierův jev .....	24
1.9.3 Thomsonův jev.....	25
1.10 Hallův jev .....	25
1.11 Prášková Rentgenová difrakční analýza PXRD .....	28
1.12 Energově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX).....	29
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	30
2.1 Příprava vzorků.....	30

2.2	Prášková rentgenová difrakční analýza (PXRD).....	30
2.3	Seebeckův koeficient .....	31
2.4	Hallův koeficient a elektrická vodivost.....	31
2.5	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX).....	32
3.	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
3.1	Rentgenová difrakce .....	33
3.2	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX).....	39
3.3	Hallův koeficient a koncentrace nositelů náboje.....	40
3.4	Měrná elektrická vodivost.....	43
3.5	Hallova pohyblivost.....	45
3.6	Seebeckův koeficient .....	46
3.7	Analýza přítomnosti dvou typů nositelů .....	49
3.8	Výkonový faktor.....	50
4.	ZÁVĚR .....	52
	REFERENCE A ZDROJE .....	54

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Závislost složek parametru ZT na koncentraci nositelů náboje (překresleno z [6]) .....	14
Obrázek 2. Krystalová struktura SnS podél osy a, b, c (upraveno a převzato z [15]) .....	16
Obrázek 3. Energie potřebné ke vzniku bodových defektů v SnS v závislosti na Fermiho hladině za podmínek (a) bohatých na Sn a chudých na S a (b) chudých na Sn a bohatých na S. .....	17
Obrázek 4. Závislost Hallovy pohyblivosti vybraných dopantů SnS na koncentraci nositelů náboje (převzato z [21]).....	18
Obrázek 5. Závislost Hallovy pohyblivosti vybraných dopantů SnS na koncentraci nositelů náboje (převzato z [21]).....	19
Obrázek 6. Závislost výkonového faktoru (PF) na teplotě temperace (AT) pro vybrané teploty měření. Tečkovaná čára souběžná s osou y naznačuje přechod z fáze $\alpha$ do fáze $\beta$ (převzato z [29]). .....	21
Obrázek 7. (vlevo) Pásový model. (vpravo) Obecná závislost vodiče, polovodiče a izolantu na teplotě (překresleno z ([32])) .....	22
Obrázek 8: Seebeckův jev pro obvod ze dvou různých materiálů (překresleno z [35]) .....	23
Obrázek 9. Seebeckův jev v jednom materiálu (překresleno z [35]) .....	24
Obrázek 10. Peltierův jev .....	25
Obrázek 11. Schéma Hallova efektu. Nositelé náboje (elektrony) se díky Lorentzově síle přemisťují k jedné straně vzorku, čímž se vytváří Hallovo napětí (překresleno z [44]).....	26
Obrázek 12. Závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě (překresleno z [47]).....	28
Obrázek 13. Ilustrace Braggovy rovnice (překresleno z [49]).....	29
Obrázek 14. Schéma sondy měření Seebeckova koeficientu. 1 – měření vzorek. 2 – měděné bloky s vrstvou rhodia. 3 – topná tělesa. 4 – přítlačná pérka.....	31
Obrázek 15. Schéma upevnění kontaktů na vzorek připravený k měření Hallova koeficientu a elektrické vodivosti. Elektrické napětí bylo měřeno mezi kontakty 1 a 2. Hallovo bylo napětí měřeno mezi kontakty 1 nebo 2 a 3. Označené číslem 4 jsou proudové platinové kontakty upevněné ke vzorku pomocí grafitové pasty AquaDAG 5. ....	32
Obrázek 16. Difraktogram vzorku SnS temperovaného při 300 °C .....	33
Obrázek 17. Závislost parametrů na teplotě temperace vzorků SnS.....	34
Obrázek 18. Závislost velikosti krystalitů na teplotě temperace vzorků SnS.....	34
Obrázek 19. Porovnání difraktogramů dvou krajních vzorků .....	35

Obrázek 20. Struktura elementární buňky SnS pro vysokoteplotní a nízkoteplotní fázi [53]..	36
Obrázek 21. Teplotní závislost mřížkových parametrů SnS. Parametr $a$ klesá s teplotou, zatímco $c$ roste, tyto se k sobě přibližují, až při teplotě 887 K se poměr parametrů $a/c$ změní z hodnoty $> 1$ na hodnotu $< 1$ . Mřížkový parametr $b$ kontinuálně roste. Teplota nebyla měřena přesně, ale kalibrována z teploty určené dle von Schneringa a Wiedermeira (převzato z [54]).	37
Obrázek 22. Závislost objemu elementární buňky na teplotě temperace vzorků SnS	38
Obrázek 23. Vzorek temperovaný při teplotě 300 °C vyfocený pomocí SEM při měření EDX	39
Obrázek 24. Vzorek temperovaný při teplotě 800 °C vyfocený pomocí SEM při měření EDX	40
Obrázek 25. Závislost Hallova koeficientu na teplotě měření	41
Obrázek 26. Závislost koncentrace nositelů náboje na teplotě měření	41
Obrázek 27. Závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě temperace SnS pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K	42
Obrázek 28. Závislost koncentrace nositelů náboje na teplotě temperace SnS pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K	42
Obrázek 29. Závislost měrné elektrické vodivosti na teplotě měření	43
Obrázek 30. Závislost měrné elektrické vodivosti na teplotě temperace pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K	44
Obrázek 31. Závislost relativní změny elektrické měrné vodivosti na teplotě temperace pro teplotu měření 300 K	44
Obrázek 32. Závislost přirozeného logaritmu Hallovy pohyblivosti na přirozeném logaritmu teploty měření	45
Obrázek 33. Závislost přirozeného logaritmu Hallovy pohyblivosti na teplotě temperace pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K	46
Obrázek 34. Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě měření	47
Obrázek 35. Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě temperace SnS pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K	47
Obrázek 36. Vypočtené enthalpie vzniku defektů SnS za podmínek bohatých na S a Sn (převzato z [58])	48
Obrázek 37. Závislost RH na poměru koncentrací lehkých (hLH) a těžkých děr (hHH) pro tři poměry pohyblivosti m lehkých a těžkých děr	49

Obrázek 38. Pisarenkův graf – závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci nositelů při teplotě 353 K pro všechny vzorky – tečkované čáry odpovídají fitům jednoduchého parabolického modelu, pokud budeme předpokládat, že se nositelé v dané teplotní oblasti rozptylují převážně na akustických fononech. Efektivní hmotnost volných nositelů náboje při 353 K pro vzorek temperovaný při 400 °C $m_{ef} = 0,47.m_0$ až po $m_{ef} = 0,96.m_0$ pro vzorek temperovaný při 800°C.....	50
Obrázek 39. Závislost výkonového faktoru na teplotě měření .....	51
Obrázek 40. Závislost výkonového faktoru na teplotě temperace pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K.....	51

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Vybrané vlastnosti SnS [10; 11; 12] .....	15
Tabulka 2. Mřížkové parametry a velikost krystalitů určené pomocí PXRD.....	35
Tabulka 3. Porovnání mřížkových parametrů $\alpha$ -SnS a $\beta$ -SnS [15; 53] .....	36
Tabulka 4. Procentuální zastoupení S a Sn ve vzorcích temperovaných při 300 a 800 °C vyhodnocené pomocí EDX.....	39

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

$B$	magnetická indukce
$E_g$	šířka zakázaného pásu
$EDX$ ( $EDS$ )	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
$F$	Lorentzova síla
$I$	elektrický proud
$n$	koncentrace nositelů náboje (elektronů)
$p$	koncentrace nositelů náboje (děr)
$PF$ ( <i>power factor</i> )	výkonový faktor
$PXRD$	Prášková rentgenová difrakční analýza
$q$	elementární náboj
$Q$	teplo
$R_H$	Hallův koeficient
$SPS$ ( <i>Spark Plasma Sintering</i> )	plazmové slinování pomocí výboje
$S_{Sn}$	síra nahrazující cín
$T$	teplota
$T_T$	teplota tání
$U$	napětí
$U_H$	Hallove napětí
$V_{Se}$	vakance po selenu
$V_{Sn}$	vakance po cínu
$V_S$	vakance po síře
$A, S$	Seebeckův koeficient
$\beta$	Peltierův koeficient
$\kappa$	tepelná vodivost
$\lambda$	vlnová délka
$\mu_H$	Hallove pohyblivost
$\rho$	hustota
$\sigma$	měrná elektrická vodivost
$\tau$	Thomsonův koeficient
$\theta$	difrakční úhel

## ÚVOD

Termoelektrické materiály umožňují přímou přeměnu energie (hlavně tepelný gradient na napětí) bez použití pohyblivých částí, bez produkce skleníkových plynů, a s využitím lehkých a tichých zařízení. V menším měřítku se využívají jako termoelektrické generátory k přeměně odpadního tepla na elektrickou energii nebo jako termoelektrické chladiče k chlazení menších zařízení jako jsou procesory výpočetní techniky [1]. Protože nejsou však v současné době dostatečně výkonné, své hlavní využití nalézají tam, kde neexistují žádné alternativy nebo tam, kde jsou tradiční metody finančně náročné. Proto je důležité hledat stále nové, výkonnější, termoelektrické materiály. V případě nalezení takového materiálu bychom byly schopni efektivně přeměňovat odpadní teplo průmyslových výroby zpět na elektrické napětí, což by značně zvýšilo energetickou účinnost průmyslových procesů [2].

V roce 2014 došlo k průlomovému objevu extrémně vysokého termoelektrického výkonu u monokrystalického SnSe. Ten má SnSe díky své nízké tepelné vodivosti a vysokému Seebeckovu koeficientu. Tento překvapivý objev vzbudil zájem o další zkoumání SnSe a materiálům jemu podobným [3].

Tato práce je věnována studiu vlivu teploty na termoelektrické vlastnosti monokrystalického SnS. A to proto, že krystalická struktura SnS připomíná strukturu zmíněného SnSe. Se zvyšující se teplotou teploty stoupá i termoelektrická účinnost SnSe. Podobné vlastnosti SnS jako u SnSe naznačují i vyšší elektrický výkon se zvyšující teplotou teploty [4].

Za účelem experimentu bylo připraveno šest vzorků temperovaných při konkrétních teplotách (300 až 800 °C). U těchto vzorků byla změřena měrná elektrická vodivost, Hallův koeficient, Seebeckův koeficient, prášková rentgenová difrakční analýza. Díky Hallovu koeficientu se nám podařilo určit, že hlavními nositeli náboje jsou díry a vypočítat koncentraci nositelů náboje spolu s Hallovou pohyblivostí. Z elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu jsme vyhodnotili výkonový faktor (PF). PXRD nám pomohla určit mřížkové parametry měřených vzorků s objemem elementární buňky. Čistota těchto vzorků byla překontrolována práškovou rentgenovou difrakční analýzou (PXR) a energiově disperzní rentgenovou spektroskopií (EDX).

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Termoelektrický výkon

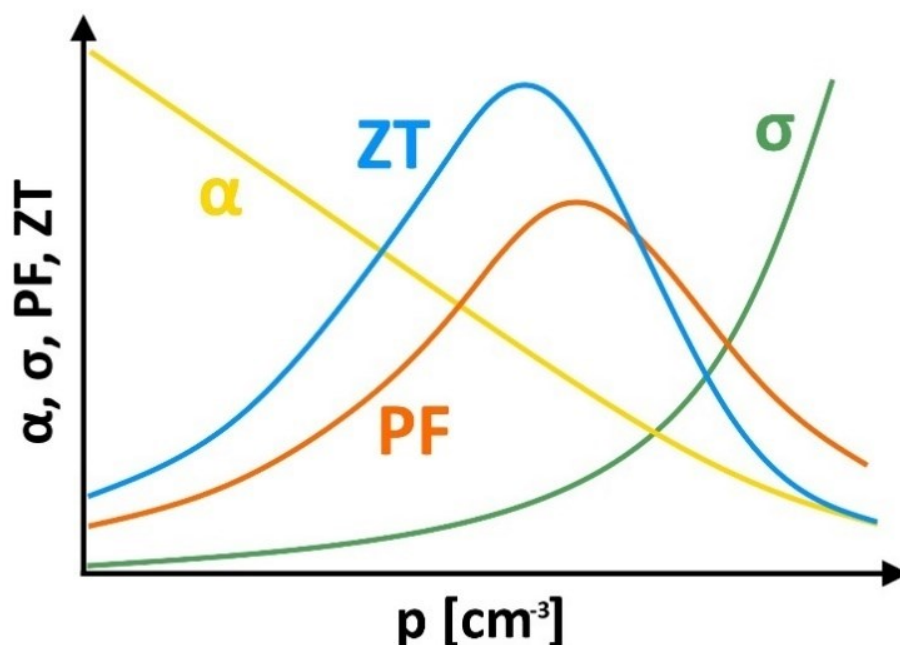
Výkon termoelektrických materiálů se vyjadřuje veličinou zvanou ZT parametr, která je vyjádřena jako

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (1.1)$$

kde  $\alpha$  je Seebeckův koeficient,  $\sigma$  je měrná elektrická vodivost a  $\kappa$  je tepelná vodivost měřeného materiálu. Abychom dosáhli co největšího termoelektrického výkonu, musí materiál vykazovat co největší hodnotu Seebeckova koeficientu a elektrické vodivosti. Zároveň však také co nejnižší tepelnou vodivost. Pro první odhad termoelektrických vlastností se obvykle používá část výpočtu ZT parametru, kdy se využívá pouze čítenel této rovnice, nazývaný výkonový faktor (Power Factor PF) [5]

$$PF = \alpha^2 \sigma \quad (1.2)$$

V této práci jsme se věnovali pozorování vlivu teploty právě na výkonový faktor zkoumaného SnS.



Obrázek 1. Závislost složek parametru ZT na koncentraci nositelů náboje (překresleno z [6])

## 1.2 Vlastnosti SnS

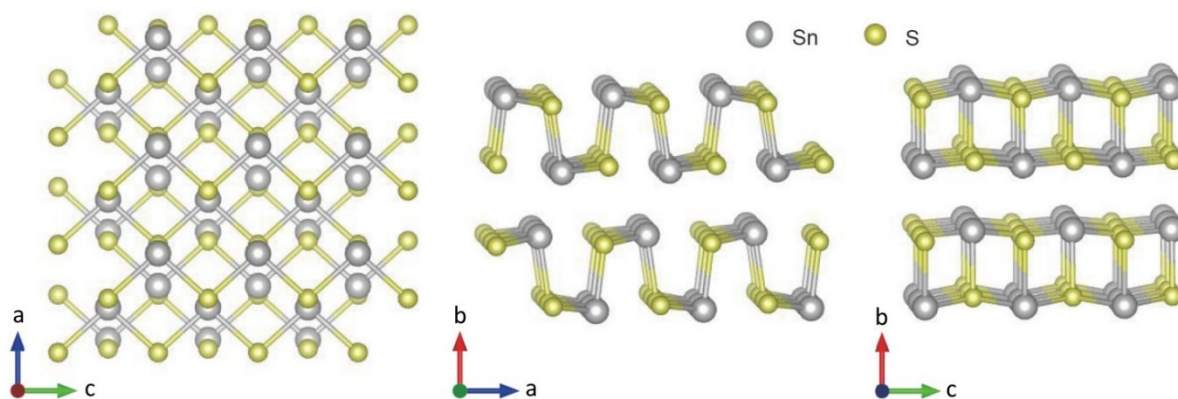
Sulfid cínatý je za laboratorních podmínek buď černý amorfni prášek nebo tmavě šedá krystalická látka. V přírodě se ojediněle vyskytuje jako minerál herzenbergit. SnS je nerozpustný ve vodě a v hydroxidech alkalických kovů, a naopak rozpustný v koncentrované kyselině chlorovodíkové a zahřáté koncentrované kyselině sírové [7; 8]. Díky své environmentální nezávadnosti je vhodným kandidátem pro polovodičový průmysl, přesněji pro fotovoltaiku a termoelektrické aplikace. Mimo jiné se také vzácně používá jako katalyzátor polymeračních reakcí [9].

Tabulka 1. Vybrané vlastnosti SnS [10; 11; 12]

$T_T$ [°C]	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	$\kappa_{873}$ [W·m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$E_g$ [eV]
882	5,08	0,65	1,11

## 1.3 Krystalická struktura SnS

Nejčastější krystalickou strukturou SnS je orthorombická soustava s prostorovou grupou *pnma*. V této struktuře se kation  $\text{Sn}^{2+}$  koordinuje se třemi anionty  $\text{S}^{2-}$ , přičemž zbývající elektrony zaujímají volnou pozici v tetraedrické geometrii jako osamělý pár elektronů [13]. Vazba Sn-S v rovině *c-a* ( $2,69 \cdot 10^{-10}$  m) je delší než vazba podél osy *b* ( $2,612 \cdot 10^{-10}$  m), což naznačuje silnou vazbu uvnitř vrstvy podél osy *b*. Samotné vrstvy naskládané podél osy *b* jsou pak mezi sebou propojeny Van der Waalsovými silami [14]. Takto vrstevnatá struktura vykazuje jistou anizotropii vlastností sloučeniny SnS s mřížkovými parametry  $a = 4,33 \cdot 10^{-10}$  m,  $b = 11,19 \cdot 10^{-10}$  m a  $c = 3,98 \cdot 10^{-10}$  m. Uspořádání atomů v krystalové struktuře SnS podél tří krystalografických os je znázorněno na obrázku 2. Jeden atom v SnS může být vázán se sedmi okolními atomy S za vzniku vysoce deformovaného koordinačního polyedru  $\text{SnS}_7$ , kde pět vazeb vzniká uvnitř dvouatomové vrstvy a dvě delší vazby vznikají mimo vrstvu. Kvůli delším vazbám Sn-S je meziatomová vazba slabá a snadno se štěpí ve směru mezi vrstvami (osa *b*). Z pohledu osy *b* (rovina *c-a*, obrázek 2 vlevo) je tedy vrstevnatá struktura příznivá pro migraci nosičů, a tedy i pro vyšší mobilitu nosičů náboje v SnS podél směru roviny. Na obrázku je vidět, že vrstvy jsou tvořeny atomy Sn a S, které jsou rozloženy nahoru a dolů podél směru osy *b*. Kromě toho jsou podél osy *c* nebo *a* atomy uspořádány tak, že tvoří periodické pružinové struktury nebo klikaté řetězce typu Sn-S. Je třeba poznamenat, že slabší vazba podél osy *a* vede k nižší tepelné vodivosti než podél osy *c*. Tepelná vodivost podél osy *a* bude jistě mnohem nižší v důsledku delší a slabší vazby mezi vrstvami, což výrazně ztíží tepelný transport [15].



Obrázek 2. Krystalová struktura SnS podél osy a, b, c (upraveno a převzato z [15])

## 1.4 Bodové defekty

Nejjednodušší lokalizovanou poruchou v krystalické mřížce je chyba na místě jediného atomu. Taková vada se nazývá bodový defekt. V čisté krystalové mřížce může docházet ke vzniku dvou typům takovéto poruchy. Jeden z nich je vakance, kdy atom chybí na místě, kde se normálně vyskytuje. V druhém případě dochází k zabudování atomu na místo, které není žádným atomem za normálních podmínek obsazené. Takováto porucha se nazývá intersticiál.

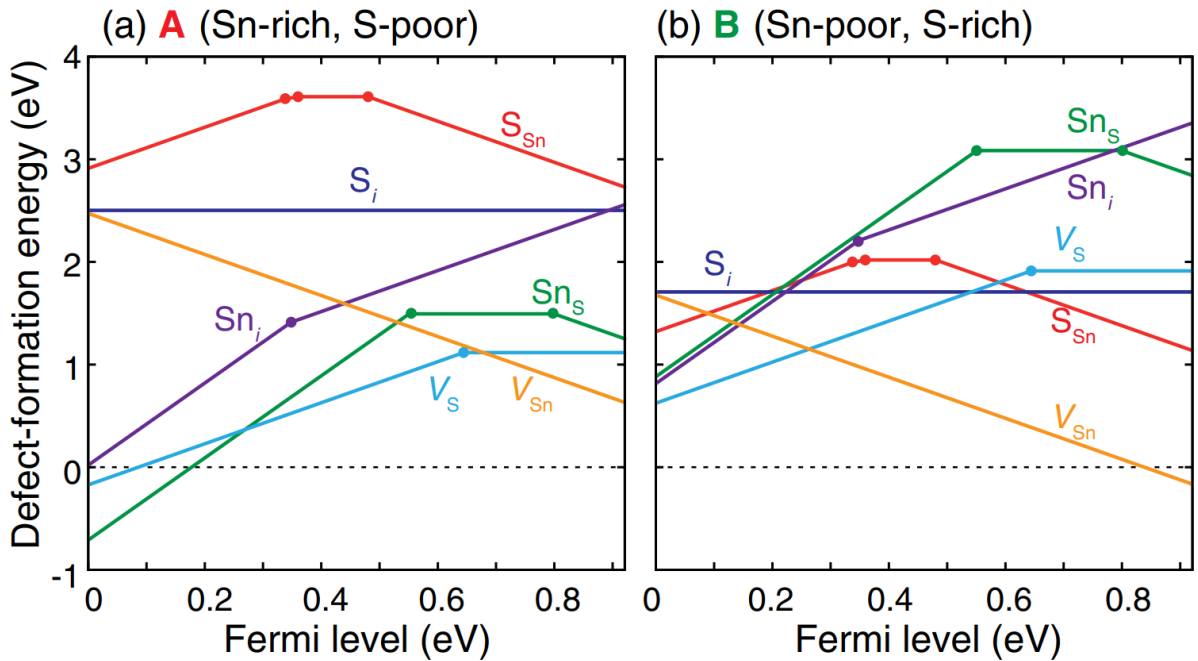
Tyto bodové defekty, které vznikají při růstu samotného krystalu, obzvláště pokud je krystalizace rychlá, se nazývají nativní defekty. Pokud je již vzniklý krystal ozařován vysokoenergetickým zářením bavíme se o indukovaných defektech. Při dlouhodobém zahřívání čistého krystalu při mírné teplotě (temperování), se postupem času mění počet nativních defektů. Systém se přiblíží stavu termodynamické rovnováhy. Ovšem bez ohledu na to, jak dlouho je vzorek temperován v něm vždy nějaké bodové defekty zůstanou.

Bodové defekty ovlivňují řadu vlastností látek, například koncentraci nositelů náboje v materiálu. Zvýšením obsahu defektů ve struktuře dojde ke zvýšení této koncentrace a tím ovlivníme například i elektrickou vodivost, což ovlivňuje výkonový faktor (PF) materiálu a tím i celkovou termoelektrickou účinnost. Defekty ve struktuře také rozptylují fonony, což vede ke snížení teplených ztrát, čímž se opět zvyšuje efektivita termoelektrického materiálu [16].

### 1.4.1 Bodové defekty v SnS

V případě SnS jsou nejčastějšími bodovými poruchami vakance po cínu ( $V_{Sn}$ ) a vakance po síře ( $V_S$ ). Intersticiály cínu a síry mají vyšší energie, jsou tedy méně stabilní. Přestože substituční defekty, kdy síra nahrazuje cín ( $S_{Sn}$ ) mají ve většině případů také vyšší energii, v opačném případě tomu tak být nemusí. V prostředí bohatém na cín mohou být substituční

defekty, kdy cín nahrazuje síru, stabilní, a dokonce být hlavními defekty ve struktuře. SnS za většiny podmínek využívá jako hlavní nositele nábojů díry. Ovšem za podmínek, kdy dojde k posunu stechiometrie SnS od poměru 1:1 ve prospěch cínu, je možné dosáhnout i n-typu SnS, kdy jsou hlavními nositeli nábojů elektrony. Nedopovaný SnS přirozeně vykazuje vodivost typu p [17].



Obrázek 3. Energie potřebné ke vzniku bodových defektů v SnS v závislosti na Fermiho hladině za podmínek (a) bohatých na Sn a chudých na S a (b) chudých na Sn a bohatých na S.

### 1.5 Termoelektrické vlastnosti SnS

Kvůli svému vysokému elektrickému odporu a nízké hodnotě ZT parametru (0,16 při teplotě 873 K) se z termoelektrického hlediska SnS nevěnovala příliš velká pozornost. V roce 2014 došlo k objevu extrémně vysokého ZT parametru u SnSe, a to 2,62 při teplotě 923 K (ve vysokoteplotní fázi *cmcm*) podél os *b* a *c*. K těmto vynikajícím výsledkům dochází díky kombinaci vysoké pohyblivosti nositelů náboje, velkého Seebeckova koeficientu a nízké tepelné vodivosti způsobené vysokou anharmoničností chemické vazby. Díky tomuto průlomovému objevu stoupl zájem o termoelektrické vlastnosti nejen SnSe ale i podobných systémů např. SnS. SnS má obdobnou strukturu i vlastnosti jako SnSe. Jedná se tak o dostupnější a méně toxickou variantu, která slibuje dosažení podobných výsledků [3; 18; 19].

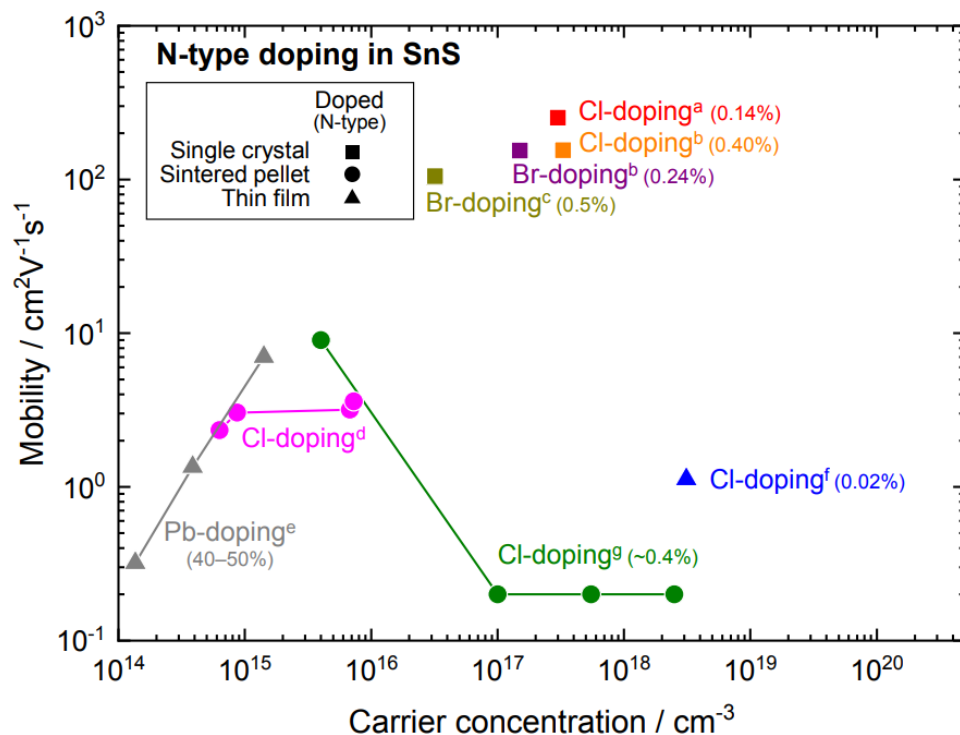


Přestože má thalium velmi nízkou rozpustnost v polykrystalickém SnS, bylo při dopování tímto prvkem bylo zjištěno zvýšení ZT parametru, a to na hodnotu 0,2. Této hodnoty bylo dosaženo u vzorku s koncentrací 0,25 at. % Tl se stechiometrií  $\text{Sn}_{1-x}\text{Tl}_x\text{S}$ . U méně dopovaných vzorků se hodnota tepelné vodivosti i hodnota pohyblivosti děr mírně zvýšila, což vedlo ke zvýšení termoelektrického výkonu [24].

Atom draslíku jako takový je pro dopaci SnS příliš velký. Větší poloměr atomu K než Sn způsobuje menší zvyšování koncentrace nositelů náboje, což je nejspíš způsobeno nižší rozpustností K v SnS. Při dopování SnSe ( $\text{K}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ) draslíkem bylo však pozorováno, že vyšší reaktivita draslíku než cínu, vede při metodě SPS – Spark Plasma Sintering (plazmové slinování pomocí výboje) k tvorbě sraženin bohatých na draslík, které snižují tepelnou vodivost materiálu, což přispívá k zvýšení ZT parametru [21; 25].

### 1.5.2 N-tyt SnS

K dosažení n-tytové vodivosti SnS bylo vynaloženo mnoho úsilí, protože nedopovaný SnS má tendenci se přiklánět spíše k p-tytové vodivosti. Jako hlavní dopanty do n-tytové vodivosti se používají převážně halogeny jako je Cl nebo Br [21].



Obrázek 5. Závislost Hallovy pohyblivosti vybraných dopantů SnS na koncentraci nositelů náboje (převzato z [21])

Dopací polykrystalického SnS chlorem o stechiometrii  $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$  bylo dosaženo ZT parametru o hodnotě 0,17. Chloridové ionty zvyšují při pokojové teplotě koncentraci elektronů o jeden řád z  $6,31 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  na  $7,27 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Maximální elektrická vodivost  $408 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  a relativně vysoký Seebeckův koeficient  $-553 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  byly naměřeny při teplotě 823 K [26].

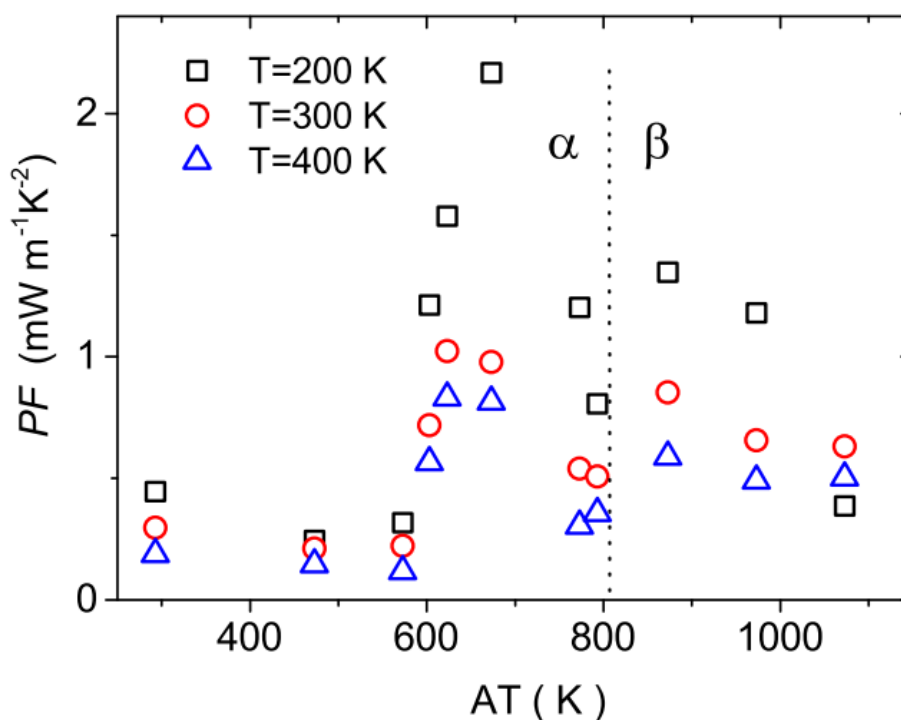
Při dopování polykrystalického SnS bromem ( $\text{SnS}_{1-x}\text{Br}_x$ ) připraveného metodou SPS (Spark Plasma Sintering) byl experimentálně ověřen ZT parametr 0,17 při teplotě 823 K. Vyšší hodnoty ZT parametru (až 0,7 při teplotě 573 K) mohou být dosaženy, pokud dojde k optimalizaci koncentrace nositelů náboje na hodnotu  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [27].

## 1.6 Temperace

Temperace je důležitý proces, jejímž účelem je zvýšit termoelektrickou výkonnost materiálu. Její princip spočívá v zahřívání materiálu na vyšší teplotu a jeho následným pomalým chlazením na teplotu pokojovou. Takovýmto zpracováním se mění fyzikální a někdy i chemické vlastnosti. Dochází k migraci atomů v krystalické mřížce, což vede ke snížení počtu dislokací, které zásadně ovlivňují elektrickou vodivost. V případě dopovaného materiálu dochází také k aktivaci těchto dopantů, k jejich rozprostření v objemu, a tedy i k optimalizaci koncentrace nositelů náboje [28].

### 1.6.1 Vliv temperace na SnSe

Při zkoumání vlivu temperace na vznik intrinzických vakancí bylo objeveno, že se ve struktuře monokrystalického SnSe vyskytují dva typy těchto vakancí. Zatímco Sn vakance ( $V_{\text{Sn}}$ ) převládají při nižších teplotách temperace, Se vakance ( $V_{\text{Se}}$ ) a klastry vakancí se vyskytují spíše při vyšších teplotách temperace. Tento fakt byl potvrzen i teoretickými výpočty. Zajímavostí je, že klastry nezanikají ani při přechodu z  $\alpha$ -fáze do  $\beta$ -fáze (při teplotě cca 800 K), a dokonce se i se stoupající teplotou zvětšují. Tato zvyšující se koncentrace vakancí a klastrů vakancí výrazně ovlivňuje i termoelektrický výkon SnSe jak je uvedeno na obrázku 6 [29].



Obrázek 6. Závislost výkonového faktoru (PF) na teplotě temperace (AT) pro vybrané teploty měření. Tečkovaná čára souběžná s osou y naznačuje přechod z fáze  $\alpha$  do fáze  $\beta$  (převzato z [29]).

### 1.7 SnS ve fotovoltaice

SnS patří mezi významné kandidáty absorpčních materiálů solárních článků. Zejména díky své snadné dostupnosti, zdravotní nezávadnosti a vhodným fyzikálním vlastnostem jako jsou vysoký absorpční koeficient, přímý pás zakázaných energií, p-typová vodivost a dobrá stabilita. Správně optimalizovaný SnS by tak mohl v budoucnu nahradit současně používané materiály jako jsou  $\text{CuInGaSe}_2$  a  $\text{CdTe}$ , které se skládají z toxických a poměrně vzácných prvků. Hrubou aproximací podle kritérií Shockley-Queisser bylo objeveno, že je teoreticky možné dosáhnout maximální účinnosti až 33 %. Ovšem i přes úsilí vynaložené v posledních letech nebyl zatím objeven materiál, který by dosáhl konkurenceschopné účinnosti. Nejvýkonnější solární články ze SnS byly vyvinuty v roce 2014 a to s účinností 4,36 % ( $\text{CuInGaSe}_2$  dosahuje 23,3 %, zatímco  $\text{CdTe}$  22,1 %), což ani zdaleka nedosahuje současných požadavků [30; 31].

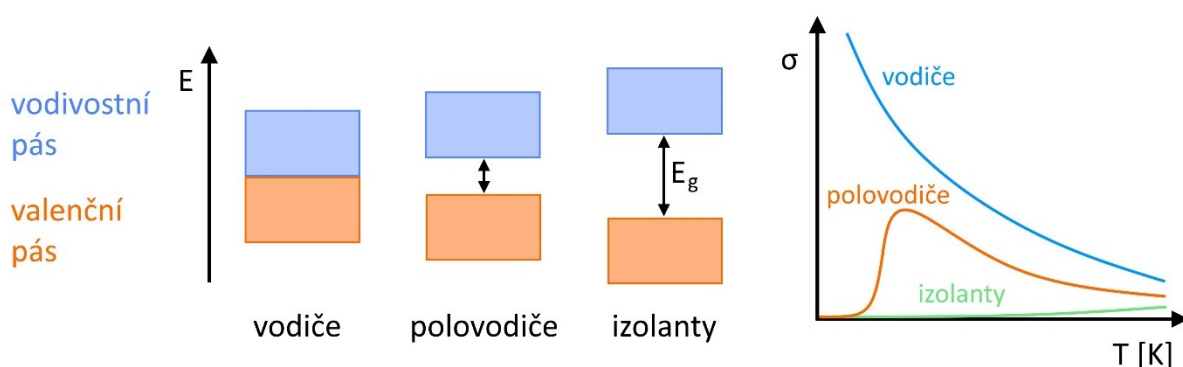
## 1.8 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost je schopnost materiálu vést elektrický proud v závislosti na napětí. Materiály lze rozdělit, podle toho, kolik energie potřebují dodat, aby mohly vést elektrický proud na vodiče (kovy), polovodiče (polokovy) a nevodiče (izolátory). Toto rozdělení vychází z tzv. pásové teorie, která říká, že při větším množství atomů ve struktuře začíná být počet vazebných a protivazebných molekulových orbitalů tak velký, až se začnou shlukovat ve dva velké celky – valenční pás a vodivostní pás. Valenční pás je zaplněn vazebnými elektrony, zatímco vodivostní pás je prázdný. Mezi těmito pásy se vyskytuje energetická bariéra neboli pás zakázaných energií, kterou musí nositel náboje překonat, aby mohl materiál vést elektrický proud. Vztahy mezi těmito pásy ovlivňují konečné vlastnosti materiálu.

Pokud se vodivostní pás s valenčním překrývají, nazýváme materiál vodičem. Nositelé náboje potřebují pouze zanedbatelné množství pro přeskocení z jednoho pásu do druhého. Takový materiál je tedy schopný velmi snadno vést elektrický proud.

Izolanty mají pás zakázaných energií poměrně široký (více než 5 eV). Čím širší je, tím víc energie je nutné dodat, aby mohly elektrony přeskocit z valenčního do vodivostního pásu a materiál tak začal vést elektrický proud. Platí tedy, že čím širší pás zakázaných energií, tím je materiál lepším izolantem.

Polovodiče jsou podobné izolantům, mají ovšem užší pás zakázaných energií (3 až 5 eV – hranice mezi polovodiči a izolanty není přesně dána). Na vybuzení elektronů tedy potřebují dodat zdaleka menší množství energie, než je tomu u izolantů [32].



Obrázek 7. (vlevo) Pásový model. (vpravo) Obecná závislost vodiče, polovodiče a izolantu na teplotě (překresleno z ([32]))

## 1.9 Termoelektrické jevy

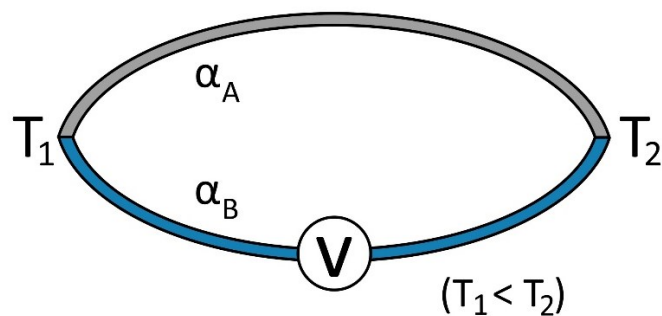
Termoelektrické jevy jsou výsledkem vzájemného působení elektrického proudu a tepelného toku ve dvou různých materiálech. Takové interakce nám dovolují přímou přeměnu tepla na elektřinu (Seebeckův jev), případně chlazení (nebo zahřívání) pomocí elektrického proudu (Peltierův jev) [33].

### 1.9.1 Seebeckův jev

Jako první byl objeven Seebeckův jev, a to roku 1821 německým fyzikem Thomasem Johanem Seebeckem. Popisuje nám, že je možné pomocí teplotního gradientu mezi dvěma spoji dvou materiálů, které jsou schopné vést elektrický proud, vytvořit elektrické napětí. Takovou závislost je možné vyjádřit vztahem

$$\alpha_{AB} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (1.3)$$

kde  $\alpha_{AB}$  je relativní Seebeckův koeficient mezi dvěma spoji,  $\Delta T$  a  $\Delta U$  jsou teplotní rozdíl a napěťový rozdíl mezi oběma spoji [34].



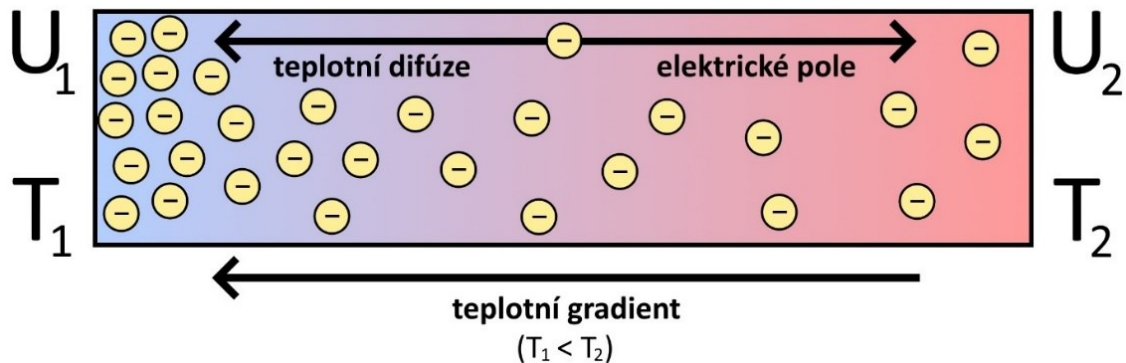
Obrázek 8: Seebeckův jev pro obvod ze dvou různých materiálů (překresleno z [35])

Seebeckův koeficient je také možné měřit pouze ve vzorku skládajícího se pouze z jedné látky. Protože jsme v naší práci měřili Seebeckův koeficient tímto způsobem, popíšeme si tuto situaci podrobněji (viz Obrázek 9). Pro přehlednost si představme, že jsou nositeli náboje v měřeném vzorku elektrony. Při vložení teplotního gradientu na vzorek se začnou elektrony z teplejší části přemisťovat do části chladnější. Zahřáté elektrony jsou totiž pohyblivější a jsou tedy poháněny silou s názvem teplotní difúze do části chladnější. Naopak elektrony z chladnější části nejsou dostatečně rychlé na to, aby vyrovnaly koncentraci nositelů náboje na obou stranách. Proto vzniká mezi chladnou a teplou částí elektrické napětí. Protože mají ale elektrony tendenci být v materiálu rovnoměrně rozmístěny, aby měly co nejmenší energii, navzájem

se odpuzují silou elektrického pole. Tato síla tedy působí v opačném směru než síla teplotní difúze. Takový případ je vyjádřen následujícím vztahem

$$\alpha = -\frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (1.4)$$

kde  $\alpha$  je absolutní Seebeckův koeficient měřeného materiálu,  $\Delta T$  a  $\Delta U$  je teplotní a napětový rozdíl mezi prvním a druhým koncem vzorku [36].



Obrázek 9. Seebeckův jev v jednom materiálu (překresleno z [35])

Mezi nejčastější a nejvýznamnější aplikace Seebeckova jevu v praxi patří termočláanky, které jsou využívány zejména jako měřiče tepla [37].

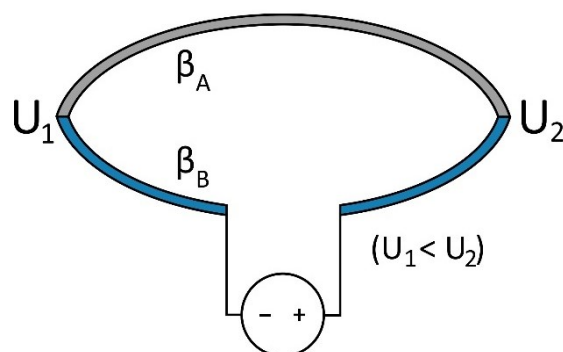
### 1.9.2 Peltierův jev

O více než 10 let později, roku 1834, zjistil Jean Charles Athanas Peltier, že pokud spojíme dva elektricky vodivé materiály ve dvou bodech a necháme skrz ně protékat proud, jeden konec se ohřeje a druhý ochladí. Tento jev byl pojmenován Peltierův [33; 38]. Na první pohled se zdá, že se jedná o opak Seebeckova jevu, ovšem princip je odlišný. Ke vzniku teplotního gradientu dochází, protože elektron přestupující na spoji z jednoho materiálu do druhého, mění svoji energetickou hladinu. Pokud přechází z nižší na vyšší, potřebuje dodat energii. Tu si obstará ve formě tepla – spoj se začne ochlazovat. Naopak pokud klesá z vyšší hladiny na nižší, energii odevzdává, a to opět ve formě tepla – druhý spoj se zahřívá [39]. Množství spotřebovaného nebo odevzdaného tepla je vyjádřeno vztahem

$$Q = \beta_{AB} \times I \quad (1.5)$$

kde  $Q$  je spotřebované nebo odevzdané teplo,  $\beta_{AB}$  je Peltierův koeficient mezi jedním a druhým materiálem, a  $I$  je proud.

Aplikace Peltierova jevu jsou velmi rozsáhlé. Mezi nejznámější využití patří obzvláště chlazení elektronických komponent (např. v počítači) a kompaktní chladničky [40].



Obrázek 10. Peltierův jev

### 1.9.3 Thomsonův jev

Thomsonův jev byl objeven Williamem Thomsonem (lordem Kelvinem) v roce 1851 [33]. K Thomsonovu jevu dochází, pokud je pohlcováno nebo vyzařováno teplo z jednoho materiálu skrz který protéká elektrický proud [41]. Spotřebované nebo vyzářené teplo lze vypočítat vztahem

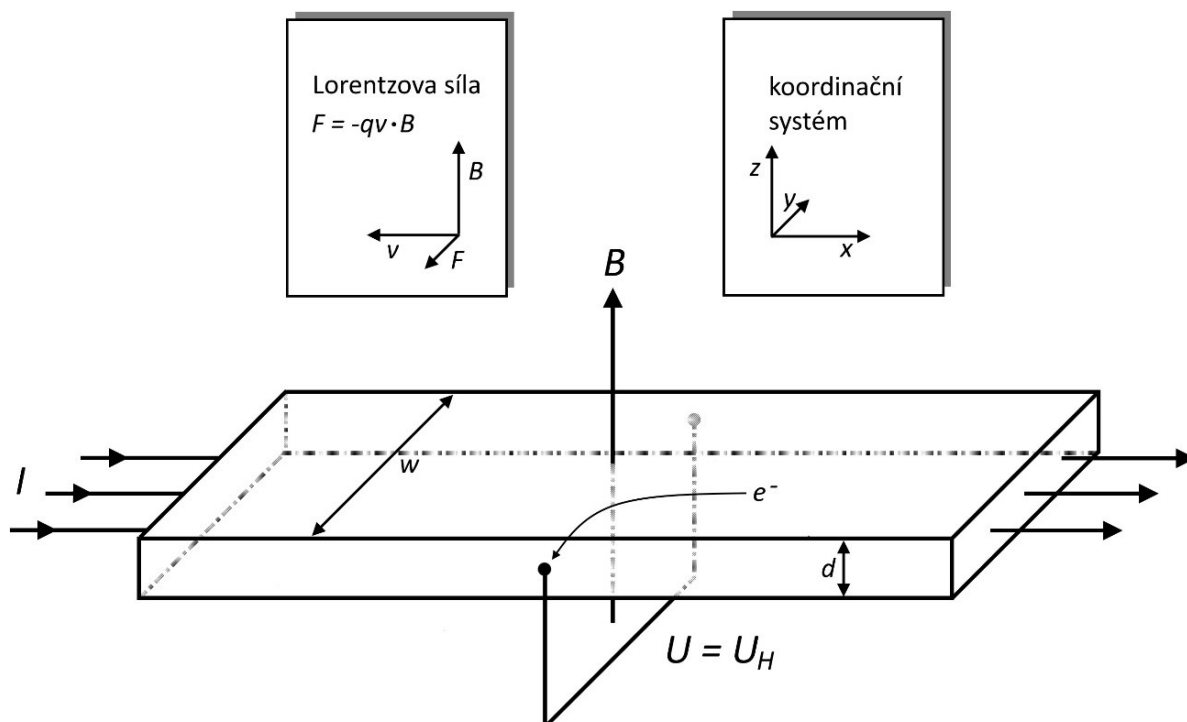
$$Q = \tau \times I \times T \quad (1.6)$$

kde  $Q$  je pohlcené nebo vyzářené teplo,  $\tau$  je Thomsonův koeficient,  $I$  je proud a  $T$  je absolutní teplota [42].

### 1.10 Hallův jev

Hallův jev byl objeven roku 1879, studentem doktorského programu na univerzitě Johna Hopkinse, Edwinem Herbertem Hallem. Ten předpokládal, že magnetické pole působící na elektrický vodič, kterým protéká proud, vyvolá ve vodiči stav napětí, při kterém se bude elektrina (v té době ještě nebyl objeven elektron) přemisťovat na jednu stranu vodiče. Samozřejmě předpokládal správně [43].

Pro přehlednost si představme, že máme vzorek pouze s jedním typem nositele náboje, například takový materiál, ve kterém jsou nositeli náboje pouze záporně nabitě elektrony (v našem případě, kdy máme polovodič typu p a dominantními nositeli náboje jsou kladně nabitě díry, je princip Hallova jevu stejný, liší se pouze ve směru pohybu nositelů náboje – díry cestují materiálem opačně). Princip Hallova jevu je znázorněn na následujícím obrázku (Obrázek 11).



Obrázek 11. Schéma Hallova efektu. Nositelé náboje (elektrony) se díky Lorentzově síle přemisťují k jedné straně vzorku, čímž se vytváří Hallovo napětí (překresleno z [44])

Hallův jev je založen na působení Lorentzovy síly, která se skládá ze dvou menších sil na sebe kolmých – elektrické a magnetické. Pokud se nositel náboje (elektron) pohybuje materiálem podél elektrického proudu (osa x) a zároveň kolmo na pole magnetické (osa z), působí na něj síla, kterou můžeme vyjádřit jako

$$F = -qv \times B \quad (1.7)$$

kde  $q$  je elementární náboj  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  C,  $v$  je driftová rychlost náboje a  $B$  je magnetická indukce. Tato síla vychyluje elektrony ze své původní dráhy směrem ke straně vzorku, kde se začnou shromažďovat, což vytvoří mezi oběma konci napětí. Tomu se říká Hallovo napětí a lze jej vyjádřit vztahem

$$U_H = \frac{IB}{qnd} \quad (1.8)$$

kde  $n$  je koncentrace nositelů náboje (elektronů) a  $d$  je tloušťka vzorku [44]. Každý materiál je ovšem jiný a při stejných podmínkách generuje i jiné Hallovo napětí. Lze tedy předpokládat jistotu materiálovou konstantu, která bude vyjadřovat, jak velké Hallovo napětí se generuje v materiálu při určitých podmínkách. Tato konstanta se označuje jako Hallův koeficient a je možné ji vyjádřit jako

$$R_H = \frac{U_H d}{IB} \quad (1.9)$$

Kombinací dvou předchozích vztahů můžeme získat zjednodušenou závislost Hallova koeficientu na koncentraci nositelů náboje – elektronů (pro díry by ve vztahu nebylo znaménko mínus)

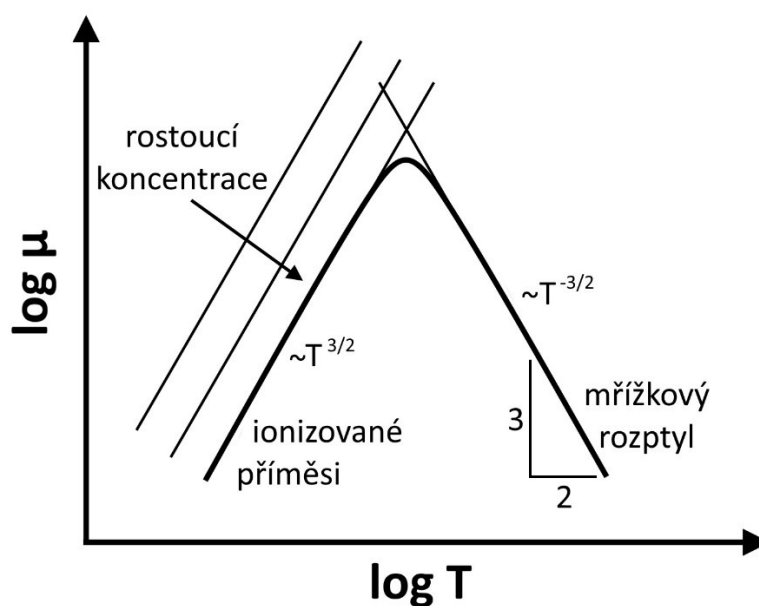
$$R_H = -\frac{1}{qn} \quad (1.10)$$

V neposlední řadě je důležité zmínit veličinu, která popisuje, jak snadno se nositel náboje pohybuje materiálem vlivem elektrického pole. Hallova pohyblivost je definována jako součin absolutní hodnoty Hallova koeficientu s měrnou elektrickou vodivostí [45]

$$\mu_H = |R_H| \cdot \sigma \quad (1.11)$$

Hallův jev se v praxi používá nejčastěji k přesnému měření magnetického pole od vědeckého výzkumu až k průmyslu. V menším měřítku také k snímání elektrického proudu bez přímého kontaktu. A v neposlední řadě v zařízeních pro ukládání dat, či v automobilovém průmyslu [46].

Závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě nám pak dává informaci o dominantním mechanismu rozptylu nositelů náboje v materiálu. Při nižších teplotách pro vysoce dotované polovodiče převládá rozptyl na ionizovaných příměsích. Tento rozptyl odpovídá úměrnosti  $\mu \propto T^{3/2}$ . Se zvyšující se teplotou tento typ rozptylu začne překrývat rozptyl na fononech. Při vyšších teplotách pro dominantní rozptyl na akustický fononech bude závislost pohyblivosti klesat podle úměrnosti  $\mu \propto T^{-3/2}$ . To nám naznačuje, že k rozptylu nositelů náboje bude docházet převážně na kmitech mřížky [47].



Obrázek 12. Závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě (překresleno z [47])

## 1.11 Prášková Rentgenová difrakční analýza PXRD

Prášková rentgenová difrakční analýza PXRD (Powder X-Ray Diffraction), je široce používaná metoda určená k pozorování atomární struktury materiálů. Byla objevena roku 1912 Maxem von Lauem, a v roce 1913 W.L. Braggem a W.H. Braggem [48].

Metoda PXRD je založena na principu Braggovy rovnice, která popisuje, jakým způsobem se rentgenové záření difraktuje v mřížce materiálu. Tato analýza předpokládá, že se rentgenové záření chová obdobně jako viditelné záření odražené od povrchu zrcadla. Rentgenové záření však proniká hlouběji než viditelné, a tak se odráží spíše od elektronů v objemu materiálu. Jak je patrné z obrázku (Obrázek 13), než dojde k odrazu, urazí jedna vlna větší vzdálenost (vlna  $P$  do bodu  $N$ ) než druhá, což vede k jejich interferenci. O tom, zda bude konstruktivní nebo destruktivní rozhoduje tzv. řád difrakce. Konstruktivní interference nastává pouze v případě, když nabývá řád difrakce celočíselných hodnot

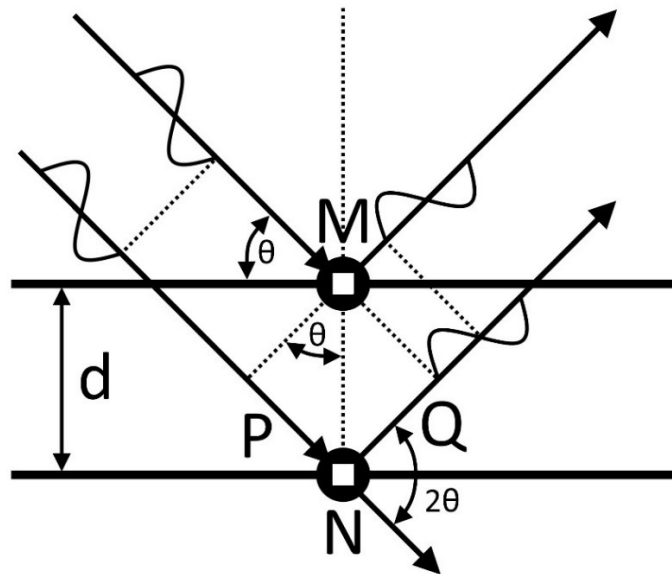
$$\Delta = n\lambda \quad (1.12)$$

kde  $n$  je řád difrakce,  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření a  $\Delta$  je  $PN+NQ$ . Jakékoliv jiné hodnoty vedou k interferenci destruktivní. Z obrázku (Obrázek 13) je také jasně patrné, že

$$\Delta = 2d \sin \theta \quad (1.13)$$

kde  $\theta$  je difrakční úhel (úhel dopadu rentgenového záření) a  $d$  je mezivrstevná vzdálenost. Kombinací dvou předchozích rovnic získáme Braggovu rovnici [49]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.14)$$



Obrázek 13. Ilustrace Braggovy rovnice (překresleno z [49])

## 1.12 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)

V roce 1968 byla poprvé experimentálně ověřena myšlenka použít detektor rentgenového záření v kombinaci s elektronovou sondou. Ačkoli bylo toto zařízení sotva schopno rozlišit jednotlivé prvky měřeného vzorku, tento experiment prokázal, že se jedná o cestu správným směrem. Postupem času se výrazně zlepšilo rozlišení detektoru z 500 eV na méně než 130 eV. Tato technika se tedy tak stala vhodnější pro požadavky mikroanalýzy.

EDX (někdy psaná i zkratkou EDS) je nedestruktivní metoda, která se, podobně jako XRF, zabývá detekcí charakteristického záření. Hlavním rozdílem mezi XRF a EDX je mimo jiné způsob vyvolání tohoto záření. Zatímco XRF využívá rentgenové záření, EDX používá fokusovaný elektronový paprsek. Tento paprsek je vyzařován skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM), což se může na první pohled zdát zavádějící. Svým principem ovšem úzce souvisí s elektronovou sondou. Lze ji tedy použít nejen k pozorování vytvořených elektronových snímků vloženého vzorku, ale také k mapování prvků, případně i k bodové analýze [50; 51].

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Příprava vzorků

Pro měření bylo připraveno šest vzorků SnS (sulfidu cínatého). K reakci byla použita síra ve formě šupinek a cín ve formě válečků (obě látky o čistotě 5N). Obě látky byly naváženy ve stechiometrickém poměru na analytických vahách s přesností 0,0003 g tak, aby byla celková hmotnost výsledného vzorku 15 g. Navažováno bylo do křemenné ampule, předem přečištěné kyselinou dusičnou, opláchnuté demineralizovanou vodou, osušené a žíhané v plameni. Ampule se vzorkem byla evakuována a zatavena. Z takto připravené navážky byla provedena syntéza SnS



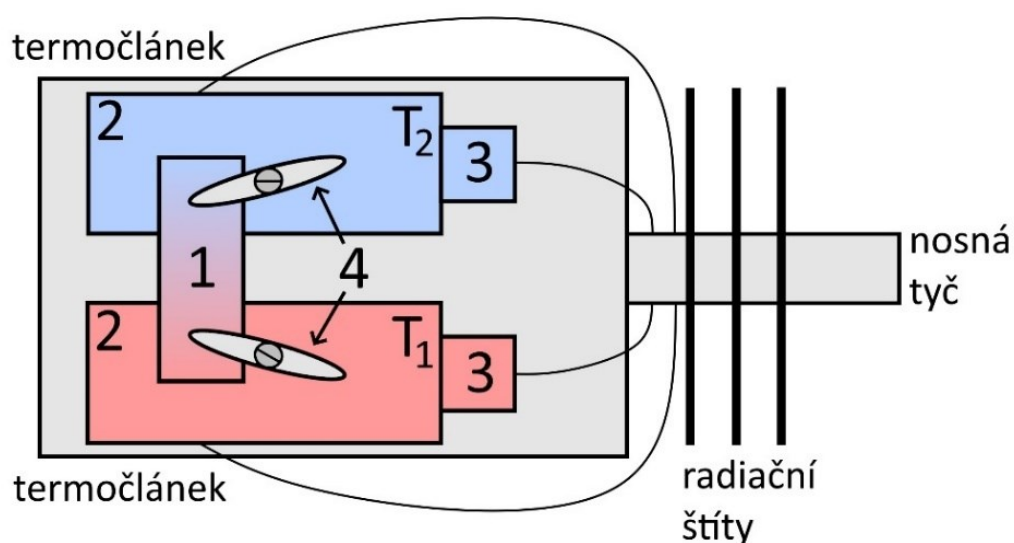
Horizontální pec se všemi vzorky byla zahřívána rychlostí 1,7 °C/min na teplotu 970 °C, aby se vznikající SnS také roztavil. Na této teplotě byla udržována po dobu 6 hodin. Poté následovalo chlazení rychlostí 0,1 °C/min na teplotu temperace prvního vzorku, tedy 800 °C. Při této teplotě byl vzorek udržován po dobu 1 týdne, pak byla jeho ampule vytažením na vzduch zakalena. Následovalo chlazení opět rychlostí 0,1 °C/min na další teplotu temperace – 700 °C, temperování po dobu 1 týdne, zakalení vytažením na vzduch. Celý proces se opakoval až do teploty temperace posledního vzorku 300 °C. Z takto připravených krystalů byly vyštípnuty monokrystalické vzorky a oříznuty. Část materiálu od vyštípnutého vzorku byla použita k další analýze.

### 2.2 Prášková rentgenová difrakční analýza (PXRD)

Jako první charakterizace byla použita rentgenová difrakce, za účelem prozkoumání čistoty monokrystalu a stanovení mřížkových parametrů SnS v závislosti na teplotě temperace. Pro měření PXRD byly použity části z odříznutých vzorků. Protože byl k měření zapotřebí, jak název analytické metody napovídá, vzorek ve formě prášku, prvním krokem bylo nadrcení monokrystalu pomocí tloučku v achátové misce. K měření jako takovému byl použit difraktometr Bruker AXS: D8 ADVANCE s vertikálním goniometrem o poloměru 21,75 cm. Rentgenka difraktometru, jejíž napětí bylo 40 kV a proud 30 mA, byla tvořena mědí a byla doplněna detektorem LYNXEYE XE-T. K měření docházelo při pokojové teplotě (298 K) od úhlu 10° do 90° po 0,01° krocích s trváním jednoho kroku 1 s. Vyhodnocení probíhalo v programu FullProf metodou podle Le Baila.

### 2.3 Seebeckův koeficient

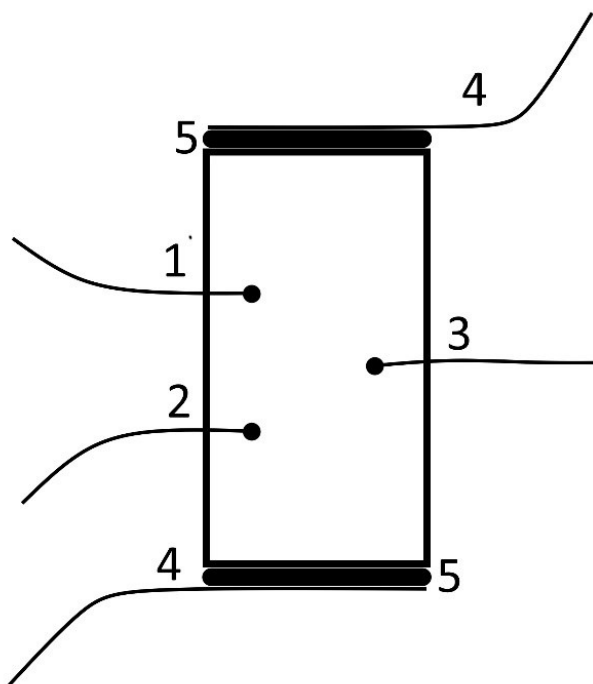
Vzorek byl opatrně upevněn pomocí přítlačných párek na měděné bloky a vložen do měřicí sondy. Měření Seebeckova koeficientu  $\alpha$  ( $\Delta T \perp c$ ) jako takové probíhalo v evakuovaném prostředí měřicí sondy. Teplotní rozdíl 3 až 3,5 °C potřebný k analýze, byl dosažen pomocí dvou topných těles u měděných bloků. Teplota byla zaznamenávána termočlánsky. Pro všechny vzorky probíhalo měření v intervalu teplot od -190 °C do 190 °C. Po vychlazení sondy na -190 °C pomocí kapalného dusíku a nastavení potřebných parametrů v měřícím programu, probíhalo měření automaticky.



Obrázek 14. Schéma sondy měření Seebeckova koeficientu. 1 – měření vzorek. 2 – měděné bloky s vrstvou rhodia. 3 – topná tělesa. 4 – přítlačná pěrka.

### 2.4 Hallův koeficient a elektrická vodivost

Teplotní závislost Hallova koeficientu  $R_H$  ( $B \parallel c$ ) byl souběžně měřen s elektrickou vodivostí  $\sigma$  ( $i \perp c$ ), v teplotním rozmezí od -180 °C do 180 °C. Nejnižší teploty bylo dosaženo chlazením pomocí kapalného dusíku. K měření docházelo za přítomnosti střídavého proudu s frekvencí 929 Hz v prostředí magnetické indukce o síle 0,61 T. Naměřená data byla odečtena z nanovoltmetru s možností změny fáze. Vzorek připravený na měření, jehož schéma je uvedeno na obrázku 15, byl k sondě upevněn pomocí cínové pájky.



Obrázek 15. Schéma upevnění kontaktů na vzorek připravený k měření Hallova koeficientu a elektrické vodivosti. Elektrické napětí bylo měřeno mezi kontakty 1 a 2. Hallovo bylo napětí měřeno mezi kontakty 1 nebo 2 a 3. Označené číslem 4 jsou proudové platinové kontakty upevněné ke vzorku pomocí grafitové pasty AquaDAG 5.

## 2.5 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)

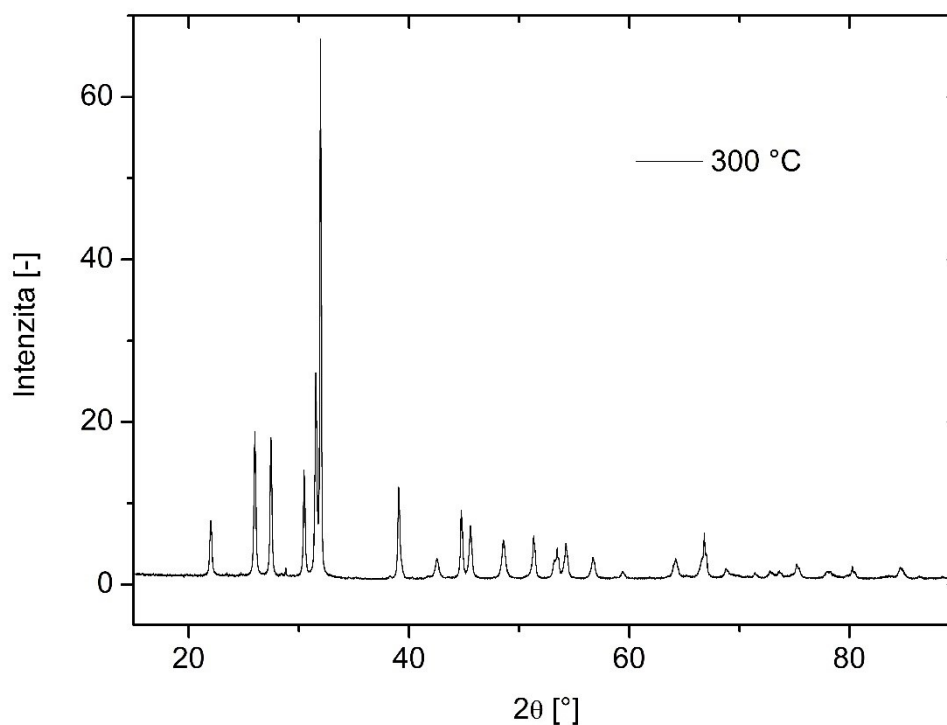
K ověření fázové čistoty a jsme použili metodu EDX. K měření na zařízení LYRA3 TESCAN byly vybrány dva krajní vzorky temperované při teplotě 300 °C a 800 °C. Tyto monokrystaly byly vystaveny urychlovacímu napětí 10 kV, které způsobilo vznik charakteristického záření, určující kvalitu i kvantitu měřeného vzorku. Pro zobrazení měřeného vzorku byla klíčová detekce sekundárních elektronů SEM. Při přípravě na měření nebyl vzorek pokrytý žádným elektricky vodivým povlakem.

Za naměření analýzy EDX na vybraných vzorcích bych chtěl poděkovat Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D z pracoviště CEMNAT Univerzity Pardubice v projektu LM2023037, který byl poskytnut MŠMT.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

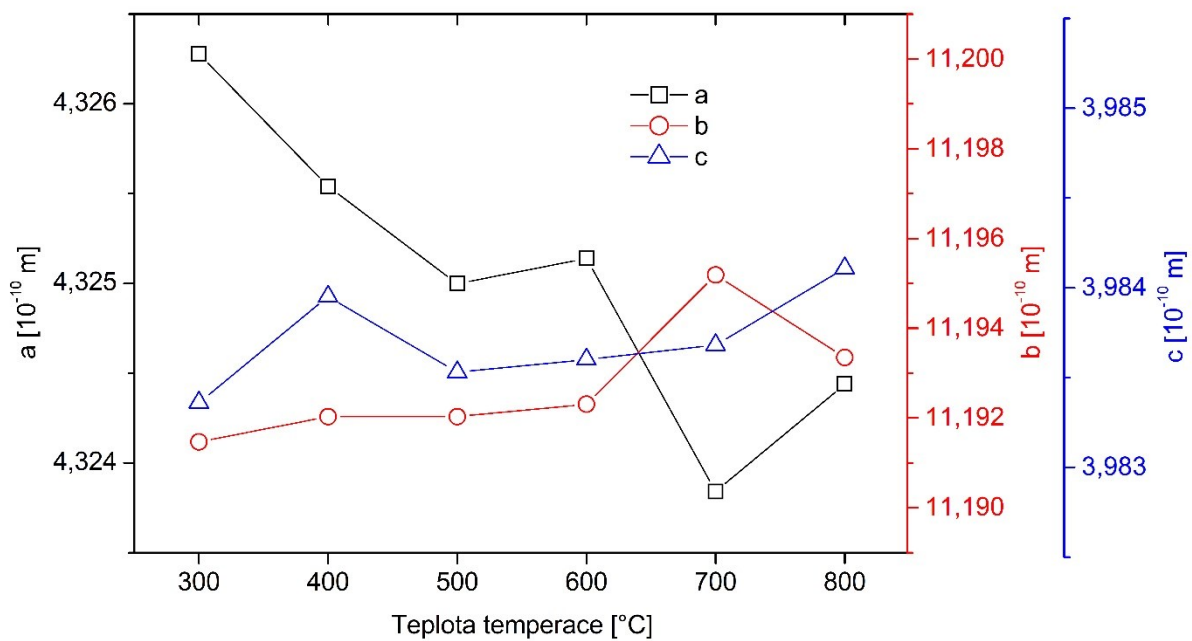
#### 3.1 Rentgenová difrakce

Difraktogramy zobrazené pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy prokázaly, že všechny vzorky jsou fázově čisté. Nebyla v nich nalezena žádná cizí fáze. Na obrázku 16 je uveden typický difraktogram SnS (prostorová grupa *pnma*) – v tomto případě pro vzorek temperovaný při 300°C.

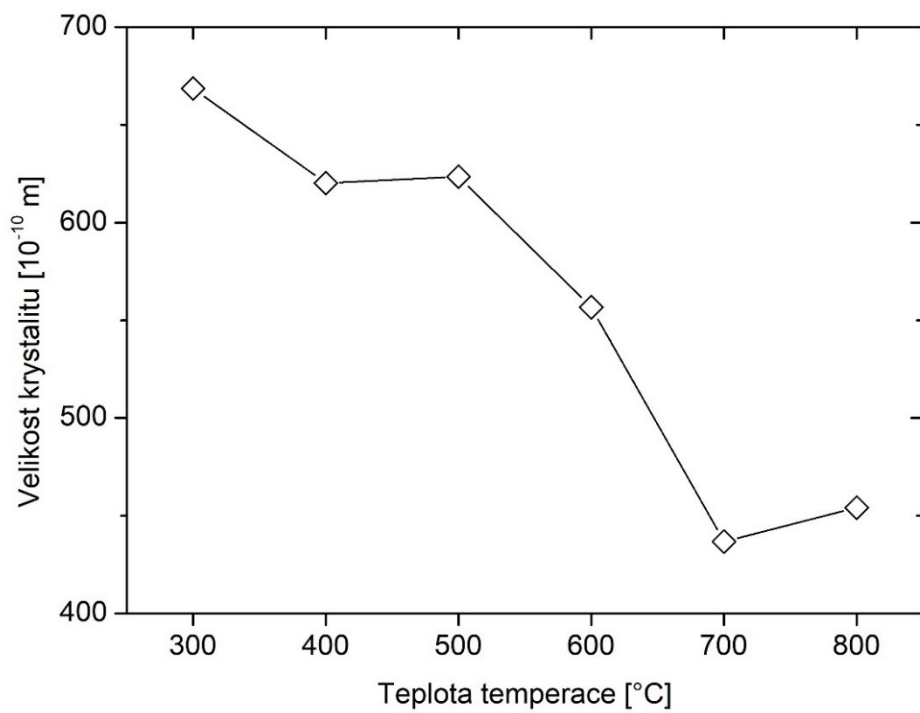


Obrázek 16. Difraktogram vzorku SnS temperovaného při 300 °C

Z naměřených dat byly zároveň vyhodnoceny mřížkové parametry elementární buňky a určena velikost krystalitů (tabulka 2). Tyto parametry jsou znázorněny na obrázku 17 a 18. Mřížkový parametr *b* se stoupající teplotou temperace pomalu roste. Podobnou závislost vykazuje mřížkový parametr *c*. Obě změny jsou však nevýznamné, pouze naznačují tendenci. Naopak parametr *a* s teplotou temperace zřejmě klesá. Spojnice bodů zde i v následujících grafech je použita pro lepší čitelnost. Je zajímavé, že podobný trend sledujeme i u velikosti krystalitů.

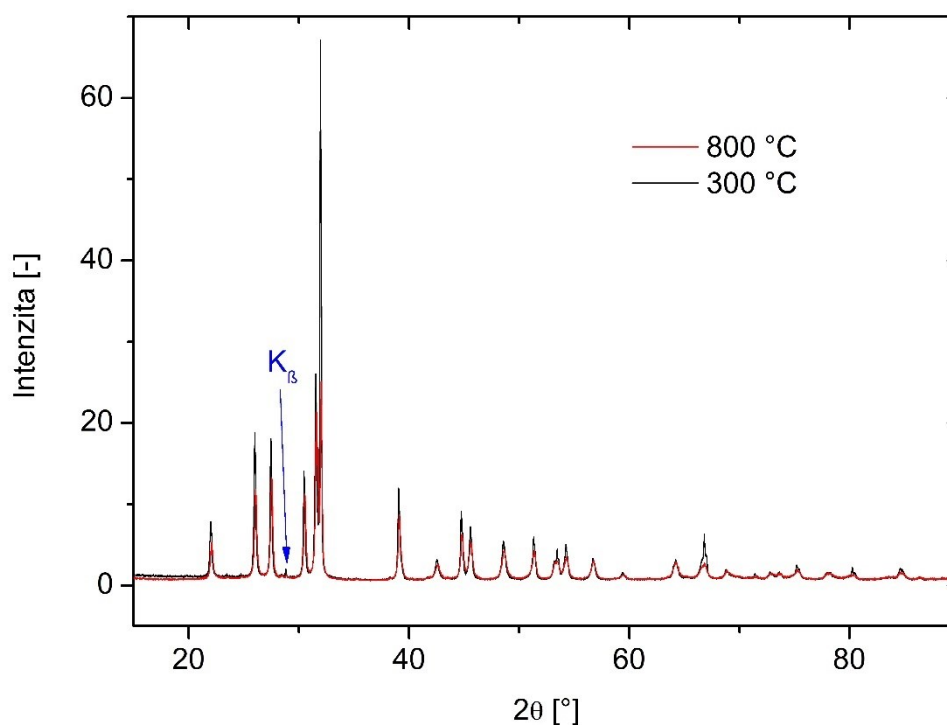


Obrázek 17. Závislost parametrů na teplotě temperace vzorků SnS



Obrázek 18. Závislost velikosti krystalitů na teplotě temperace vzorků SnS

Vzhledem k tomu, že SnS tvoří dvě modifikace, byly porovnány difraktogramy všech vzorků, abychom vyloučili možný fázový přechod z  $\alpha$ -SnS na vysokoteplotní  $\beta$ -SnS. Na obrázku 19 jsou vyneseny difraktogramy vzorků temperovaných při mezních teplotách 300 a 800 °C. Všechny difrakční píky odpovídají  $\alpha$ -SnS. Podle autorů Gonzalet et. al. by mělo dojít k posunu k vyšším hodnotám úhlů [52]. V porovnání difraktogramů dvou krajních vzorků vidíme pouze snížení intenzity a širší píky pro vzorek temperovaný při vyšší teplotě, což souhlasí s menší velikostí krystalitů.



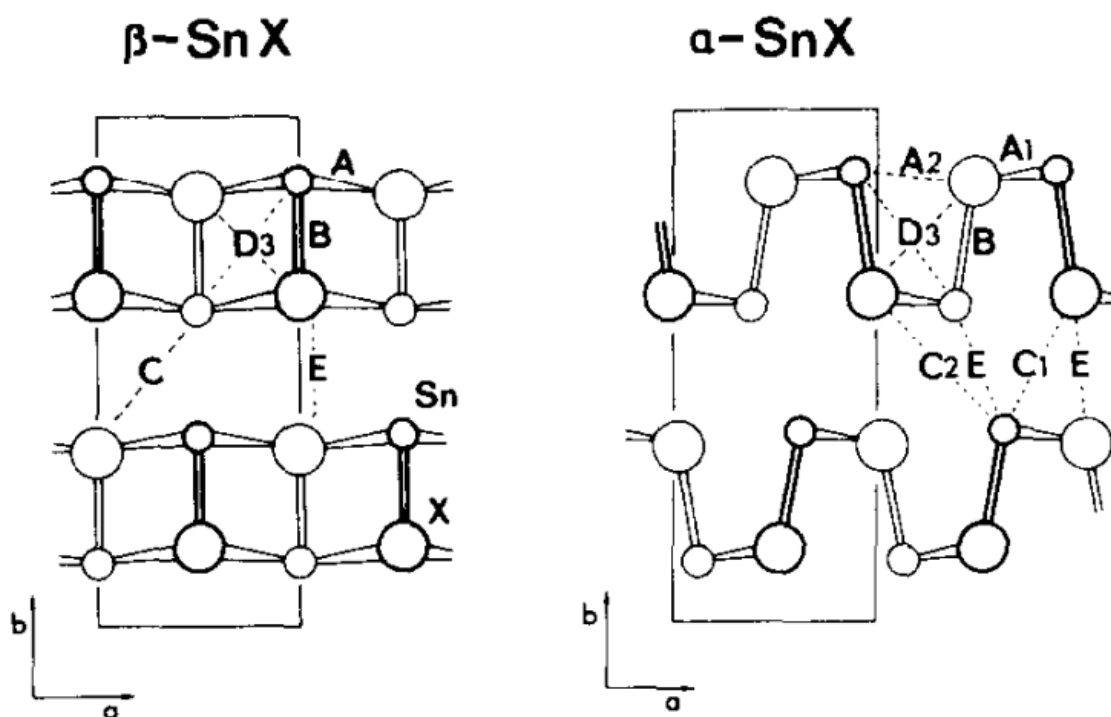
Obrázek 19. Porovnání difraktogramů dvou krajních vzorků

Tabulka 2. Mřížkové parametry a velikost krystalitů určené pomocí PXRD

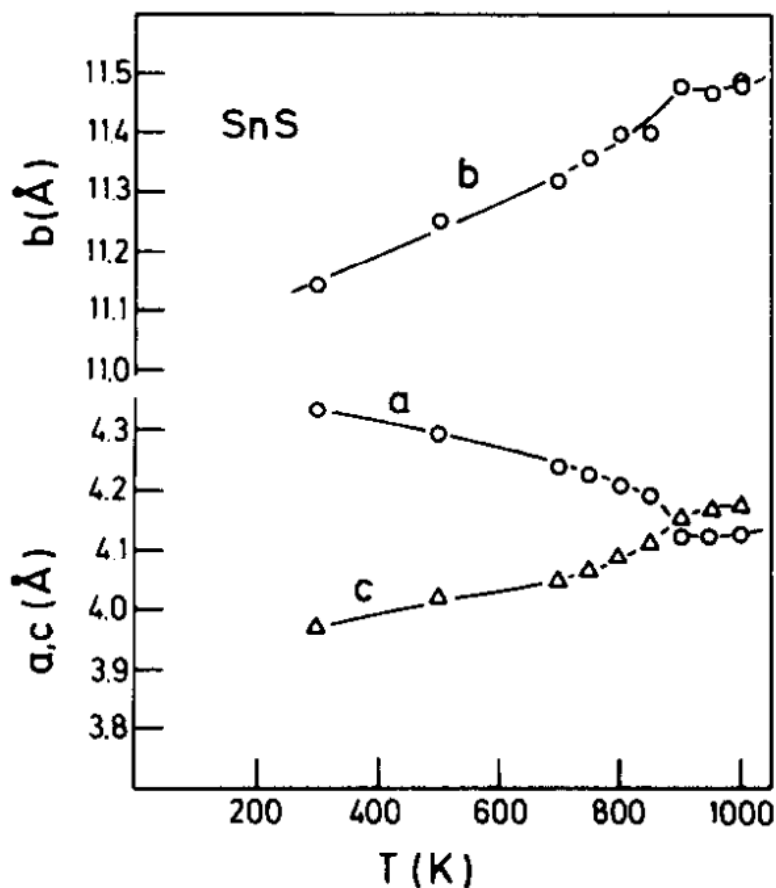
Osa [10 <sup>-10</sup> m]	Teplota temperace vzorku					
	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
a	4,3262	4,3255	4,3250	4,3251	4,3238	4,3244
b	11,191	11,192	11,192	11,192	11,195	11,193
c	3,9833	3,9839	3,9835	3,9836	3,9836	3,9841
Velikost krystalitu	668,6	620,2	623,5	556,8	436,8	454,1

Tabulka 3. Porovnání mřížkových parametrů  $\alpha$ -SnS a  $\beta$ -SnS [15; 53]

Osa [ $10^{-10}$ m]	$\alpha$ -SnS ( <i>pmna</i> )	$\beta$ -SnS ( <i>cmcm</i> )
a	4,33	4,148
b	11,19	11,480
c	3,98	4,177

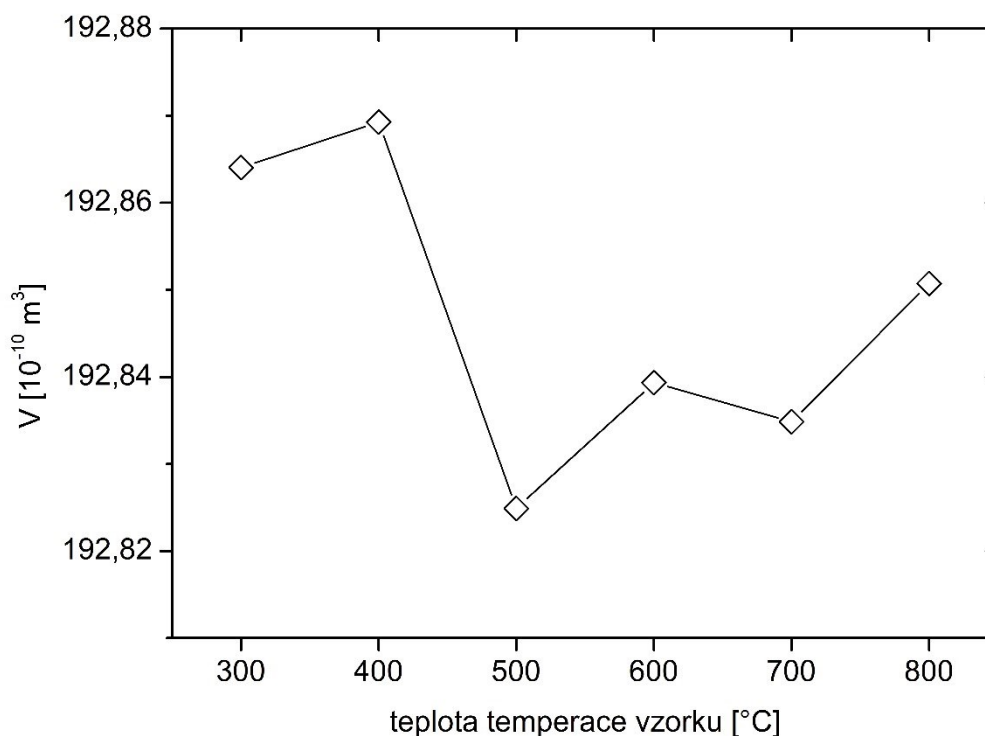


Obrázek 20. Struktura elementární buňky SnS pro vysokoteplotní a nízkoteplotní fázi [53]



Obrázek 21. Teplotní závislost mřížkových parametrů SnS. Parametr  $a$  klesá s teplotou, zatímco  $c$  roste, tyto se k sobě přibližují, až při teplotě 887 K se poměr parametrů  $a/c$  změní z hodnoty  $> 1$  na hodnotu  $< 1$ . Mřížkový parametr  $b$  kontinuálně roste. Teplota nebyla měřena přesně, ale kalibrována z teploty určené dle von Schneringa a Wiedermeira (převzato z [54]).

Přestože naše vzorky jsou pouze zakalené při určité teplotě, nikoliv měřené při dané teplotě, závislost změny parametrů mřížky temperovaných vzorků mají podobný trend jako na obrázku 21. Autoři uvádějí, že s rostoucí teplotou se parametry mřížky  $\alpha$ -SnS ( $pnma$ ) mění až do fázového přechodu 2. řádu při 887 K (614 °C) na  $\beta$ -SnS ( $cmcm$ ), který má podobnou také orthorhombickou strukturu. Trendy ve změnách parametrů u našich vzorků jsou tedy mírnější, protože naše vzorky byly temperovány při různých teplotách, pak pouze ochlazeny zakalením na laboratorní teplotu a podrobeny RTG analýze. Z toho lze usoudit, že struktura SnS se „chystá“ v důsledku rostoucí teploty na změnu struktury. To je pravděpodobně spojeno s tvorbou bodových defektů.



Obrázek 22. Závislost objemu elementární buňky na teplotě temperace vzorků SnS

Teplotní závislost mřížkových parametrů a objemu elementární buňky (obrázek 22) tedy odráží koncentraci nativních defektů v SnS. Ohledně vlivu vakancí na mřížku se obecně názory různí. Se vzrůstajícím počtem vakancí se připouští jak její kontrakce, tak expanze [55]. Z obrázku 22 je zřejmé, že objem elementární buňky dosahuje lokálního minima u vzorku, který byl temperován při teplotě 500 °C.

Rostoucí počet cínových vakancí ve vzorku by mohl mít za následek expanzi mřížky. Stejný vliv na mřížku mají i vakance síry a klastry  $V_{Sn} + nV_S$ , které mají velký objem [56].

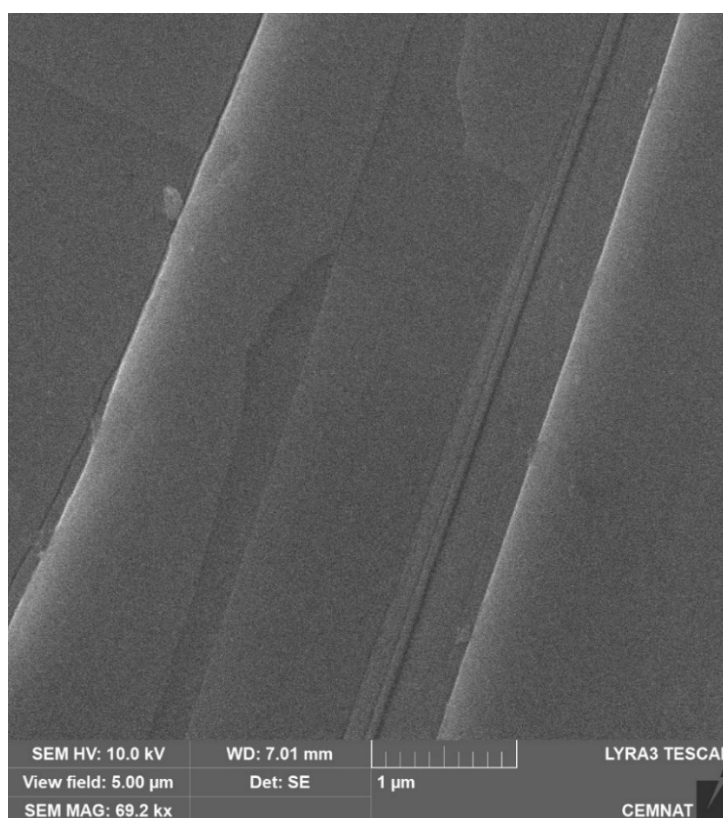
Velikost krystalitů s teplotou temperace klesá (obrázek 18). Obecně s rostoucí velikostí domén klesá koncentrace defektů. V našem případě by tedy měla koncentrace defektů růst. To je v souladu se zmenšováním krystalitů, které vede ke zvětšování povrchu krystalitů na úkor jejich objemu. Právě jejich povrch je energeticky nejpřístupnějším místem pro vznik a existenci defektů. Totéž lze pozorovat na doménové struktuře monokrystalů.

### 3.2 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)

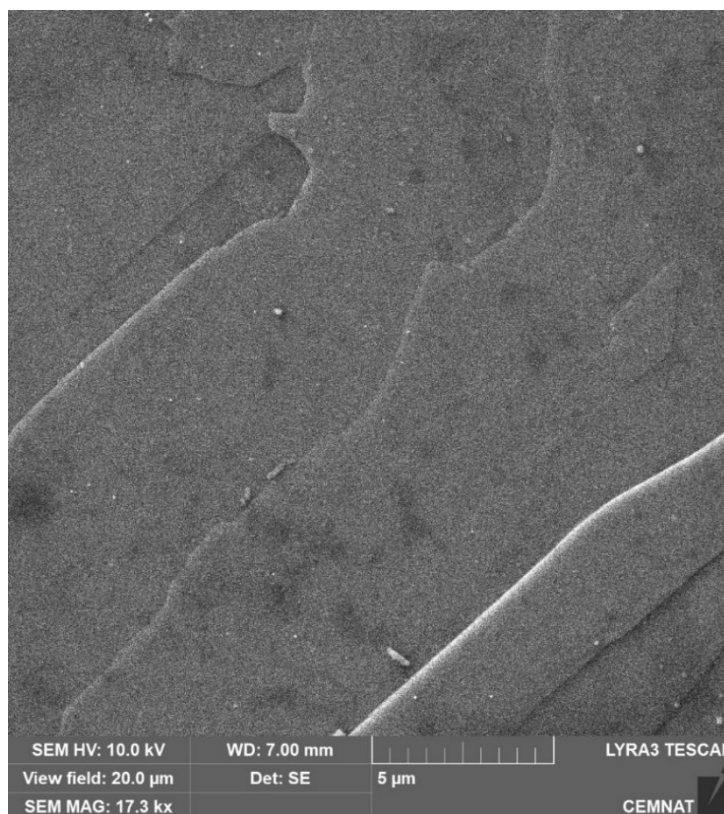
S cílem ověřit stechiometrii SnS byla provedena EDS analýza připravených vzorků. Pro analýzu byly vybrány dva vzorky temperované při mezních teplotách 300 a 800 °C. Jak analýza ukázala, připravené krystalické vzorky jsou v podstatě stechiometrického složení v rámci přesnosti měření, snad trochu bohatší na Sn (tabulka 4), nadstechiometrie cínu by mohla vést ke vzniku defektů  $V_S$  a  $Sn_S$ . Na obrázku 23 a 24 fotografie měřených vzorků potvrzují vrstevnatou strukturu SnS.

Tabulka 4. Procentuální zastoupení S a Sn ve vzorcích temperovaných při 300 a 800 °C vyhodnocené pomocí EDX

	Vzorek temperovaný při 300 °C [at. %]					Vzorek temperovaný při 800 °C [at. %]				
S	49,15	49,42	49,45	49,66	49,39	49,32	49,26	49,25	49,38	49,54
Sn	50,85	50,58	50,55	50,34	50,61	50,68	50,74	50,75	50,62	50,46
$\bar{S}$	49,41					49,35				
$\bar{Sn}$	50,58					50,65				
Směrodatná odchylka	± 0,1625					± 0,1058				



Obrázek 23. Vzorek temperovaný při teplotě 300 °C vyfocený pomocí SEM při měření EDX

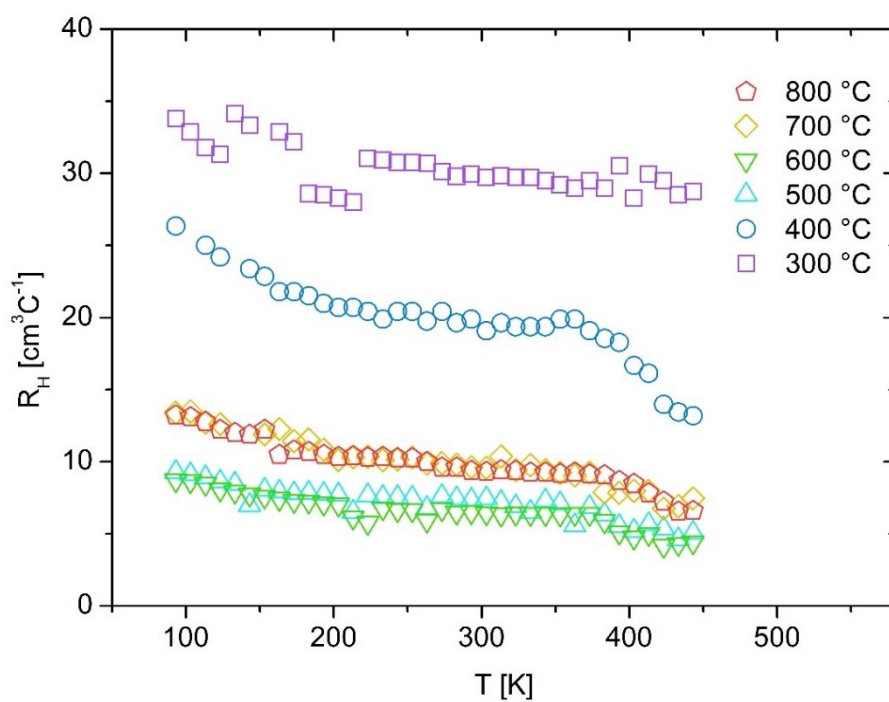


Obrázek 24. Vzorek temperovaný při teplotě 800 °C vyfocený pomocí SEM při měření EDX

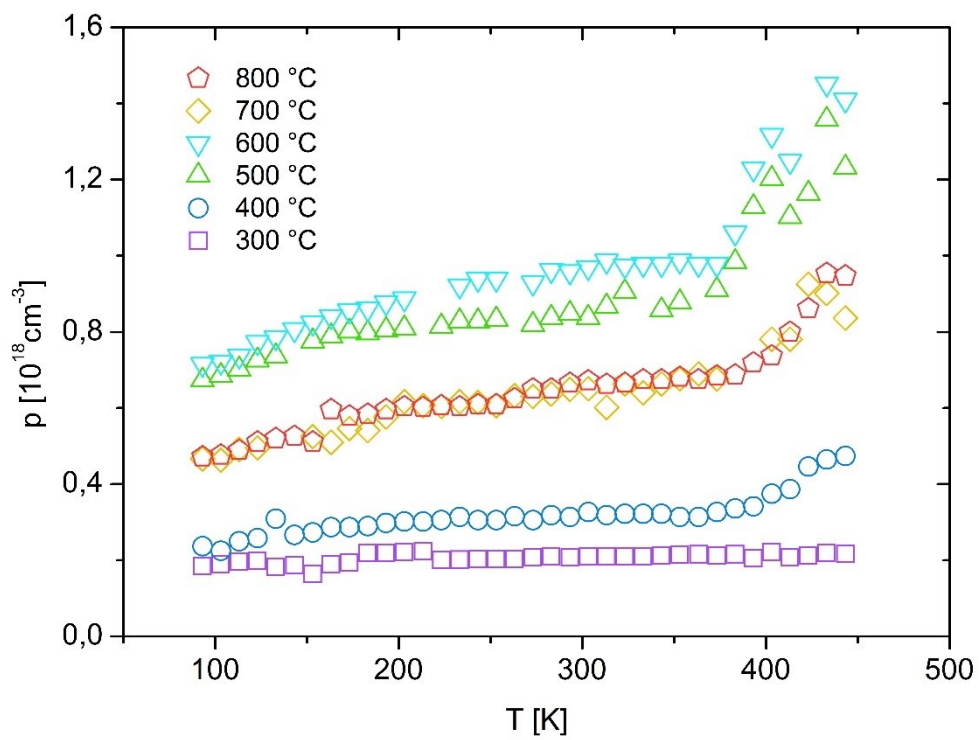
### 3.3 Hallův koeficient a koncentrace nositelů náboje

Měření teplotní závislosti Hallovy konstanty  $R_H$  vedla pouze ke kladným hodnotám Hallova koeficientu. Tato skutečnost potvrzuje přítomnost děr jako hlavních nositelů náboje. Z obrázku 25 je patrné, že hodnota Hallova koeficientu je teplotně málo závislá; mírně klesá s rostoucí teplotou u většiny vzorků. Z rovnice č. 1.8 byla z naměřených dat Hallova koeficientu spočítána koncentrace nositelů náboje (obrázek 26). Závislost koncentrace nositelů na teplotě je logicky rovněž nevýrazná, s teplotou pouze mírně roste – nepozorujeme výrazné aktivace donorů ani akceptorů až do teploty asi  $T = 370$  K. Při této teplotě je aktivace určitého akceptoru zřejmá pro vzorky temperované při  $T = 400$  °C a vyšší. Nejnižší koncentrace ( $\sim 2,05 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) odpovídá vzorku temperovanému při nejnižší teplotě (300 °C). Závislost koncentrace nositelů s teplotou temperace nejdříve roste, maxima dosahuje pro vzorky 500 °C a 600 °C a pak opět mírně klesá (obrázek 28).

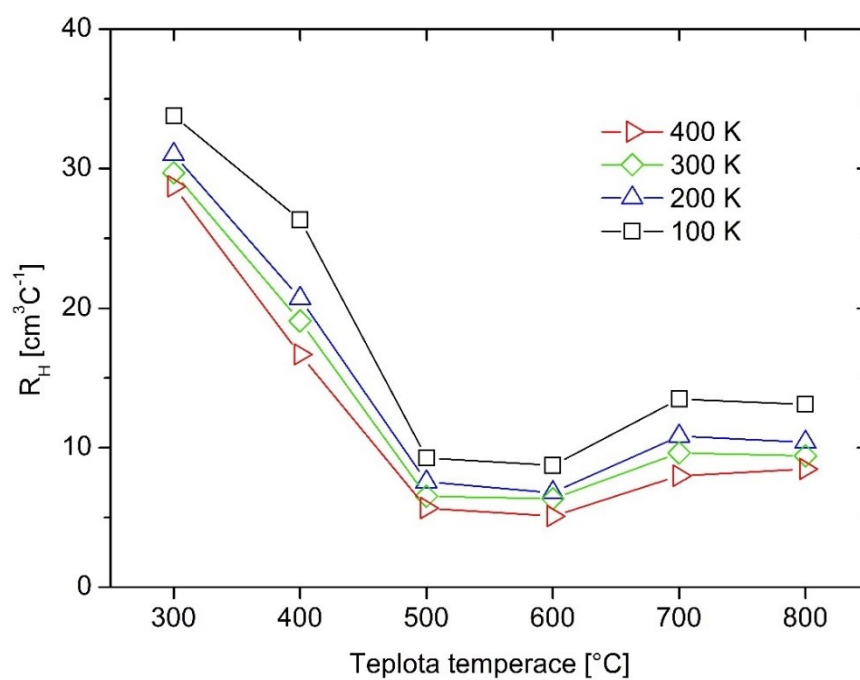
To naznačuje, že ve vzorcích temperovaných při vyšších teplotách může docházet k tvorbě více typů defektů a s nimi spojených typů nositelů náboje, což je v souladu s předchozími závěry. Je možné, že může částečně docházet i ke vzniku heterogenní struktury kombinující p- a n-tytu vodivosti ( $\text{SnS}$  a  $\text{SnS}_2$ ) jak bylo popsáno u  $\text{SnSe}$  [29]. Tuto problematiku budeme podrobněji diskutovat níže.



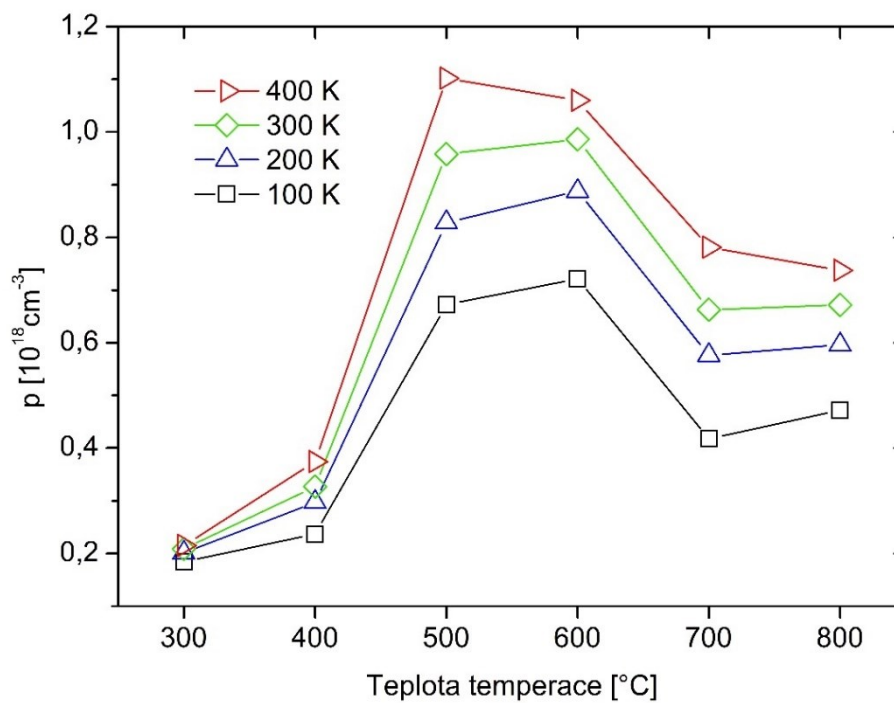
Obrázek 25. Závislost Hallova koeficientu na teplotě měření



Obrázek 26. Závislost koncentrace nositelů náboje na teplotě měření



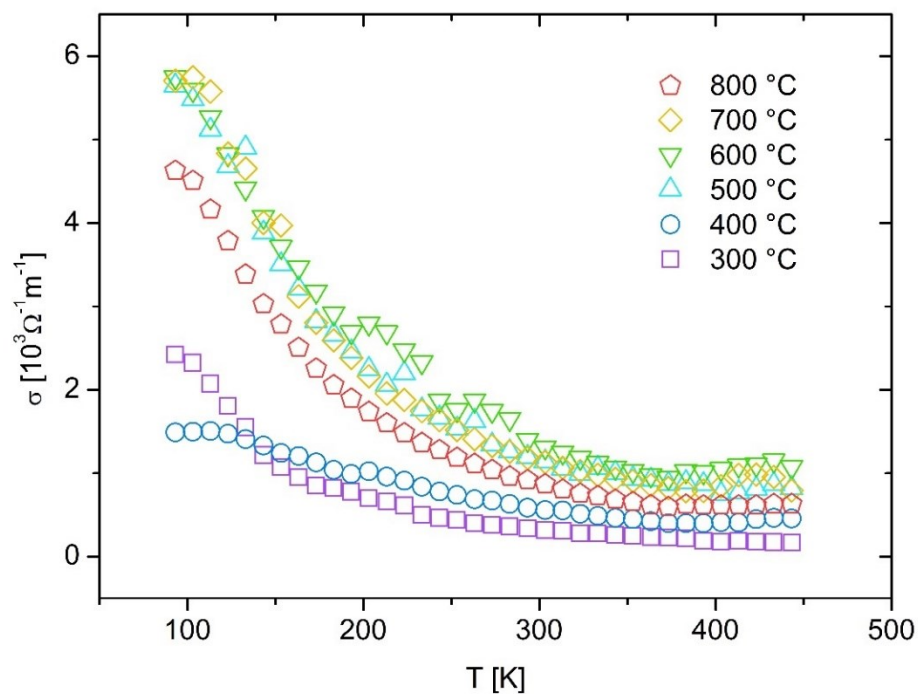
Obrázek 27. Závislost Hallovy pohyblivosti na teplotě teploty měření 100, 200, 300 a 400 K



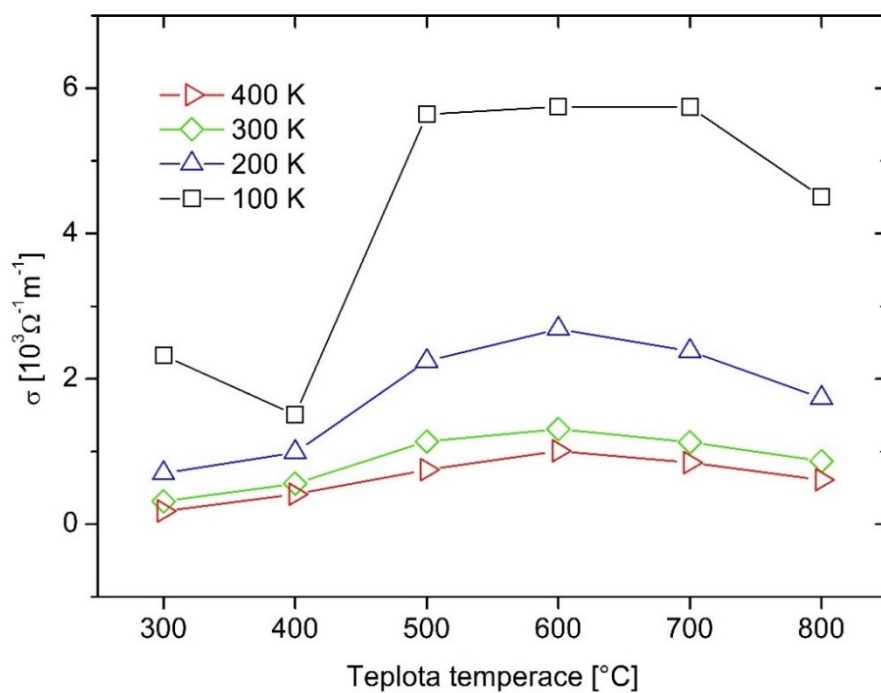
Obrázek 28. Závislost koncentrace nositelů náboje na teplotě teploty měření 100, 200, 300 a 400 K

### 3.4 Měrná elektrická vodivost

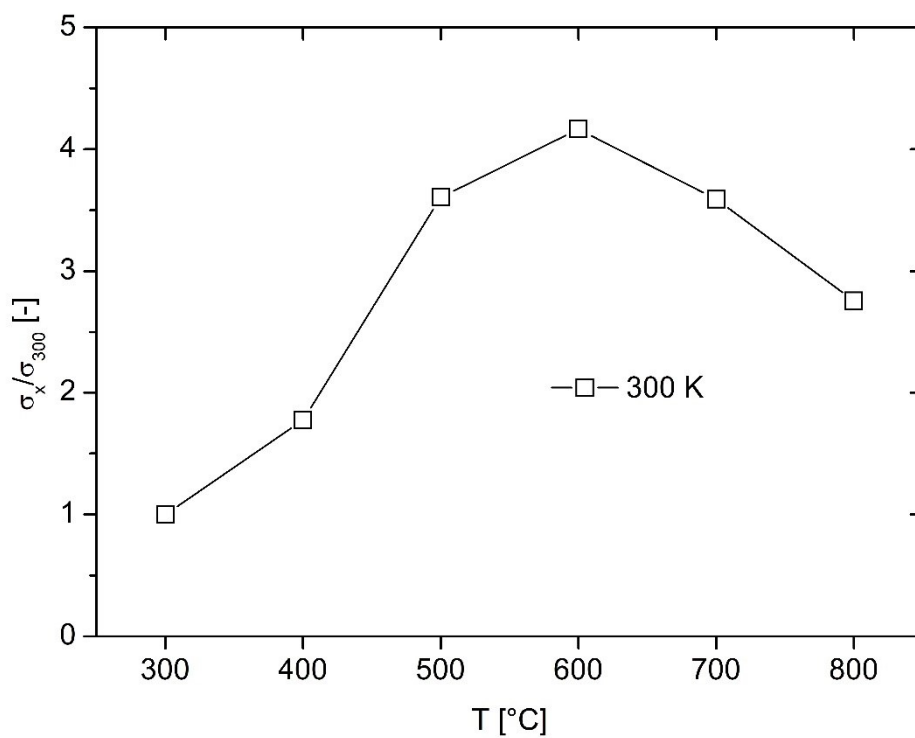
Současně s měřením Hallova koeficientu byla měřena i teplotní závislost elektrické vodivosti – obrázek 29. Všechny vzorky vykazují pokles vodivosti s teplotou. To odpovídá chování kovů – jedná se o degenerovaný polovodič s poměrně vysokou koncentrací nativních defektů a děr. V závislosti na teplotě temperace vidíme na obrázku 30, že nejvyšších hodnot měrné elektrické vodivosti dosahují vzorky temperované při 500 °C, 600 °C a 700 °C, pro vzorek 800 °C dochází k poklesu. To naprosto kopíruje závislosti mřížkového parametru ale především velikosti krystalitů a významně to podporuje hypotézu vazby defektů na povrch krystalitů. Obrázek 31 ukazuje relativní změnu elektrické vodivosti na teplotě temperace. Je vidět, že nejvyšší vodivosti je dosaženo při 600 °C, při vyšších teplotách temperace následuje pokles. Tento pokles může být spojen s poklesem pohyblivosti děr v důsledku zvyšování koncentrace defektů anebo tvorbou jiných rozptylově mohutnějších defektů nad  $T = 600$  °C. Na to nám může odpovědět analýza Hallovy pohyblivosti. Niže na obrázku 31 vidíme pouze nevýrazné minimum uprostřed intervalu teplot temperace. Dá se konstatovat, že mobility jsou na teplotě temperace pouze slabě závislé. Z toho vyplývá, že pokles vodivosti je spojen s poklesem koncentrace děr v důsledku defektní struktury.



Obrázek 29. Závislost měrné elektrické vodivosti na teplotě měření



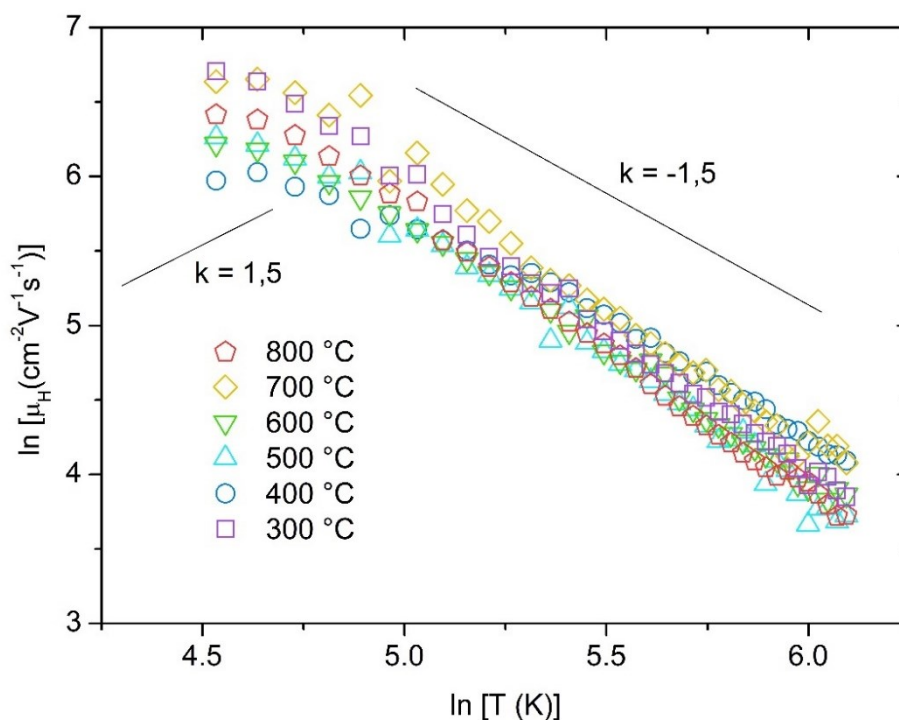
Obrázek 30. Závislost měrné elektrické vodivosti na teplotě teploty pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K



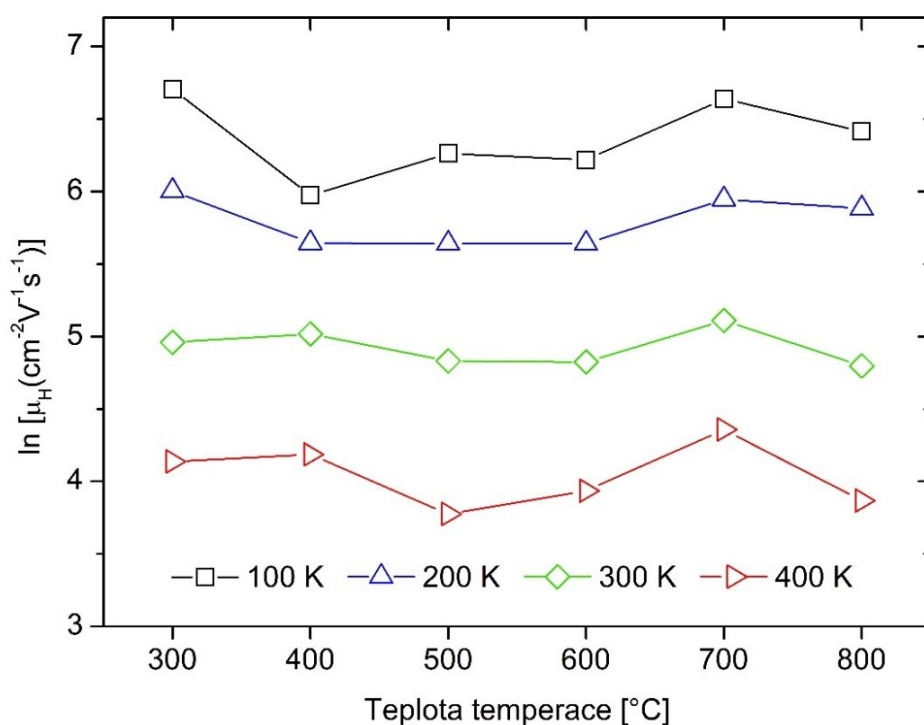
Obrázek 31. Závislost relativní změny elektrické měrné vodivosti na teplotě teploty pro teplotu měření 300 K

### 3.5 Hallova pohyblivost

Vynesáním závislosti přirozeného logaritmu Hallovy pohyblivosti na přirozeném logaritmu teploty (obrázek 32) můžeme odhadnout dominantní mechanismus rozptylu nositelů. V oblasti vyšších teplot se křivky pro všechny vzorky přibližují směrnici se sklonem  $k = -1,5$ , je patrné, že k rozptylu nositelů náboje (děr) dochází spíše na akustických fononech (kmitech mřížky). Při nižších teplotách u všech vzorků ovšem směrnice pomalu stoupá, což odráží rostoucí příspěvek rozptylu děr na ionizovaných příměsích.



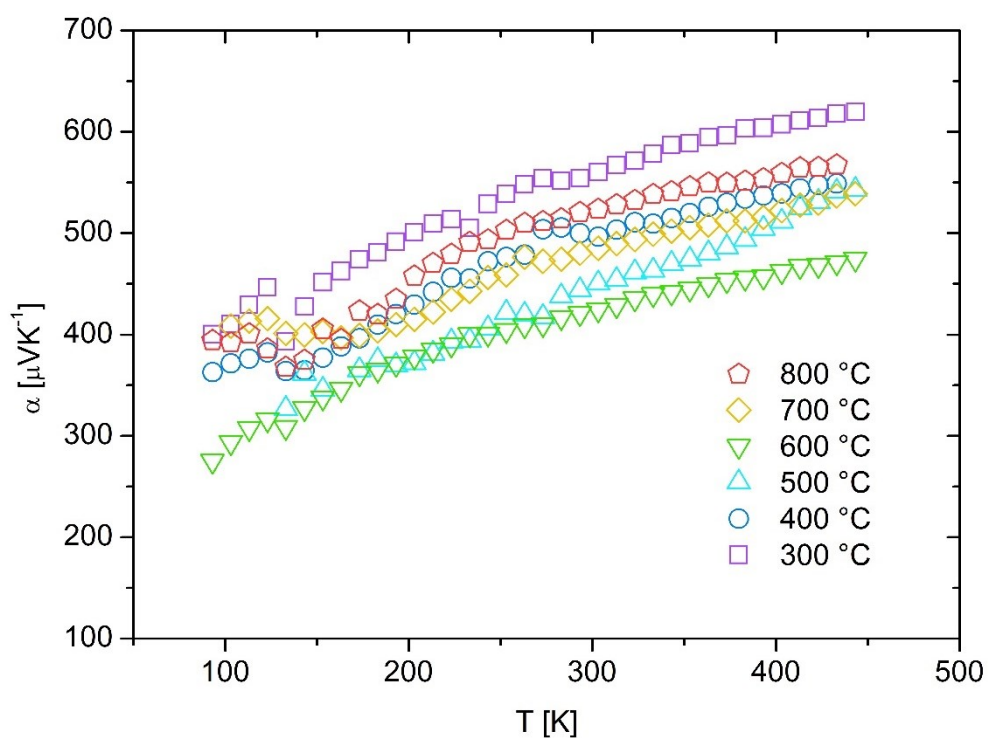
Obrázek 32. Závislost přirozeného logaritmu Hallovy pohyblivosti na přirozeném logaritmu teploty měření



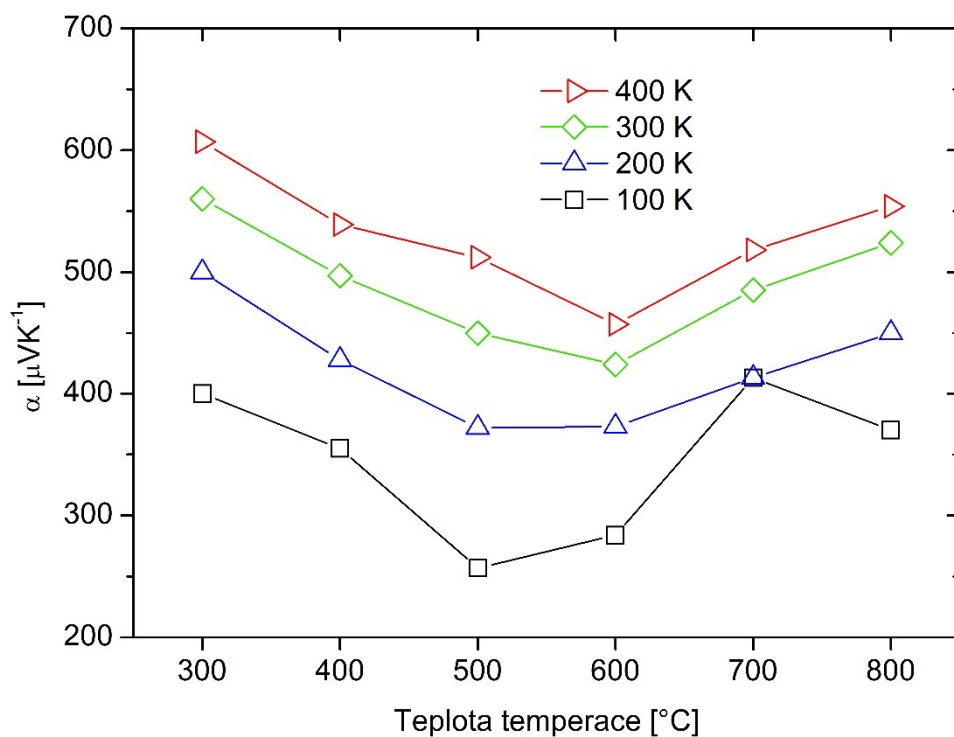
Obrázek 33. Závislost přirozeného logaritmu Hallovy pohyblivosti na teplotě teploty pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K

### 3.6 Seebeckův koeficient

Seebeckův koeficient v závislosti na teplotě měření u všech vzorků stoupá – obrázek 34. U vzorku temperovaném při 700 °C se oproti ostatním vzorkům při teplotách  $T = 100$  a 200 K hodnota Seebeckova koeficientu nemění. Největších hodnot Seebeckova koeficientu dosahuje vzorek temperovaný při 300 °C, což souvisí s nejnižší koncentrací volných nositelů náboje. Pokles hodnot Seebeckova koeficientu s teplotou teploty vzorků (obrázek 35) souvisí s růstem koncentrace akceptorů ( $V_{sn}$ ) a jedním typem nositelů náboje. Růst  $S$  pro vzorky temperovaných při vyšších teplotách bude mít komplikovanější vysvětlení.

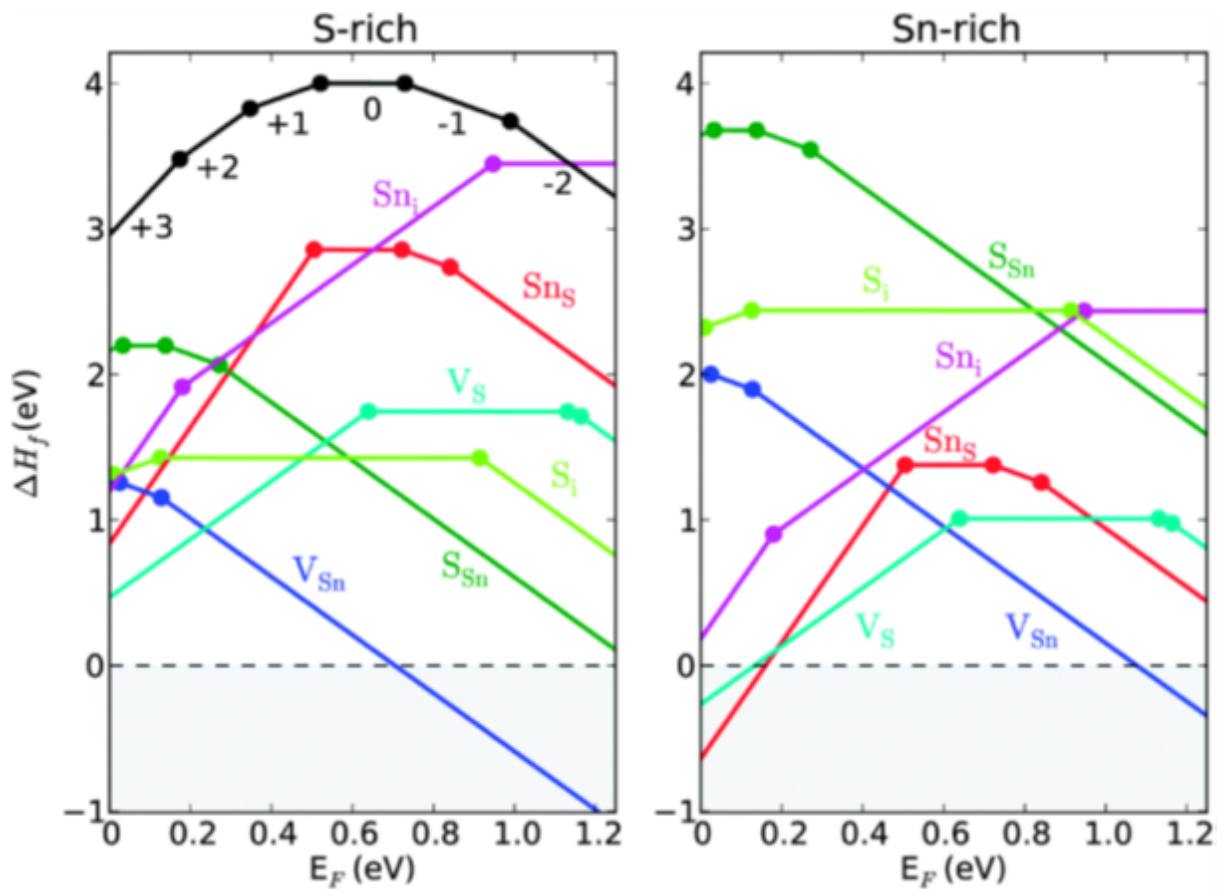


Obrázek 34. Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě měření



Obrázek 35. Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě temperace SnS pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K

S rostoucí koncentrací vakancí po cínu poroste i energie jejich tvorby a v důsledku toho nakonec přestane růst koncentrace tohoto typu poruch – zlom v závislosti S. Růst S pro vzorky temperované při vyšších teplotách bude zřejmě souviset nejen se sníženou tvorbou  $V_{Sn}$ , ale také s růstem koncentrace vakancí po síře  $V_S$ , jejichž energie tvorby se v této oblasti přiblíží energii tvorby  $V_{Sn}$  (obrázek 36). Zvyšující se obsah těchto dvou poruch by mohl vést k tvorbě neaktivních nenabitých klastrů ( $nV_S + V_{Sn}$ ), neaktivních multivakancí ( $-V_{Sn}^- - V_{Sn}^- - V_{Sn}^- -$ ) a ke vzniku nanoinkluzí  $SnS_2$  (dvě substance p-typ  $SnS$  a n-typ  $SnS_2$ ) nebo může dojít ke vzniku poruch  $Sn_s$ , další níže komentovanou možností je vznik jiného typu nositele náboje – těžkých děr [29; 57].



Obrázek 36. Vypočtené enthalpie vzniku defektů  $SnS$  za podmínek bohatých na  $S$  a  $Sn$  (převzato z [58])

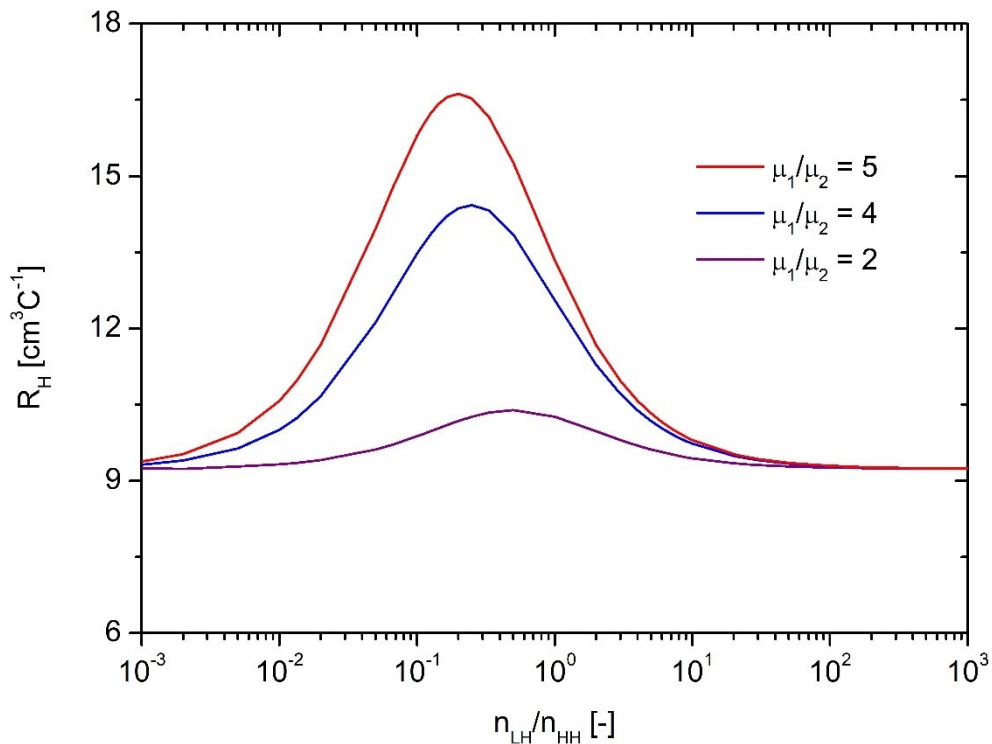
### 3.7 Analýza přítomnosti dvou typů nositelů

Ve vzorcích temperovaných při vyšších teplotách by mohlo docházet i ke generování dvou typů nositelů – lehkých a těžkých děr nebo k vzniku heterogenní struktury kombinující p- a n-ty vodivosti (SnS a SnS<sub>2</sub>) podobně jako tomu je u SnSe. [29].

Pokud bude koncentrace defektů vysoká, mohou se stavy defektů začít překrývat za vzniku pásu, který se bude překrývat s valenčním pásem. Pak by mohlo dojít ke změně pásové struktury v oblasti Fermiho meze, a tedy i hmotnosti nositelů náboje za vzniku těžkých děr. Obrázek 37 znázorňuje závislost Hallova koeficientu vypočteného dle rovnice 3.1 na měnícím se poměru koncentrace lehkých ( $h_{LH}$ ) a těžkých děr ( $h_{HH}$ ) pro tři poměry Hallovy pohyblivosti  $\mu$  lehkých a těžkých děr.

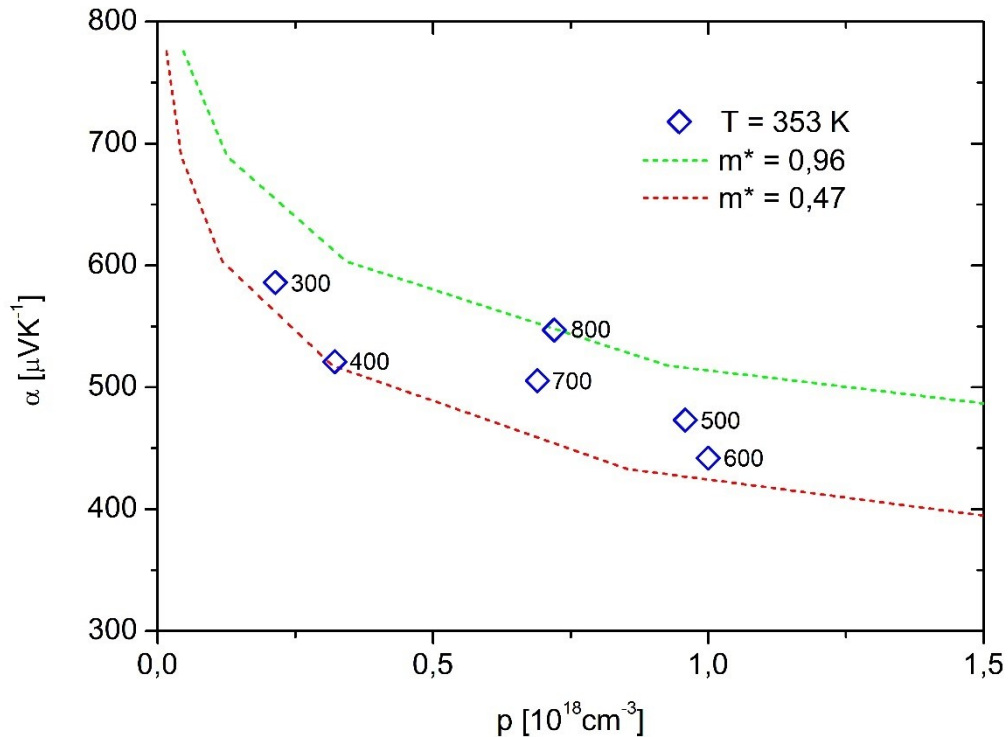
$$R_H = \frac{1}{|e|} \cdot \frac{(h_{HH}\mu_{HH}^2 + h_{LH}\mu_{LH}^2)}{(h_{HH}\mu_{HH} + h_{LH}\mu_{LH})^2} \quad (3.1)$$

Mění se poměr koncentrací nositelů zkresluje (uměle zvyšuje) celkovou hodnotu  $R_H$ . Použití zjednodušeného vztahu pro výpočet Hallova koeficientu, který uvažuje pouze jeden typ nositele, je pak pro tyto vzorky zavádějící.



Obrázek 37. Závislost  $R_H$  na poměru koncentrací lehkých ( $h_{LH}$ ) a těžkých děr ( $h_{HH}$ ) pro tři poměry pohyblivosti  $\mu$  lehkých a těžkých děr

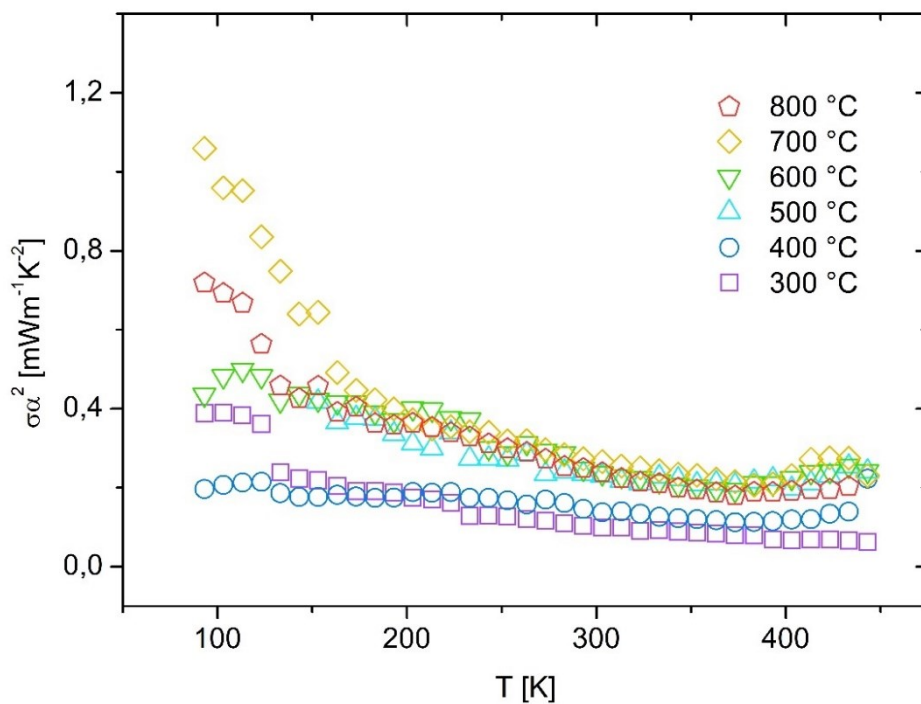
Na podporu této myšlenky ještě uvádíme analýzu efektivní hmotnosti děr pomocí Pisarenkova grafu. Ta naznačuje, že “průměrná“ efektivní hmotnost se mírně mění vzorek od vzorku a nevylučuje tedy přítomnost dvou typů nositelů obrázek 38.



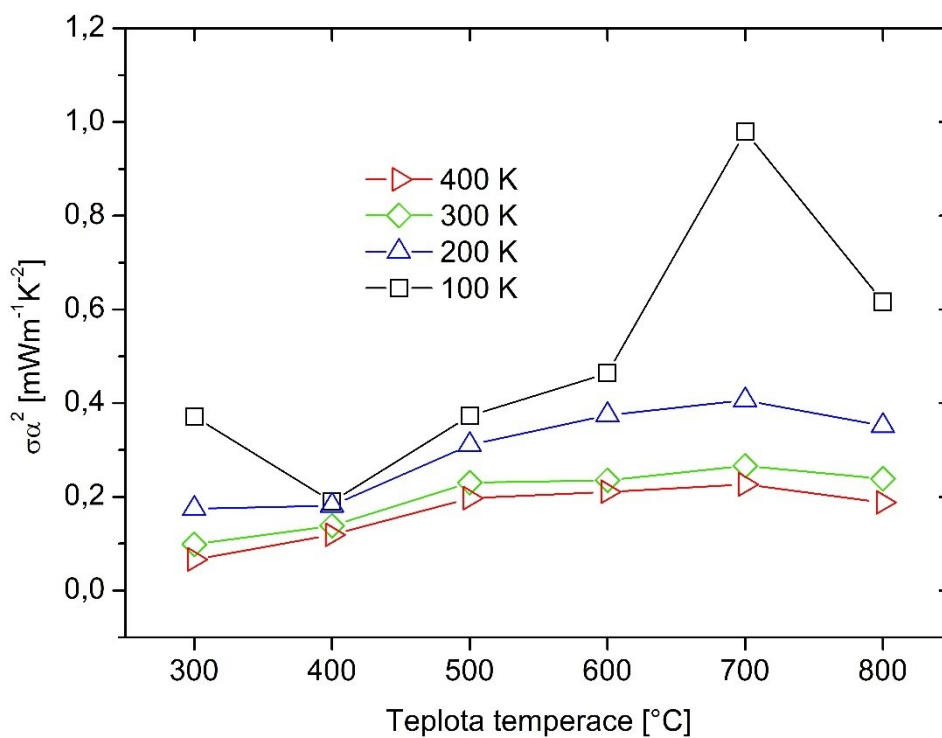
Obrázek 38. Pisarenkův graf – závislost Seebeckova koeficientu na koncentraci nositelů při teplotě 353 K pro všechny vzorky – tečkované čáry odpovídají fitům jednoduchého parabolického modelu, pokud budeme předpokládat, že se nositelé v dané teplotní oblasti rozptylují převážně na akustických fononech. Efektivní hmotnost volných nositelů náboje při 353 K pro vzorek temperovaný při 400 °C  $m_{ef} = 0,47.m_0$  až po  $m_{ef} = 0,96.m_0$  pro vzorek temperovaný při 800°C.

### 3.8 Výkonový faktor

Z hlediska použitelnosti v oblasti termoelektrických aplikací nejlepších výsledků dosahuje vzorek temperovaný při teplotě 700 °C. Díky nejvyšší hodnotě elektrické vodivosti a vyšší hodnotě Seebeckova koeficientu dosahuje výkonový faktor (PF) při 100 K hodnoty přibližně  $1 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Tato hodnota však s teplotou prudce klesá na hodnoty PF srovnatelné s ostatními vzorky (obrázek 39). PF pro všechny připravené vzorky s teplotou klesá. Výjimkou je vzorek, temperovaný při 400 °C, který má výkonový faktor během celého teplotního intervalu poměrně konstantní.



Obrázek 39. Závislost výkonového faktoru na teplotě měření



Obrázek 40. Závislost výkonového faktoru na teplotě teploty pro teploty měření 100, 200, 300 a 400 K

## 4. ZÁVĚR

Tato práce byla věnována studiu vlivu teploty na termoelektrické vlastnosti monokrystalického SnS. Pro experiment byla připravena řada šesti vzorků, které byly temperovány v horizontální odporové peci na teplotu 300, 400, 500, 600, 700 a 800 °C. Z objemu monokrystalů byly připraveny vzorky k analýze. Ta probíhala měřením Hallova koeficientu, měrné elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu v závislosti na teplotě. Pro ověření fázové čistoty proběhla prášková rentgenová difrakční analýza (PXRD) a pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDX) byla ověřena stechiometrie složení vzorků. Z naměřených dat byla vypočtena koncentrace nositelů náboje, Hallova pohyblivost a výkonový faktor.

Všechny připravené vzorky byly fázově čisté, byla potvrzena také jejich modifikace  $\alpha$ -SnS. Změna mřížkového parametru byla pozorována podél osy  $a$ , kdy délka vazeb s rostoucí teplotou teploty klesala, podobně jako velikost krystalitů. A právě zmenšování krystalitů se stoupající teplotou teploty je náznak rostoucí koncentrace defektů. Krystality zvětšují totiž svůj povrch na úkor objemu, a právě jejich povrch je pro vznik defektů energeticky nejvhodnějším místem. Výsledky EDX vzorků temperovaných při teplotách 300 a 800 °C ukázaly, že s rostoucí teplotou teploty došlo jen k nepatrnému posunu stechiometrie od poměru 1:1 k mírnému nadbytku Sn.

Všechny měřené vzorky vykazovaly pokles elektrické vodivosti v závislosti na teplotě měření, což odpovídá chování degenerovaných polovodičů s poměrně vysokou koncentrací nativních defektů a děr. V závislosti na teplotě teploty dosáhly vzorky nejvyšší měrné vodivosti při 500, 600 a 700 °C, přičemž u teploty 800 °C došlo k poklesu, což kopíruje velikost krystalitů, a tedy podporuje hypotézu vazby defektů na povrch krystalitů. Nejvyšší vodivosti bylo dosaženo při teplotě teploty 600 °C, pak následoval pokles, který je spojen s poklesem koncentrace děr v důsledku defektní struktury.

Hallův koeficient v celém teplotním rozsahu všech připravených vzorků dosahoval pouze kladných hodnot, tedy hlavními nositeli náboje byly díry. Aktivace akceptorů byla pozorována až při vyšších teplotách (370 K a výše) a to u vzorků temperovaných při 400 °C a výš. Avšak závislost koncentrace nositelů náboje na teplotě teploty nejdříve rostla, při teplotách 500 a 600 °C dosáhla maxima, a pak mírně klesla, což naznačuje, že u vzorků temperovaných při vyšších teplotách může docházet k tvorbě více typů defektů, a tedy i více typů nositelů náboje.

Je možné, že může částečně docházet i ke vzniku heterogenní struktury kombinující p- a n-typ vodivosti. Tyto závěry potvrdilo měření Seebeckova koeficientu.

Seebeckův koeficient s teplotou teploty vzorků nejdříve klesá a pak roste. Pokles hodnot  $S$  souvisí s růstem koncentrace akceptorů ( $V_{sn}$ ) a jedním typem nositelů náboje. S rostoucí koncentrací vakancí po cínu poroste i energie jejich tvorby až nakonec přestane jejich koncentrace růst to odpovídá zlomu v závislosti  $S$ . Následující růst závislosti pro vzorky temperované při vyšších teplotách bude zřejmě souviset nejen se sníženou tvorbou  $V_{sn}$ , ale také s růstem koncentrace vakancí po síře  $V_s$ , jejichž energie tvorby se v této oblasti přiblíží energii tvorby  $V_{sn}$ . Zvyšující se obsah těchto dvou poruch by mohl vést k tvorbě neaktivních nenabitých klastrů ( $nV_s + V_{sn}$ ), neaktivních multivakancí a ke vzniku nanoinkluzí  $SnS_2$  (dvě substance p-typ  $SnS$  a n-typ  $SnS_2$ ) [29; 58] nebo by mohlo dojít ke vzniku poruch  $Sn_s$ , nebo ke vzniku jiného typu nositele náboje – těžkých děr. Analýza efektivní hmotnosti děr pomocí Pisarenkova grafu naznačila, že “průměrná“ efektivní hmotnost se u jednotlivých vzorků mírně mění a není tedy vyloučena i přítomnost lehkých a těžkých děr.

Na závěr byl vyhodnocen výkonový faktor (PF), jež slouží pro posouzení materiálu z hlediska použitelnosti v oblasti termoelektrických aplikací. Výkonový faktor pro všechny vzorky s teplotou měření klesal. Výjimkou byl vzorek temperovaný při 400 °C, který měl během celé teplotní závislosti poměrně konstantní hodnotu PF. Nejvyšší hodnoty výkonového faktoru, dosáhl díky vyšší hodnotě elektrické vodivosti i Seebeckova koeficientu vzorek temperovaný při 700 °C, a to hodnoty přibližně  $1 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$  při teplotě měření 100 K.

## REFERENCE A ZDROJE

- [1] D'ANGELO, Matteo; GALASSI, Carmen a LECIS, Nora. Thermoelectric Materials and Applications: A Review. Online. *Energies*. 2023, roč. 6409, č. 16. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/en16176409>. [cit. 2025-04-20].
- [2] *Termoelektrické materiály*. Online. In: Univerzita Pardubice. Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/termo-materialy.html>. [cit. 2025-04-30].
- [3] DUMÉ, Isabelle. *Polycrystalline thermoelectric breaks record for heat conversion efficiency*. Online. In: Physicsworld. 2021. Dostupné z: <https://physicsworld.com/a/polycrystalline-thermoelectric-breaks-record-for-heat-conversion-efficiency/>. [cit. 2025-04-09].
- [4] STRAITROVA, K.; CIZEK, J.; HOLY, V.; PLECHACEK, T.; BENES, L. et al. Vacancies in SnSe single crystals in a near-equilibrium state. 2019, roč. 99, č. 035306, s. 1-12. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.035306>.
- [5] LEE, HoSung. *Thermoelectrics Design and Materials*. Online. John Wiley & Sons, ©2017. ISBN 9781118848920 (epdf). Dostupné z: [https://www.academia.edu/73566131/Thermoelectrics\\_Thermoelectrics\\_Design\\_and\\_Materials](https://www.academia.edu/73566131/Thermoelectrics_Thermoelectrics_Design_and_Materials). [cit. 2025-04-20].
- [6] KUMAR, Ashish; BANO, Sahiba; GOVIND, Bal; BHARDWAJ, A.; BHATT, Komal et al. A Review on Fundamentals, Design and Optimization to High ZT of Thermoelectric Materials for Application to Thermoelectric Technology. Online. *Journal of Electronic Materials*. 2021, roč. 50, s. 6037-6059. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09153-7>. [cit. 2025-04-25].
- [7] *Stannous Sulfide*. Online. In: The Merck Index Online. ©2025. Dostupné z: <https://merckindex.rsc.org/monographs/m10188>. [cit. 2025-03-08].
- [8] ANTHONY, John W.; BIDEAUX, Richard A. a BLADH, Kenneth W. (ed.). *Herzenbergite*. Online. In: Handbook of Mineralogy. Mineralogical Society of America, ©2022. Dostupné z: <https://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/herzenbergite.pdf>. [cit. 2025-03-08].

- [9] *Tin(II) sulfide, 99.5%, Thermo Scientific Chemicals*. Online. In: Fisher Scientific. Dostupné z: <https://www.fishersci.com/shop/products/tin-ii-sulfide-99-5-thermo-scientific/AA1405114?searchHijack=true&searchTerm=tin-ii-sulfide-99-5-thermo-scientific&searchType=Rapid&matchedCatNo=AA1405114>. [cit. 2025-03-08].
- [10] *Tin(II) sulfide*. Online. In: GESTIS-Stoffdatenbank. Dostupné z: <https://gestis.dguv.de/data?name=004550&lang=en>. [cit. 2025-03-08].
- [11] HE, Wenke; ; DONG, Jin-Feng; QIU, Yang; FU, Liangwei et al. Remarkable electron and phonon band structures lead to a high thermoelectric performance  $ZT > 1$  in earth-abundant and eco-friendly SnS crystals. Online. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, č. 21, s. 1-23. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C8TA03150A>. [cit. 2025-04-25].
- [12] BANAI, R. E.; BURTON, L. A.; CHOI, S. G.; HOFHERR, F.; SORGENFREI, T. et al. Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal  $\alpha$ -SnS. Online. *Journal of Applied Physics*. 2014, roč. 013511, č. 116, s. 1-7. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4886915>. [cit. 2025-04-29].
- [13] NORTON, K. J.; ALAM, F. a LEWIS, D. J. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of Bulk and Two-Dimensional Tin (II) Sulfide (SnS). Online. *Applied Sciences*. 2021, roč. 11, č. 5, s. 1-36. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/app11052062>. [cit. 2025-03-09].
- [14] SKIPIDAROV, Sergey a NIKITIN, Mikhail (ed.). *Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts*. Online. Springer, 2019. ISBN 978-3-030-12057-3. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-12057-3>. [cit. 2025-03-09].
- [15] WENKE, He; RAN, Ang a LI-DONG, Zhao. Remarkable electron and phonon transports in low-cost SnS: A new promising thermoelectric material. Online. *SCIENCE CHINA Materials*. 2022, roč. 65, č. 5, s. 1143-1155. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1945-1>. [cit. 2025-03-09].
- [16] TILLEY, Richard J. D. *DEFECTS IN SOLIDS*. Online. John Wiley & Sons, Inc., Publication, ©2008. ISBN 978-0-470-07794-8. Dostupné z: [https://portal.tpu.ru/SHARED/e/EIKUPREKOVA/my\\_links/Tab/Defects%20in%20solids%20by%20Richard%20J.%20D.%20Tilley%20\(z-lib.org\).pdf](https://portal.tpu.ru/SHARED/e/EIKUPREKOVA/my_links/Tab/Defects%20in%20solids%20by%20Richard%20J.%20D.%20Tilley%20(z-lib.org).pdf). [cit. 2025-04-21].

- [17] KUMAGAI, Yu; BURTON, Lee A.; WALSH, Aron a OBA, Fumiyasu. Electronic Structure and Defect Physics of Tin Sulfides: SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>. Online. *Physical Review Applied*. 2016, roč. 6, č. 014009, s. 1-14. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.6.014009>. [cit. 2025-04-22].
- [18] ZHOU, Min; SNYDER, G. Jeffrey; LI, Laifeng a ZHAO, Li-Dong. Lead-free tin chalcogenide thermoelectric materials. Online. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2016, roč. 3, s. 1449-1463. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6QI00263C>. [cit. 2025-04-09].
- [19] TAN, Quing; ZHAO, Li-Dong; LI, Jing-Feng; WU, Chao-Feng; WEI, Tian-Ran et al. Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS. Online. *Royal Society of Chemistry*. 2014, č. 2, s. 17302-17306. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c4ta04462b>. [cit. 2025-04-12].
- [20] Doping achieves High Thermoelectric Performance in SnS: A First-Principles Study. Online. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022, č. 14. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24028>. [cit. 2025-04-11].
- [21] SUZUKI, Issei. Carrier control in SnS by doping: A review. Online. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2023, roč. 131, č. 10, s. 777-788. ISSN 777-788. Dostupné z: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.23098>. [cit. 2025-04-12].
- [22] WU, Hong; LU, Xu; WANG, Guoyu; PENG, Kunling; CHI, Hang et al. Sodium-Doped Tin Sulfide Single Crystal: A Nontoxic Earth-Abundant Material with High Thermoelectric Performance. Online. *Advanced Energy Materials*. 2018, roč. 8, č. 20. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aenm.201800087>. [cit. 2025-04-09].
- [23] , Asfandiyar; CAI, Bowen; ZHAO, Li-Dong a LI, Jing-Feng. High thermoelectric figure of merit  $ZT > 1$  in SnS polycrystals. Online. *Journal of Materiomics*. 2020, roč. 1, č. 4, s. 77-85. ISSN 2352-8478. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.12.003>. [cit. 2025-04-11].
- [24] ČERMÁK, P.; HEJTMÁNEK, J.; PLECHÁČEK, T.; NAVRÁTIL, J.; KAŠPAROVÁ, J. et al. Thermoelectric properties and stability of Tl-doped SnS. Online. *Journal of Alloys and Compounds*. Roč. 811. ISSN 0925-8388. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151902>. [cit. 2025-04-12].

- [25] CHEN, Yue-Xing; GE, Zhen-Hua; YIN, Meijie; FENG, Dan; HUANG, Xue-Qin et al. Understanding of the Extremely Low Thermal Conductivity in High-Performance Polycrystalline SnSe through Potassium Doping. Online. *Advanced Funcional Materials*. 2016, roč. 26, č. 37, s. 6836-6845. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.201602652>. [cit. 2025-05-01].
- [26] ZHI-CHENG, HUANG; YAO, YAO; JUN, PEI; JIN-FENG, DONG; BO-PING, ZHANG et al. Preparation and Thermoelectric Property of n-type SnS. Online. *Journal of Inorganic Materials*. 2019, roč. 34, č. 3, s. 322-327. Dostupné z: <https://doi.org/10.15541/jim20180293>. [cit. 2025-05-01].
- [27] HU, Xuegao; HE, Wenke; WANG, Dongyang; HUANG, Zhiwei a ZHAO, Li-Dong. Thermoelectric Transport Properties of n-type Tin Sulfide. Online. *Acta Materialia, Inc.* 2019. Dostupné z: <https://doi.org/10.2139/ssrn.3391558>. [cit. 2025-05-01].
- [28] *How does thermal annealing modify semiconductor properties*. Online. In: Thermal Engineering. ©2025. Dostupné z: <https://www.thermal-engineering.org/how-does-thermal-annealing-modify-semiconductor-properties/>. [cit. 2025-04-25].
- [29] SRAITROVA, K.; CIZEK, J.; HOLY, V.; PLECHACEK, T.; BENES, L. et al. Vacancies in SnSe single crystals in a near-equilibrium state. Online. *Physical Review B*. 2019, roč. 035306, č. 99, s. 1-12. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.035306>. [cit. 2025-04-30].
- [30] ANDRADE-ARVIZU, Jacob A.; COUREL-PIEDRAHITA, Maykel a VIGIL-GALÁN, Osvaldo. SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years. Online. *Mater Sci: Mater Electron*. 2015, roč. 26, s. 4541-4556. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3050-z>. [cit. 2025-05-01].
- [31] SHAH, Arvind (ed.). *Solar Cells and Modules*. Online. 301. Springer Nature Switzerland, 2020. ISBN 978-3-030-46487-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-46487-5>. [cit. 2025-05-01].
- [32] DRAŠAR, Čestmír. *FYZIKA 1*. Martin ADAM. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2021. ISBN 978-80-7560-354-8.

- [33] Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements. Online. In: GOUPIL, Christophe (ed.). *Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements*. Weinheim: Wiley, ©2016. ISBN 978-3-527-41337-9. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=XQemCgAAQBAJ&pg=PA2&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.cz/books?id=XQemCgAAQBAJ&pg=PA2&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false). [cit. 2024-12-30].
- [34] GOLDSMID, H. Julian (ed.). *Introduction to Thermoelectricity*. Online. Second Edition. Volume 121. Berlin: Springer, ©2010, 2016. ISBN 2196-2812. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7>. [cit. 2024-12-31].
- [35] YANG, Bao a WANG, Peng, BAR-COHEN, Avram (ed.). Fundamentals of Thermoelectrics. Online. In: *Encyclopedia of Thermal Packaging*. 4. Word Scientific Publishing, ©2013, s. 1-38. ISBN 978-981-4313-78-0. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpETPSTPT5/cid:kt00BUUR8S/viewerType:khtml//root\\_slug:encyclopedia-thermal/url\\_slug:thermoelectric-transport?\\_q=bulk%20thermoelectric&b-content-type=encyclopedia&b-q=bulk%20thermoelectric&include\\_synonyms=no&sort\\_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=1&q=bulk%20thermoelectric](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpETPSTPT5/cid:kt00BUUR8S/viewerType:khtml//root_slug:encyclopedia-thermal/url_slug:thermoelectric-transport?_q=bulk%20thermoelectric&b-content-type=encyclopedia&b-q=bulk%20thermoelectric&include_synonyms=no&sort_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=1&q=bulk%20thermoelectric). [cit. 2024-12-31].
- [36] ZEVALKINK, Alex; SMIADAK, David M.; BLACKBURN, Jeff L.; FERGUSON, Andrew J.; CHABINYC, Michael L. et al. A practical field guide to thermoelectrics: Fundamentals, synthesis, and characterization. Online. *Applied Physics Reviews*. 2018, roč. 5, č. 2, s. 1-50. ISSN 1931-9401. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.5021094>. [cit. 2024-12-31].
- [37] *Seebeck Effect*. Online. In: BYJU'S. ©2024. Dostupné z: <https://byjus.com/physics/seebeck-effect/>. [cit. 2025-01-01].
- [38] HWESON, Alex C., ZLATIC, Veljko (ed.). *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*. Online. Springer, ©2009. ISBN 978-90-481-2892-1. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2892-1>. [cit. 2025-01-01].
- [39] STROSKI, Pedro Ney. *Seebeck and Peltier effects*. Online. In: Electrical Library. 23/06/2021. Dostupné z: <https://www.electricalibrary.com/en/2021/06/23/seebeck-and-peltier-effects/>. [cit. 2025-01-01].

- [40] *What is the Peltier Effect? Peltier Cell, its Applications*. Online. In: Electrical Volt. ©2024. Dostupné z: [https://www.electricalvolt.com/what-is-the-peltier-effect-peltier-cell-its-applications/?utm\\_content=cmp-true](https://www.electricalvolt.com/what-is-the-peltier-effect-peltier-cell-its-applications/?utm_content=cmp-true). [cit. 2025-01-01].
- [41] *Thomson effect*. Online. In: Britannica. ©2025, 27. prosince, 2024. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/Thomson-effect>. [cit. 2025-01-01].
- [42] *Thomson's Effect Formula*. Online. In: Electricity-Magnetism. ©2025. Dostupné z: <https://www.electricity-magnetism.org/thomsons-effect-formula/>. [cit. 2025-01-01].
- [43] WESTGATE, C. R., CHIEN, C. L. (ed.). *The Hall Effect and Its Applications*. Online. New York: Springer New York, 2013. ISBN 978-1-4757-1367-1. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1367-1>. [cit. 2025-03-02].
- [44] *Hall Effect Measurements*. Online. In: National Institute of Standards and Technology. 2008, July 19, 2022. Dostupné z: <https://www.nist.gov/pml/nanoscale-device-characterization-division/popular-links/hall-effect>. [cit. 2025-03-02].
- [45] SCHROEDER, Dieter K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Online. Third Edition. John Wiley, ©2006. ISBN 978-0-471-73906-7, 0-471-73906-5. Dostupné z: <https://www.wiley.com/en-us/Semiconductor+Material+and+Device+Characterization%2C+3rd+Edition-p-9780471739067>. [cit. 2025-03-02].
- [46] *Hall Effect*. Online. In: ScienceFacts.net. ©2025, 11 srpna 2024. Dostupné z: <https://www.sciencefacts.net/hall-effect.html>. [cit. 2025-03-02].
- [47] HELMAR, Frank. *Fyzika a technika polovodičů*. Praha: SNTL, 1990. ISBN 80-03-00401-2.
- [48] WASEDA, Yoshio; MATSUBARA, Eiichiro a SHINODA, Kozo. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Online. Berlin: Springer-Verlag, 2011. ISBN 978-3-642-16635-8. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>. [cit. 2025-03-06].
- [49] DINNEBIER, Robert E. a BILLINGE, Simon J. L. (ed.). *Powder Diffraction Theory and Practice*. Online. The Royal Society of Chemistry, 10 Mar 2008. ISBN 978-0-85404-231-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/9781847558237>. [cit. 2025-03-05].

- [50] GOLDSTEIN, Joseph I.; NEWBURY, Dale E.; ECHLIN, Patrick; JOY, David C.; LYMAN, Charles E. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: X-Ray Spectral Measurement: EDS and WDS*. Online. Third Edition. NY: Springer New York, 2012. ISBN 978-1-4615-0215-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>. [cit. 2025-04-26].
- [51] *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*. Online. In: . Dostupné z: [https://fy.chalmers.se/~f10mh/Halvarsson/EM\\_intro\\_course\\_files/EDX%20intro%202.pdf](https://fy.chalmers.se/~f10mh/Halvarsson/EM_intro_course_files/EDX%20intro%202.pdf). [cit. 2025-04-26].
- [52] GONZALEZ, Joseph M.; NGUYEN-CONG, Kien; STEELE, Brad A. a OLEJNIK, Ivan I. Novel phases and superconductivity of tin sulfide compounds. Online. *The Journal of Chemical Physics*. 2018, roč. 148, č. 19. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.5018434>. [cit. 2025-04-28].
- [53] GEORG VON SCHNERING, Hans a WIEDEMEIER, Heribert. The high temperature structure of  $\beta$ -SnS and  $\beta$ -SnSe and the B16-to-B33 type  $\lambda$ -transition path. Online. *De Gruyter Brill*. 2010, roč. 156, č. 1-2, s. 143-150. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/zkri.1981.156.1-2.143>. [cit. 2025-04-28].
- [54] CHATTOPADHYAY, T.; PANNETIER, J. a VON SCHNERING, H. G. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. Online. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1986, roč. 47, č. 9, s. 879-885. ISSN 0022-3697. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(86\)90059-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(86)90059-4). [cit. 2025-04-27].
- [55] ZICH, Jan; MÍŠEK, Martin; HOLÝ, Václav; CARVA, Karel; ČÍŽEK, Jakub et al.  $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  superconductivity, dimensional transport, and high electron mobility are associated with the natural nanostructure of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  single crystals. Online. *Physical Review B*. 2023, roč. 125308, č. 108, s. 1-13. ISSN 2469-9969. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.125308>. [cit. 2025-04-30].
- [56] BANNIKOV, M. I.; SELIVANOV, Yu G.; MARTOVITSKII, V. P.; PRUDKOGLYAD, V. A. a KUNTSEVICH, A. Yu. Doping with FeSe greatly enhances mobility in topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  single crystals. Online. *Journal of Applied Physics*. 2025, roč. 035102, č. 137. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/5.0238440>. [cit. 2025-04-30].

- [57] NAVRÁTIL, J.; CAHA, O.; KOPEČEK, J.; ČERMÁK, P.; PROKLEŠKA, J. et al. Electronic properties of Fe impurities in SnS van der Waals crystals – Revealing high-mobility holes. Online. *Materials Science & Engineering*. 2024, roč. 301. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117148>. [cit. 2025-05-02].
- [58] SUZUKI, Issei; KAWANISHI, Sakiko; OMATA, Takahisa a YANAGI, Hiroshi. Current status of n-type SnS: paving the way for SnS homojunction solar cells. Online. *Journal of Physics: Energy*. 2022, roč. 042002, č. 4, s. 1-13. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac86a1>. [cit. 2025-04-27].