

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**Ar bismuta un atntimona halkogenīdu un CNT heterostruktūrām
modificētu polimēru nanokompozītu izgatavošana, raksturošana un
pielietojums termoelektriskās ierīcēs**

BAKALAURA DARBS

Autors: **Krišjānis Buks**

Studenta apliecības Nr.: kb16010

Darba vadītājs: Dr.chem. Donāts Erts

Darba vadītāja: Dr.phys. Jana Andžāne

RĪGA 2019

ANOTĀCIJA

Termoelektriski nanokompozīti, kas modificēti ar oglekļa nanocaurulītēm (CNT), ir pēdējos gados interesi izraisījis pētījumu lauks, galvenokārt saistībā ar to potenciālo pielietojumu elastīgu elektroierīču, tai skaitā termoelektrisko ierīču, ražošanā. Tomēr, salīdzinot neorganiskajiem termoelektriskajiem materiāliem, uz polimēriem bāzētas termoelektriskās ierīces ievērojami atpaliek termoelektriskajā efektivitātē.

Šajā darbā uz polimēru bāzes veidoti nanokompozīti tika modificēti ar CNT, uz kurām uzsynetēts Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 , plaši pielietoti n- un p-tipa pusvadītāji, kas piesaistījuši pētnieku uzmanību ar izcilām termoelektriskajām un topoloģisko dielektriķu īpašībām.

Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 nanostrukturās tika synetētas ar bezkatalizatora fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi. Iegūtās $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CNT}$ un $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{CNT}$ heterostruktūras tika iemaisītas PEDOT:PSS un PVS polimēru matricās. Iegūto heterostruktūru nanokompozītu morfoloģija un ķīmiskais sastāvs tika analizēts, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju un enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektroskopiju. To termoelektriskās un elektriskās īpašības tika analizētas ar laboratorijā veidotu iekārtu, fizikālo īpašību mērījumu sistēmu (PPMS) un potenciostatu. Ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CNT}$ un $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{CNT}$ modificēti nanokompozīti tika salīdzināti ar citiem termoelektriskajiem nanokompozītiem. Tika analizēti potenciāli nanokompozītu pielietojumi termoelektriskās ierīcēs.

Atslēgvārdi: Termoelektriskie materiāli, oglekļa nanocaurulītes, bismuta selenīds, antimona telurīds, termoelektriskā efektivitāte.

ABSTRACT

In recent years thermoelectric (TE) nanocomposites modified with carbon nanotubes (CNTs) has been a widely studied field due to their potential applications in flexible electronics, including thermoelectric devices. However, compared to inorganic thermoelectric materials, polymer-based thermoelectric devices significantly lack the thermoelectric efficiency.

In this work polymer based nanocomposites were modified with CNT's coated with Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 , well known n- and p-type thermoelectric materials with a narrow band gap and with topological insulator (TI) properties.

Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 nanostructures were synthesised via catalyst-free vapour-solid deposition technique. The $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CNT}$ and $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{CNT}$ heterostructures were then melt processed into PEDOT:PSS and PVA polymer matrices. The morphology of the heterostructures and the nanocomposites was investigated using scanning electron microscopy as well as energy-dispersive X-ray analysis. The electric and thermoelectric properties of the nanocomposites were studied using a home-made experimental setup, a physical property measurement system and a potentiostat. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{CNT}$ and $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{CNT}$ modified nanocomposites were compared to other nanocomposites. Possible applications in thermoelectric devices are discussed.

Key words: Thermoelectric materials, carbon nanotubes, bismuth selenide, antimony telluride, thermoelectric efficiency..

SATURA RĀDĪTĀJS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
1. IEVADS.....	6
2. LITERATŪRAS APSKATS	8
2.1 Termoelektriskais efekts	8
2.2 Termoelektriskās ierīces	9
2.3 Nanokompozīti un izmantotie materiāli.....	11
2.3.1 PEDOT:PSS	11
2.3.2 PVS	12
2.3.3 Bismuta selenīds un antimona telurīds.....	12
2.3.4 Oglekļa nanocaurulītes.....	14
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	16
3.1 Paraugu sagatavošana	16
3.1.1 CNT pamatņu sagatavošana.....	16
3.1.2 Paraugu sintēze	17
3.1.3 Kompozītu izgatavošana.....	18
3.2 Metodes.....	20
3.2.1 Skenējošā elektronu mikroskopija.	20
3.2.2 Enerģijas dispersīvā rentgenstaru spektroskopija.	21
3.2.3 Voltammetrija.	22
3.2.4 Termoelektriskās efektivitātes mērījumi.....	22
4. REZULTĀTI	24
4.1 Polimēru modificēšana ar SWCNT un MWCNT	24
4.2 Sb_2Te_3 un Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēze uz CNT pamatnēm	25
4.3 Sb_2Te_3 /MWCNT un Bi_2Se_3 /MWCNT heterostruktūru raksturojums.	26
4.4 PEDOT:PSS/ Sb_2Te_3 /MWCNT un PVS/ Bi_2Se_3 /MWCNT nanokompozītu raksturojums....	33
5. SECINĀJUMI.....	42
6. DARBA AUTORA IEGULDĪJUMS	43
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI.....	45

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

MWCNT – daudzsienu oglekļa nanocaurulītes

SWCNT – viensienu oglekļa nanocaurulītes

CNT – oglekļa nanocaurulītes

SEM – skenējošais elektronu mikroskops

EDX – enerģijas dispersīvā rentgenstaru spektroskopija (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

PPMS – fizikālo īpašību mērījumu sistēma (*physical property measurement system*)

1. IEVADS

Siltumenerģijas zudumi ir viens no lielākajiem nelietderīgi izmantotās enerģijas avotiem. Amerikas Savienotajās Valstīs 50% no sadedzinātā kurināmā nonāk atmosfērā siltuma zudumu veidā. Šādu siltuma zudumu pārveidei izmantojamā enerģijā arvien biežāk tiek izmantoti termoelektriskie ģeneratori. Galvenās prasības šādu ģeneratoru komerciālai pielietošanai ir augsta termoelektriskā efektivitāte, zemas ražošanas izmaksas un iespēja izveidot kompakta ierīces. [1][2]

Līdz šim kā komerciāli pieejamo termoelektrisko ierīču izejmateriāli ir dominējuši tādi neorganiskie termoelektriskie materiāli kā Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 un Sb_2Te_3 . Lai gan šiem materiāliem ir augsta termoelektriskā efektivitāte, tie ir kaitīgi videi un to ražošana ir dārga un sarežģīta. Kā videi draudzīga alternatīva neorganiskajiem termoelektriskajiem materiāliem pēdējos gados tiek pētīti termoelektriski organiskie materiāli, it sevišķi polimēri. [3] Pētītākais termoelektriskais polimērs ir poli(3,4-etilēndioksitiofēns):poli(stirēnsulfonāts) (PEDOT:PSS), tā galvenās priekšrocības ir vieglais ražošanas process, kā arī iespēja no tā izgatavot elastīgas termoelektriskās ierīces. [4]

Tomēr, tā kā organiskajiem termoelektriskajiem materiāliem ir zema termoelektriskā efektivitāte, to uzlabo, veidojot nanokompozītus, par pildvielu izmantojot grafēnu, daudzsienu un viensienu oglekļa nanocaurulītes (MWCNT un SWCNT), telūru, u.c. [1][5][6] Sevišķi interesanta ir iespēja uzlabot polimēru nanokompozītu termoelektriskās īpašības, izmantojot Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 un Sb_2Te_3 , jo šie materiāli ir piesaistījuši uzmanību ar nesen atklātām topoloģisko dielektriķu īpašībām. [3][7]

Lai gan ir veikti pētījumi par topoloģisko dielektriķu sintēzi uz oglekļa nanocaurulītēm un grafēna, neviena pētnieciskā grupa līdz šim nav mēģinājusi veidot termoelektriskos kompozītus uz polimēru bāzes par pildvielu izmantojot oglekļa nanocaurulītes, kas apaudzētas ar topoloģisko dielektriķu nanostrukturām. [8][9][10] Šādu nanostrukturā izmantošana termoelektrisku nanokompozītu izveidē varētu ievērojami uzlabot uz polimēriem bāzētu termoelektrisko ģeneratoru efektivitāti un pavērt jaunu lapaspusi komerciāli pieejamo ierīču ražošanā.

Šī darba mērķis ir izgatavot p-tipa nanokompozītus uz PEDOT:PSS, p-tipa polimēra, bāzes un n-tipa nanokompozītus uz PVS, elektriski nevadoša polimēra, bāzes, modificēt tos ar uz CNT uzaudzētu topoloģisko dielektriķu (Bi_2Se_3 n-tipa nanokompozītam un Sb_2Te_3 p-tipa nanokompozītam) heterostruktūrām, raksturot to termoelektriskās īpašības, kā arī izvirzīt hipotēzes par iespējamajiem lādiņnesēju mehānismiem.

Darba uzdevumi:

1. Sintezēt Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 nanostruktūras uz oglekļa nanocaurulītēm.
2. Analizēt paraugu morfoloģiju ar skenējošo elektronu mikroskopu.
3. Iepildīt uzsintezētās nanostruktūras vadošu (PEDOT:PSS) un nevadošu (PVS) polimēru matricās.
4. Izmērīt polimēru nanokompozītu termoelektriskās un elektriskās īpašības.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1 Termoelektriskais efekts

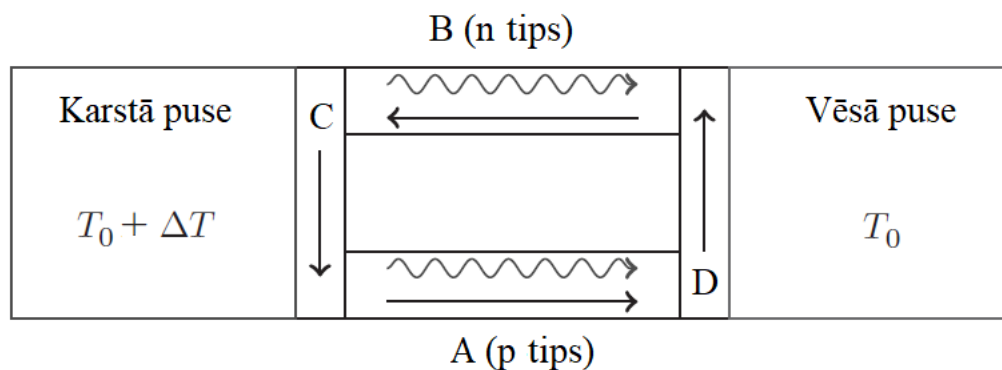
Termoelektriskais jeb Zēbeka efekts raksturo siltumenerģijas pārveidi elektriskajā enerģijā elektriskās strāvas formā. Šī efekta izteiktību raksturo ģenerētais termoelektriskais spriegums. Pie nelielām temperatūras starpībām termoelektriskais spriegums ir proporcionāls temperatūras starpībai. (1.1) [11]

$$\nabla V = -S\nabla T \quad (2.1)$$

Vienādojums (1.1) apraksta termoelektriskā jeb Zēbeka sprieguma ∇V saistību ar paraugam pielikto temperatūras gradientu ∇T . Proporcionalitātes koeficients $S(T)$ ir no temperatūras atkarīga materiāla īpašība, kuru definē kā Zēbeka koeficientu, parasti to izsaka mērvienībās $\mu V K^{-1}$. Tādējādi Zēbeka koeficients raksturo inducētā termoelektriskā sprieguma ΔV attiecību pret paraugam pielikto temperatūras starpību ΔT . Termoelektriskā sprieguma rašanās izskaidrojama ar to, ka parauga apgabalā ar augstāku temperatūru elektroniem ir lielāka enerģija nekā elektroniem apgabalā ar zemāku temperatūru, rezultātā elektroni difundē uz apgabalu ar zemāko temperatūru. Ja abu tipu lādiņnesēju (elektronu un caurumu) difūzija būtu vienāda, tad iestātos līdzsvars un neveidotos rezultējošs lādiņš. Tomēr, tā kā lādiņnesēju izkliede pret piejaukumiem un defektiem ir no lādiņnesēju enerģijas atkarīgs process, elektroni un caurumi difundē ar dažādiem ātrumiem, rezultātā rodas viena tipa lādiņnesēju vairākums parauga vēsajā galā, kas izraisa termoelektrisko spriegumu. Tādējādi Zēbeka koeficientam ir fizikāla nozīme – tas sniedz ieskatu par atompasaules mēroga procesiem, kas norisinās paraugā. [11][12]

2.2 Termoelektriskās ierīces

Par termoelektrisko ierīci jeb ģeneratoru ir uzskatāma jebkura cietvielu ierīce, kura tiešā veidā temperatūras gradienta dēļ siltumenerģiju pārvērš elektriskajā enerģijā, balstoties uz Zēbeka efektu. Termoelektriskie ģeneratori funkcionē kā siltumdzinēji, tomēr, atšķirībā no tradicionālajiem siltumdzinējiem, termoelektriskajiem ģeneratoriem ir tādas priekšrocības kā kompakts izmērs, kustīgu detaļu neesamība, tiem ir nepieciešama minimāla uzraudzība, tie var būt elastīgi, tie ir drošāki un nerada kaitīgus izmešus, kā arī to darbība nav atkarīga no to novietojuma telpā. Tipiska termoelektriskā ģeneratora shēma ir redzama 2.1 att.. [11][13][14]



2.1 att. Termoelektriskā ģeneratora shēma [12]

2.x att. redzams, ka termoelektriskais ģenerators sastāv no divām pusvadītāju daļām – n tipa (B) un p tipa (A) “kājām”, kā arī no divām elektrovadošām daļām (C un D), kas savieno pusvadītāju “kājas”. Ja starp ģeneratora galiem pastāv temperatūras starpība, tad slēgumā plūst strāva.

Termoelektriskā ģeneratora efektivitāti vislabāk raksturo tā saucamais “Z faktors”, kuru ietekmē 3 konkrētās sistēmas raksturlielumi – Zēbeka koeficients S , īpatnējā elektrovadītspēja σ un siltumvadītspēja κ . (2.2). [12]

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad (2.2)$$

Lielumu σS^2 vienādojumā (2.2) mēdz saukt par jaudas faktoru, tas raksturo lādiņnesēju transporta īpašības ģenerators pusvadītāju daļās. [11] Tā kā “Z faktora” mērvienības ir K^{-1} , tad bieži materiāla termoelektriskais sniegums tiek raksturots ar bezdimensionālu lielumu ZT , kur T ir vidējā temperatūra starp ierīces karsto un vēso pusi. [12]

Tā kā Zēbeka koeficients un elektriskā un termiskā vadītspēja ir savā starpā saistīti lielumi, ZT palielināšana nav triviāla problēma, piemēram, metālos ir gan laba elektriskā vadītspēja, gan laba siltumvadītspēja. [12] Metālu un pusvadītāju siltumvadītspējā ieguldījumu dod divi atšķirīgi mehānismi – kristāltrežģa svārstību jeb fononu siltumvadītspēja $\kappa_f(T)$ un elektronu siltumvadītspēja $\kappa_e(T)$. (2.3). [11]

$$\kappa(T) = \kappa_f(T) + \kappa_e(T) \quad (2.3)$$

Termoelektriskās efektivitātes palielināšanai tipiski samazina fononu siltumvadītspēju $\kappa_f(T)$, tas tiek panākts, izkliedējot fononus pret piejaukumu atomiem vai veidojot nanostrukturētus materiālus, tādejādi izkliedējot fononus uz nanostruktūru robežām. [15][16]

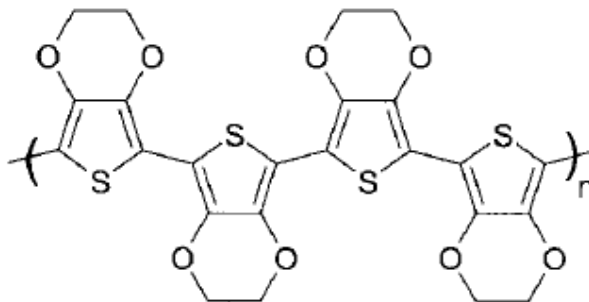
Galvenais trūkums termoelektriskajos ģeneratoros ir to zemā efektivitāte, parasti tā ir ap 10 %. [13] Līdz šim augstākā ZT vērtība, kas sasniegta termoelektriskajiem materiāliem, ir 1,3. Tas panākts izmantojot piecpadsmītās grupas metālu halkogenīdus – Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 . [17] Tomēr, lai termoelektriskie ģeneratori varētu tikt uzskatīti par komerciāli konkurētspējīgiem ar tradicionāliem elektroenerģijas avotiem, ZT būtu jābūt virs 3. [18]

2.3 Nanokompozīti un izmantotie materiāli

Par nanokompozītiem sauc materiālus, kuri sastāv no nanostrukturētas pildvielas un makroskopiskas matricas, kura parasti ir polimērs. Par pildvielām parasti tiek izmantoti dažādu māli, nanokeramikas, nanocaurulītes, metālu nanodaļiņas, u.c. Pēdējo gadu progress nanotehnoloģiju attīstībā, kā arī plašās iespējas variēt ar dažādiem polimēriem, padara nanokompozītus par komerciāli konkurētspējīgiem materiāliem ar uzlabotām mehāniskajām, optiskajām, elektriskajām, u.c. īpašībām. [19] Turpmāk nodaļā apskatīti šajā pētījumā izmantotie materiāli termoelektriska nanokompozīta izveidei.

2.3.1 PEDOT:PSS

Astoņdesmito gadu otrajā pusē Vācijā tika izstrādāts poli(3,4-etilēndioksitiofēns) (PEDOT) – elektrovadošs polimērs ar īpatnējo elektrovadītspēju ap $300 \frac{S}{cm}$, kas atbilst pusvadītāju elektrovadītspējai. Tā kā pats PEDOT ir nešķīstošs, tas tiek stabilizēts ar poli(stirēnsulfonātu) (PSS), tas ļauj veidot stabilas dispersijas un plānās kārtiņas. Komerciāli priekš labi vadošām polimēru kārtiņām izmanto PEDOT:PSS ar masu attiecību 1:2,5. PEDOT:PSS sistēmā strāvas vadīšanā ieguldījumu dod tikai caurumi, ja sistēmā tiek injicēti brīvie elektroni, tad tie rekombinējas ar oksidētu PEDOT. [20][21]



2.2 att. PEDOT struktūrformula [20]

PEDOT:PSS piemīt arī termoelektriskās īpašības, istabas temperatūrā tīram PEDOT:PSS termoelektriskā efektivitāte (ZT) ir aptuveni 10^{-3} , tas ir ļoti maz, salīdzinot ar neorganiskajiem termoelektriskajiem materiāliem. [22] Daudz augstākus ZT ar PEDOT:PSS ir iespējams sasniegt, apstrādājot PEDOT:PSS ar dimetilsulfoksīdu (DMSO) un etilēnglikolu ($ZT = 0,4$) vai veidojot kompozītmateriālus ar termoelektriskām nanostrukturām, piemēram, SWCNT ($ZT = 0,5$) vai Bi_2Te_3 ($ZT = 10^{-2}$). [3][23][24] PEDOT:PSS galvenās priekšrocības termoelektrisko ģeneratoru ražošanā ir tā elastība, vieglais ražošanas process, kā arī fakts, ka tas ir videi daudz draudzīgāks materiāls nekā neorganiskie materiāli. Šo iemeslu dēļ PEDOT:PSS var izmantot kā p tipa “kāju” termoelektriskajās ierīcēs. [4]

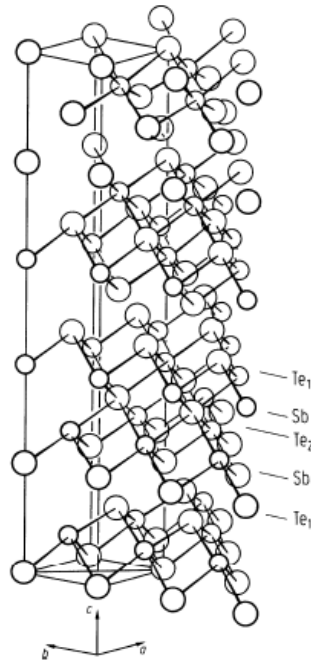
2.3.2 PVS

Polivinilspirts (PVS) ir elektriski nevadošs polimērs, kuru, tāpat kā citus nevadošus polimērus, piemēram, polietilēntereftalātu (PET), izmanto kā polimēra matricu elastīgu elektrovadošu kompozītu iegūšanai, sevišķi, ja nepieciešams iegūt n- tipa kompozītmateriālu. [5] Viena no būtiskajām PVS priekšrocībām ir tā, ka tas ir otrreizēji pārstrādājams polimērs. Tā kā n tipa elektrovadošajiem polimēriem pašiem par sevi ir zema stabilitāte, tie ir mazāk izplatīti elastīgu elektrisko ierīču izveidē. [25]

2.3.3 Bismuta selenīds un antimona telurīds

Bismuta selenīds un antimona telurīds ir piecpadsmītās grupas metālu halkogenīdi, tie ir pusvadītāji ar šaurām aizliegtajām zonām (Bi_2Se_3 – n-tipa pusvadītājs ar 0,3 eV lielu aizliedzto zonu, Sb_2Te_3 – p-tipa pusvadītājs ar 0,28 eV lielu aizliedzto zonu). [26][27] Gan Bi_2Se_3 , gan Sb_2Te_3 kristālrežģu elementāršūnām ir romboedriska struktūra ar D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) telpisko grupu, savukārt Bi_2Se_3 kristālrežģa konstantes ir $a = 4,138 \text{ \AA}$ un $c = 28,64 \text{ \AA}$, Sb_2Te_3 kristālrežģa konstantes ir $a = 4,250 \text{ \AA}$ un $c = 30,35 \text{ \AA}$. [28] Kā redzams 2.3 att., tad Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 uzbūve ir slāņaina, tā sastāv no piecslāņu struktūrām c ass virzienā, kurās $\text{Te}_1\text{-Sb-Te}_2\text{-Sb-Te}_1$

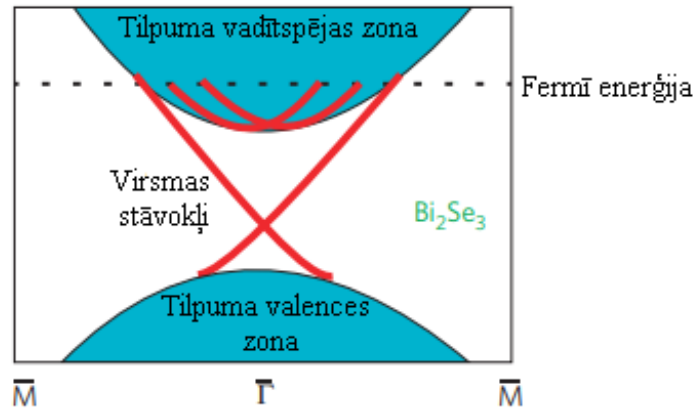
un $\text{Se}_1\text{-Bi-Se}_2\text{-Bi-Se}_1$ atomu slāņi savā starpā ir saistīti ar kovalentajām saitēm, savukārt piecslāņu struktūras savā starpā ir saistītas ar Van der Vālsa saitēm. [28]



2.3 att. Sb_2Te_3 kristāla struktūra, Sb un Te atomu vietā analogiski var būt Bi un Se atomi Bi_2Se_3 gadījumā [29]

Gan Sb_2Te_3 , gan Bi_2Se_3 ir izteikts termoelektriskais efekts ar īpaši augstu termoelektrisko efektivitāti. Tipiski komerciāli pieejamu Sb_2Te_3 un Bi_2Se_3 tilpummateriālu ZT vērtības pie istabas temperatūras ir ap 1. [30] Pēdējos gados ir izdevies ar dažādām metodēm uzlabot Sb_2Te_3 un Bi_2Se_3 termoelektrisko efektivitāti, piemēram, veidojot $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ kārtiņu superrežģus ($ZT = 2,4$) vai nanostrukturējot tilpummateriālus ($ZT = 1,4$). [31][32]

Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 un Bi_2Te_3 ir piesaistījuši pētnieku uzmanību ar tiem nesen atklātajām topoloģisko dielektriķu īpašībām. [28] Topoloģiskie dielektriķi ir jauna matērijas kvantu fāze, kas tika teorētiski paredzēta 2005. gadā. [33] Tie atšķiras no parastiem metāliem vai izolatoriem ar to, ka materiāla tilpumā tie ir dielektriski (tiem ir tilpuma aizliegtā zona), savukārt uz virsmas (vai uz malām 2D gadījumā) tie ir vadoši spina-polarizētu virsmas stāvokļu klātbūtnes dēļ [28]. 3D topoloģiskā dielektriķa virsmas stāvokļi sastāv nepāra skaita ar Dīraka konusiem (2.4. att.), kuri Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 un Bi_2Te_3 gadījumā atrodas punktā Γ uz Brilljuena zonas virsmas, rezultātā veidojas virsmas stāvokļi, kuri veido pāreju starp valences un vadītspējas zonām. [28]



2.4 att. Virsmas stāvokļu un tilpuma zonu shēma Bi_2Se_3 [34]

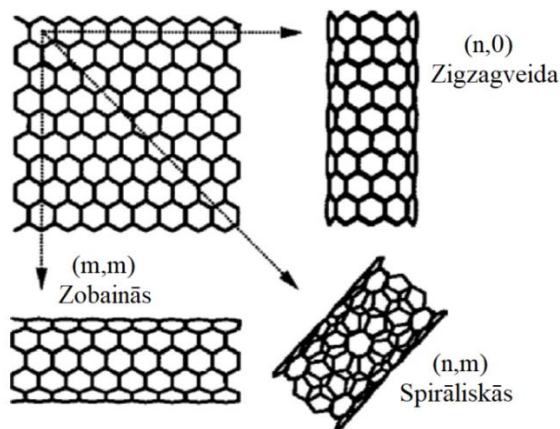
Teorētiskie un eksperimentālie pētījumi liecina, ka, samazinot Bi_2Se_3 nanostruktūru biezumu līdz 3 piecslāņu struktūru biezumam, ir iespējams hibridizēt virsmas stāvokļus, tādējādi atverot tilpuma aizliegtu zonu. [27] Rezultātā elektrovadītspējā ieguldījumu dod tikai virsmas stāvokļi, savukārt tilpuma dielektriskums palielina fononu izkliedi, tādējādi samazinot siltumvadītspēju un līdz ar to ievērojami uzlabojot ZT [35]

2.3.4 Oglekļa nanocaurulītes

Par oglekļa nanocaurulīti (CNT) var uzskatīt cilindrisku grafēna loksni. CNT garuma-diametra attiecība parasti ir 10^4 - 10^5 , tādēļ CNT var uzskatīt viendimensionāliem nanomateriāliem. CNT var klasificēt vai nu pēc to simetrijas, proti, pēc heksagonālajā kristālrežģī esošo oglekļa gredzenu orientācijas attiecībā pret nanocaurulītes simetrijas asi, vai arī pēc to uzbūves - CNT iedala viensienu oglekļa nanocaurulītēs (SWCNT), kas sastāv no vienas cilindriskas grafēna loksnes ar diametru 0,7-10 nm, vai daudzsienu oglekļa nanocaurulītēs (MWCNT), kas sastāv no vairākām koaksiālām grafēna loksniem un var būt ar lielāku diametru. Pēc simetrijas caurulītes iedala zobainajās (*armchair*), zigzagveidīgajās un spirāliskajās (*chiral*) 2.5 att.. CNT simetriju parasti apraksta ar formulu

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), \quad (0 \leq |m| \leq n) \quad (2.4)$$

(kur \mathbf{C}_h ir hirālais vektors, \mathbf{a}_1 un \mathbf{a}_2 ir virziena vektori heksagonālā kristālrežģa plaknē, n un m ir hirālie koeficienti). [36]



2.5 att. CNT iedalījums pēc to simetrijas [37]

CNT elektriskās īpašības ir būtiski atkarīgas no to ģeometrijas. Lai gan grafēnam nav aizliegtās zonas, CNT var būt gan ar metālisku vadītspēju, gan ar pusvadītāju īpašībām, pie tam ar dažāda platuma aizliegtajām zonām. CNT aizliegtās zonas struktūra atkarīga no ģeometriskajiem parametriem, proti, no hirālajiem koeficientiem (n, m) . Piemēram, zobainajām CNT ir metāliskas īpašības, savukārt spirāliskās un zigzagveida CNT izrāda pusvadītāju īpašības. [36][38] To elektrisko īpašību dēļ CNT tīklojumi bieži tiek izmantoti dažādu elastīgu kompozītmateriālu elektrisko īpašību uzlabošanā, kā arī kondensatoru un elektrodu izveidē. [39][40]

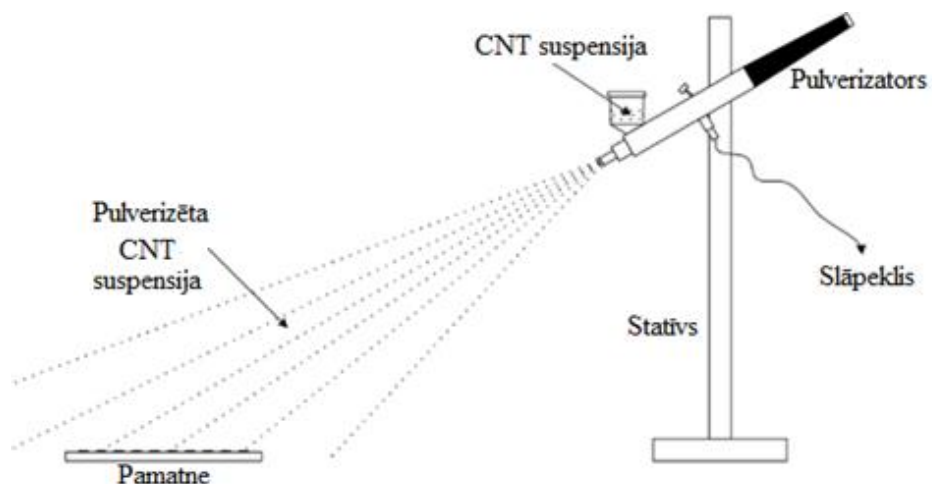
CNT termiskās īpašības, tāpat kā elektriskās īpašības, spēcīgi ietekmē caurulīšu ģeometrija. CNT siltumvadītspējas koeficients var būt ar vērtībām no $6600 \frac{W}{mK}$ atsevišķām SWCNT līdz pat $0,1 \frac{W}{mK}$ MWCNT tīklojumiem. CNT piemīt arī termoelektriskās īpašības - skābekļa atmosfērā CNT Zēbeka koeficients ir pozitīvs, kas liecina par pozitīvu lādiņnesēju mehānismiem. Tā kā ar CNT ir iespējams iegūt pārklājumus ar zemu siltumvadītspējas koeficientu, nesamazinot pārklājuma elektrovadītspēju, kas ir fundamentāla prasība augstai termoelektriskajai efektivitātei, un tas ir arī termoelektrisks nanomateriāls, ir plašas iespējas pielietot CNT termoelektriskajās ierīcēs. [38][41][42]

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1 Paraugu sagatavošana

3.1.1 CNT pamatņu sagatavošana

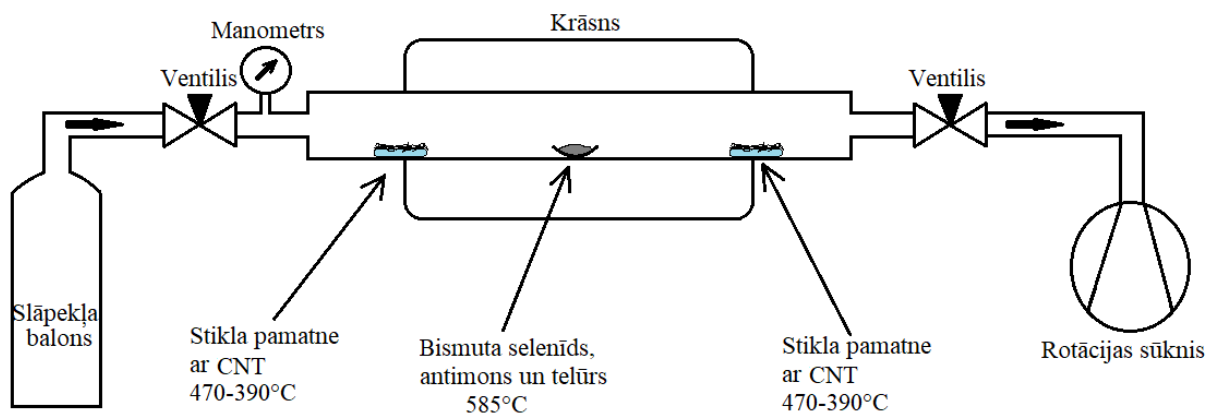
Lai CNT tiktu apsintezētas ar Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 nanostrukturām, vispirms tika sagatavoti CNT pārklājumi uz stikla pamatnēm. MWCNT pārklājumu izgatavošanai, vārglāzē tiek pagatavota Bayer CNT un etilēnglikola suspensija, pētījuma gaitā tika eksperimentāli noskaidrots, ka optimālā CNT koncentrācija suspensijā ir 1 g/L. Vārglāze ar suspensija tiek ievietota ultraskaņas vannā uz 15 minūtēm. Velkmes skapī tiek sagatavots statīvs, kurā piestiprināts pulverizators un elektriskā plītiņa 13,6 cm attālumā zem tā, lai pulverizētā CNT-etilēnglikola suspensija efektīvi noklātu visu stikla pamatnes laukumu 3.1 att.. Tā kā etilēnglikola vārīšanās temperatūra ir 197 °C, plītiņa tiek uzkaršēta līdz 180°C temperatūrai, uz plītiņas virsmas tiek uzlikts iepriekš sagatavota 25x25 mm liela stikla pamatne. Ar polietilēna pipeti pārvieta CNT-etilēnglikola suspensiju uz pulverizatora konteineru. CNT Suspensijas pulverizēšanai izmanto slāpekli 0,21 MPa spiedienā, kas ir literatūrā aprakstītos pētījumos izmantots CNT pulverizēšanas spiediens. [43] Veic 20-200 pūtienus, atkarībā no nepeiciešamā CNT daudzuma nanokompozīta pildvielā.



3.1 att. CNT pulverizatora eksperimentālā iekārta

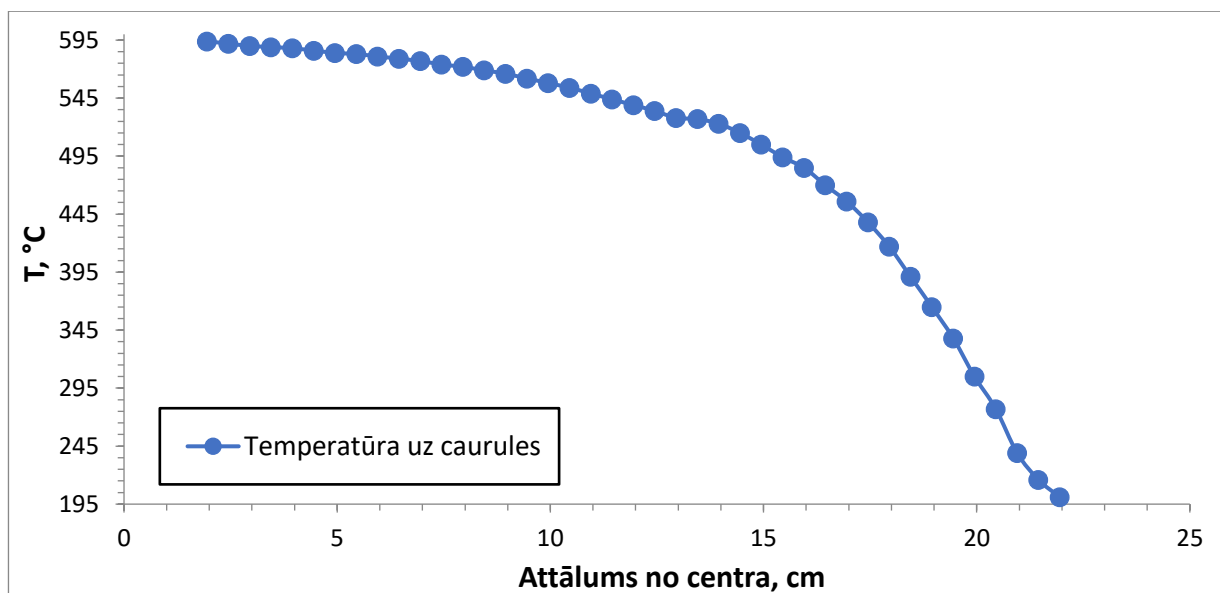
3.1.2 Paraugu sintēze

Uz sagatavotajām CNT pamatnēm ar fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi [44] tika sintezētas Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 nanostruktūras. Sintēze tika veikta programmējamā krāsnī *GSL-1100x-S*, kurā tika ievietota 60 cm gara kvarca caurule ar iekšējo diametru 4,5 cm. Caurule no abām pusēm ir noslēgta ar regulējamiem ventiļiem, vienā caurules pusē ir pieslēgts rotācijas sūkņis, savukārt otrā pusē atrodas slāpekļa balons 3.2 att.. Sintēzei nepieciešamās izejvielas (Bi_2Se_3 - *Sigma Aldrich* 99,999%, *Te* - *Alfa Aesar* 99,999%, *Sb* - *Sigma Aldrich* 99,999%) tiek iesvērtas tām atbilstošajās keramikas laiviņās, izmantojot analītiskos svarus (*XR 205SM-DR*).



3.2 att. Izejvielas un substrāta izvietojuma shēma

Caurulei uzliek gumijas blīves un tā tiek noslēgta ar tērauda ventiļiem. Caurule tiek vakuumēta ar rotācijas sūkni, savukārt ar ventili slāpekļa balona pusē regulē slāpekļa plūsmu (ne lielāku par 100 Torr) un 3 līdz 5 minūtes ventilē cauruli, lai izventilētu atmosfēras gaisu. Caurule tiek vakuumēta līdz 100 mTorr spiedienam, pie kura tiek pārbaudīta caurules vakuumtece. Ja tā nepārsniedz 60 mTorr/min tad tiek uzstādīta nepieciešamā krāsns programma. Pretējā gadījumā caurules ventiļu sistēma tiek pārlikta no jauna. Pēc sintēzes paraugus izņem tikai, kad temperatūra caurulē ir sasniegusi istabas temperatūru.



3.3 att. Temperatūras sadalījums caurulē

3.1.3 Kompozītu izgatavošana

Plānu polimēru plēvīšu iegūšanai tika izvēlētas 25x25 mm stikla pamatnes. Lai uzlabotu uz PEDOT:PSS bāzētu pārklājumu adhēziju ar stikla pamatnēm, tās tika notīrītas un attaukotas, mazgājot tās ar acetonu, etanolu, destilētu ūdeni un apstrādājot tās ultraskaņas vannā. Noņemamu PEDOT:PSS plēvīšu iegūšanai tika izmantotas polipropilēna (PP) plāksnītes, jo, salīdzinot ar citām pieejamajām polimēru pamatnēm, PEDOS:PSS ar PP ir vismazākā slapināmība. Pirms PEDOT:PSS uzklāšanas, PP notīrīja ar etanolu un ļāva tam nožūt laboratorijas apstākļos.

PEDOT:PSS nanokompozīti tika iegūti, PEDOT:PSS šķīdumam pievienojot atbilstošo masas daudzumu ar pildvielu. Vispirms, izmantojot analītiskos svarus (*Sartorius KB BA 100*), 50 ml vārglāzē iesvēra pildvielu, pēc tam tai pievienoja PEDOT:PSS dispersiju līdz 20 g.

Sagatavotās kompozīcijas tika 30 min nepārtrauktā režīmā tika apstrādātas ar ultraskaņu, izmantojot ultraskaņas sonotrodu (*UIS250V, Hielscher Ultrasonics GmbH*). Izvērtējot ultraskaņas apstrādes laika ietekmi un režīmu (pulsējošs/nepārtraukts), lai sasniegtu nepieciešamo nanopildvielas dispersiju PEDOT:PSS matricā. Pēc apstrādes ar ultraskaņu

kompozīta dispersiju atstāja 15 minūtes atdzist, pēc tam ar to pārklāja attīrītās PP un stikla pamatnes. Plēves tika žāvētas 48 h laboratorijas apstākļos.

Lai iegūtu termoelektriskus nanokompozītus PVS matricā, vispirms 100 ml vārglāzē, izmantojot analītiskos svarus, iesvēra nepieciešamo daudzumu ar pildvielu. Pēc tam iesvērtajai pildvielai pievienoja destilētu ūdeni līdz 50 g. Lai stabilizētu pildvielas-ūdens dispersiju, papildus pievienoja aptuveni 1% no pildvielas masas ar nātrija dodecilsulfātu (NaDS), virsmas aktīvo vielu. Sagatavotās kompozīcijas 30 min neapārtrauktā režīmā apstrādāja ar ultraskaņu, izmantojot ultraskaņas sonotrodu. Pēc apstrādes ar ultraskaņu pildvielas dispersijai pievienoja attiecīgo masu ar PVS pulvera, lai iegūtu 3-5 % PVS-ūdens dispersiju, tālāk PVS 30 min maisīja ar magnētisko maisītāju 70°C temperatūrā. Pēc 30 min maisīšanas, kad PVS bija pilnīgi izšķīdis ūdenī, izņēma magnētisko maisītāju un atstāja to 30 minūtes atdzist laboratorijas apstākļos.

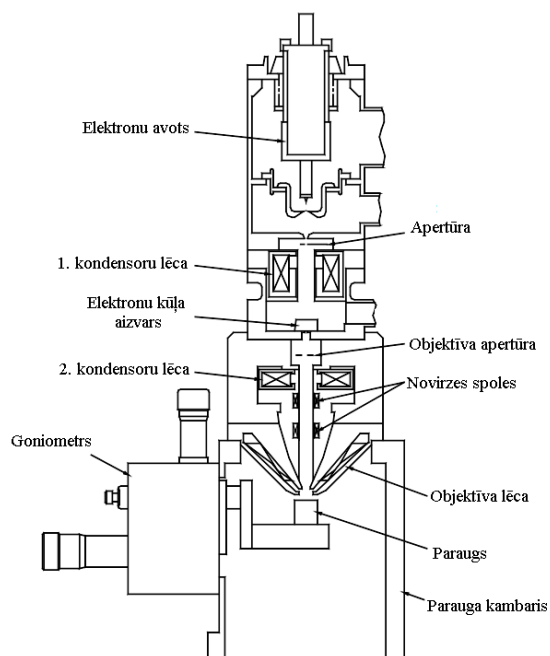
Atdzisušo PVS termoelektrisko nanokompozīta dispersiju atlēja Petri trauciņos un uz sagatavotajām stikla pamatnēm. Plēvītes 48 h tika žāvētas 23°C temperatūrā laboratorijas apstākļos.

3.2 Metodes

3.2.1 Skenējošā elektronu mikroskopija

Tā kā uz CNT uzsintezētās Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 nanostrukturās nav iespējams apskatīt lielā palielinājumā ar optisko mikroskopu, galvenokārt redzamās gaismas viļņu garuma ierobežojošā faktora dēļ, paraugu morfoloģiskajai analīzei tika izmantots *Hitachi S-4800* lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops.

Mikroskopa darbības princips balstās uz fokusēta primāro elektronu stara mijiedarbību ar parauga virsmu, rezultātā radot sekundāros un atpakaļsistos elektronus, kuru signāls tiek reģistrēts detektoros. Attēls tiek veidots ar elektronu staru skenējot nepieciešamo apgabalu uz parauga virsmas. Elektronu stars tiek iegūts ar auksto katodu jeb lauka emisijas elektronu avotu. Avots sastāv no katoda, pirmā anoda un otrā anoda – izvelkošais spriegums, kas ir pielikts starp katodu un pirmo anodu, izrauj elektronus no katoda, savukārt 0,5 līdz 30 kV liels paātrinājošais spriegums paātrina elektronus līdz paraugam. Elektronu staru tiek fokusēts, izmantojot divas kondensoru lēcas, tādējādi iegūstot paralēlu elektronu kūli. Darbā izmantotā mikroskopa shēma parādīta 3.4 att.

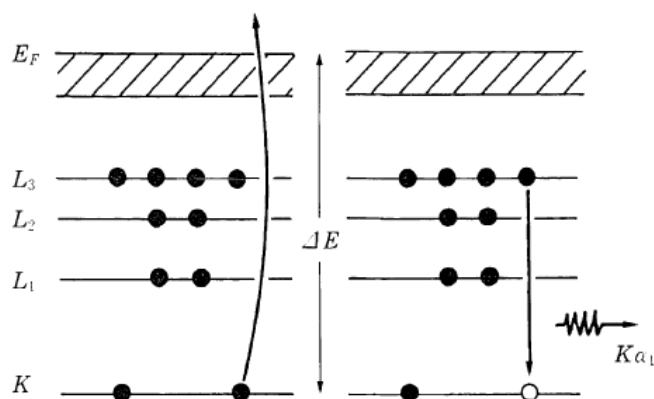


3.4 att. Hitachi S-4800 skenējošā elektronu mikroskopa kolonnas shēma [45]

3.2.2 Enerģijas dispersīvā rentgenstaru spektroskopija

Sintezēto nanostruktūru kvalitatīvai un kvantitatīvai ķīmiskā sastāva noteikšanai tika izmantota enerģijas dispersīvā rentgenstaru (EDX) analīze. EDX pamatā ir princips, ka katram ķīmiskajam elementam ir unikāla elektronu čaulu struktūra tā atomā. Elektronu pārejot no čaulām ar lielāku enerģiju uz čaulām ar mazāku enerģiju, tiek radīts elektromagnētiskā starojuma kvants. Rezultātā katram ķīmiskajam elementam ir savs raksturīgais rentgenstaru spektrs.

Tā kā elektronu mikroskopā uz parauga krīt augstas enerģijas elektronu kūlis, kūļa elektroni var neeestīgi mijiedarboties ar elektroniem, kuri atrodas parauga atomu iekšējajās čaulās, tādējādi atdodot tiem savu enerģiju. Elektrons no iekšējās čaulas tiek izsists, kā rezultātā notiek elektrona pāreja no kādas no ārējās čaulām, šīs pārejas rezultātā rodas rentgenstarojuma kvants, kurš tiek uztverts ar detektoru. Analizējot no parauga nākošo rentgenstarojuma spektru var kvalitatīvi un kvantitatīvi novērtēt parauga ķīmisko sastāvu. Jāņem vērā arī citi paralēli notiekoši efekti, piemēram, starojums, ko rada elektroni, kas bremzējas pret atomu kodolu pozitīvā lādiņa ietekmē (bremzējošais starojums), kā arī fakts, ka elektroni no kūļa iespiežas vairāku mikrometru dziļumā, tāpēc būs redzams arī substrāta raksturīgais rentgenstaru spektrs. Darbā EDX analīze tika veikta ar detektoru *Bruker XFLASH 5010 EDX*, kurš ir integrēts skenējošajā elektronu mikroskopā *Hitachi S-4800* pie 15 kV paātrināšanā sprieguma.

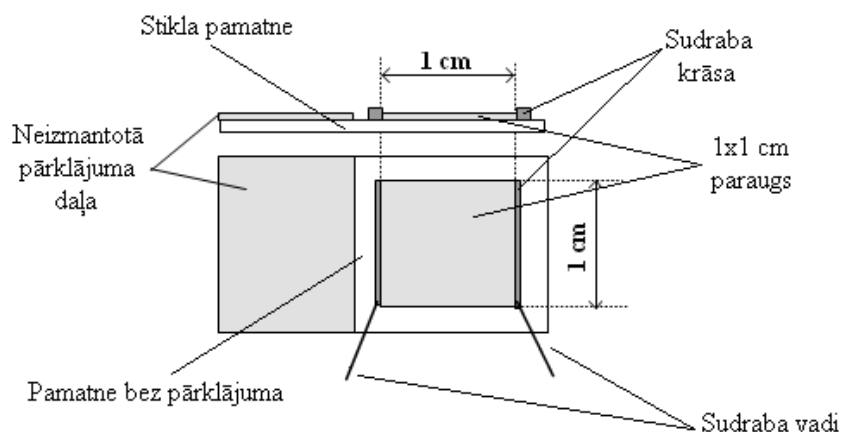


3.5 att. Iekšējās čaulas elektrona ierosināšana, kuras rezultātā notiek elektrona pāreja uz zemāku enerģijas līmeni [46]

3.2.3 Voltammetrija

Uzsintezēto heterostruktūru elektrisko īpašību izpēte tika veikta, izmantojot iekārtu *Autolab PGSTAT 30*. Pirms tam heterostruktūru pārklājumi uz stikla pamatnēm tika sagatavoti atbilstoši attēlā 3.6 redzējām shēmai. Ar skalpeli no pamatnes tika noskrāpēts liekais pārklājums, lai paliktu 1x1 cm liela pārklājuma daļa, pie kuras ar sudraba krāsu tika pielīmēti sudraba vadi, ar kuriem paraugs tika pievienots pie *Autolab* potenciostata.

Paraugiem tika uzņemtas voltampēru raksturlīknes ar cikliskās voltammetrijas metodi – tika cikliski mainīts paraugiem pieliktais spriegums no -0,5 V līdz +0,5 V ar 0,02 V soli un ātrumu 0,04 V/s. Voltampēru raksturlīkņu uzņemšanas laikā temperatūra laboratorijā bija 24-25 °C, gaisa relatīvais mitrums 35-36 %.



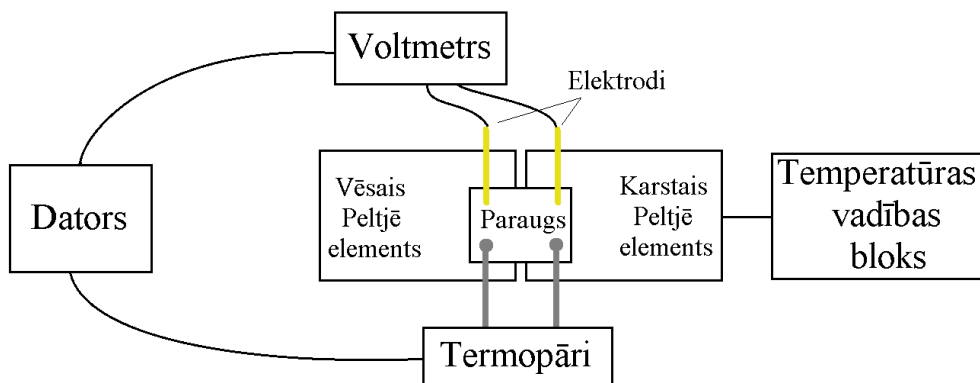
3.6. att. Voltammetrijas mērījumiem sagatavotā parauga shēma

3.2.4 Termoelektriskās efektivitātes mērījumi

Zēbeka koeficients nanokompozītu paraugiem tika mērīts, izmantojot laboratorijā taisītu iekārtu, iekārtas shēma redzama 3.7 att.. Iekārta sastāv no trim Peltjē elementiem, kuru temperatūru var regulēt no -20°C līdz 80°C, pieliekot spriegumu no -1V līdz +5V. Peltjē elementi ir savienoti ar temperatūras vadības bloku, kas regulē Peltjē elementu temperatūru. Virs Peltjē elementiem ir novietoti divi termopāri, kuri reģistrē temperatūru uz parauga

virsmas, tie ir savienoti ar datoru, kurā tiek uzkrāti termopāru mērījumi. Sprieguma reģistrēšanai starp parauga karsto un vēso galu tiek izmantots voltmets *HP34401A*, kurš ir savienots ar datoru, kurā tiek ievākti sprieguma dati. Par elektrodiem tiek izmantotas zelta adatas, savukārt, lai iegūtu labāku elektrisko kontaktu ar paraugu, uz tā virsmas ar elektrovadošu sudraba krāsu tiek uzzīmētas divas strīpiņas.

Paraugs tiek mērīts, novietojot to starp diviem Peltjē elementiem un karsējot tā vienu galu līdz 70°C temperatūrai un uzturot otru galu pie istabas temperatūras (23°C). Kad temperatūras uz parauga virsmas nostabilizējas, iestājas termoelektriskā sprieguma piesātinājums, šīs sprieguma un temperatūru starpības vērtības tiek izmantotas Zēbeka koeficienta aprēķināšanai. Lai precīzāk novērtētu ar šo iekārtu nomērīto paraugu Zēbeka koeficientu vērtības, iekārta ir kalibrēta ar Zēbeka koeficienta standarta paraugu (*Standard Reference Material 3451, National Institute of Standards & Technology*).



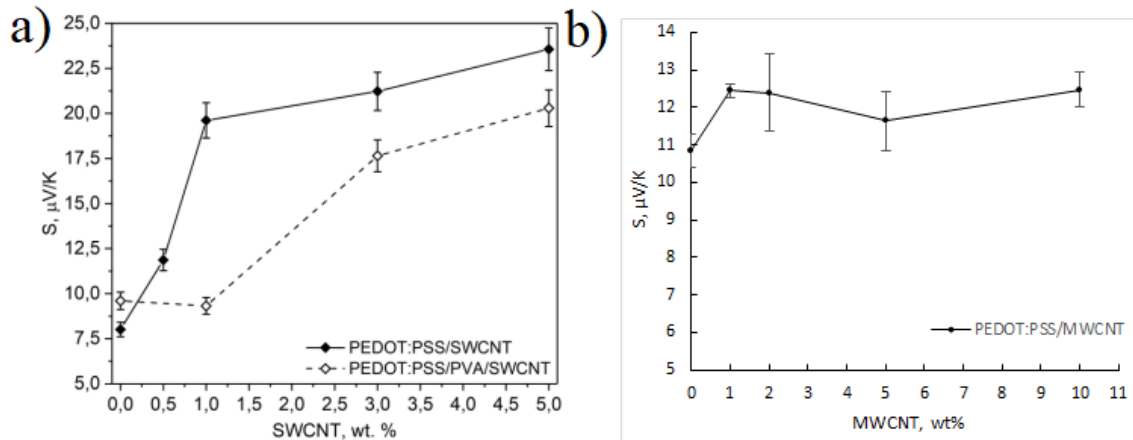
3.7 att. Zēbeka koeficienta mērījumu iekārtas shēma

Lai precīzāk raksturotu paraugu termoelektrisko efektivitāti, tika izmantota fizikālo īpašību mērījumu sistēma (PPMS). Sistēma ir aprīkota ar kriostatu, kurā paraugus var atdzēsēt līdz 2 K temperatūrai, un 9 T spēcīgu supravadošu magnētu. Mērījumi PPMS tika veikti, izmantojot iekārtā integrēto siltumtransporta opciju (*Thermal Transport Option*), kas ļauj izmērīt parauga Zēbeka koeficientu, īpatnējo pretestību un siltumvadītspējas koeficientu dažādās temperatūrās. Pirms mērījumiem tika izmērīti paraugu ģeometriskie parametri, kuri tika ievadīti mērījumu programmā, paraugi tika mērīti vakuumā temperatūrās intervālā no 90 līdz 390 K.

4. REZULTĀTI

4.1 Polimēru modificēšana ar SWCNT un MWCNT

Pētījuma sākumā tika veikta PEDOT:PSS modificēšana ar SWCNT un MWCNT [47], lai pārbaudītu abu tipa caurulīšu ietekmi uz PEDOT:PSS. Kā redzams 4.1 att. a, izmantojot SWCNT, ar 5 wt% pildvielas koncentrāciju Zēbeka koeficients, salīdzinot ar sākotnējo Zēbeka koeficienta vērtību, palielinās 3 reizes. Modificējot PEDOT:PSS ar MWCNT (4.1 att. b), tika atklāts, ka MWCNT minimāli uzlabo Zēbeka koeficienta vērtību. Tas nozīmē, ka uz PEDOT:PSS bāzes veidotu termoelektrisko nanokompozītu izveidē daudz ieteicamāka pildvielas izvēle būtu SWCNT.



4.1 att. Zēbeka koeficienta atkarība no SWCNT (a) un MWCNT (b) koncentrācijas istabas temperatūrā

4.2 Sb₂Te₃ un Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēze uz CNT pamatnēm

Šajā darbā ar fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi uz CNT pamatnēm tika sintezētas Sb₂Te₃ un Bi₂Se₃ nanostruktūras. Tā sintēzes ar šādu metodi uz CNT pamatnēm literatūrā nav pētītas, ņemot par pamatu avotā [44] izstrādātās Bi₂Se₃ nanostrukturēto pārklājumu sintēzes metodes, šajā darba tika izstrādātas jaunas metodes, ar kurām ir iespējams iegūt Bi₂Se₃ un Sb₂Te₃ nanostruktūru pārklājumus uz CNT.

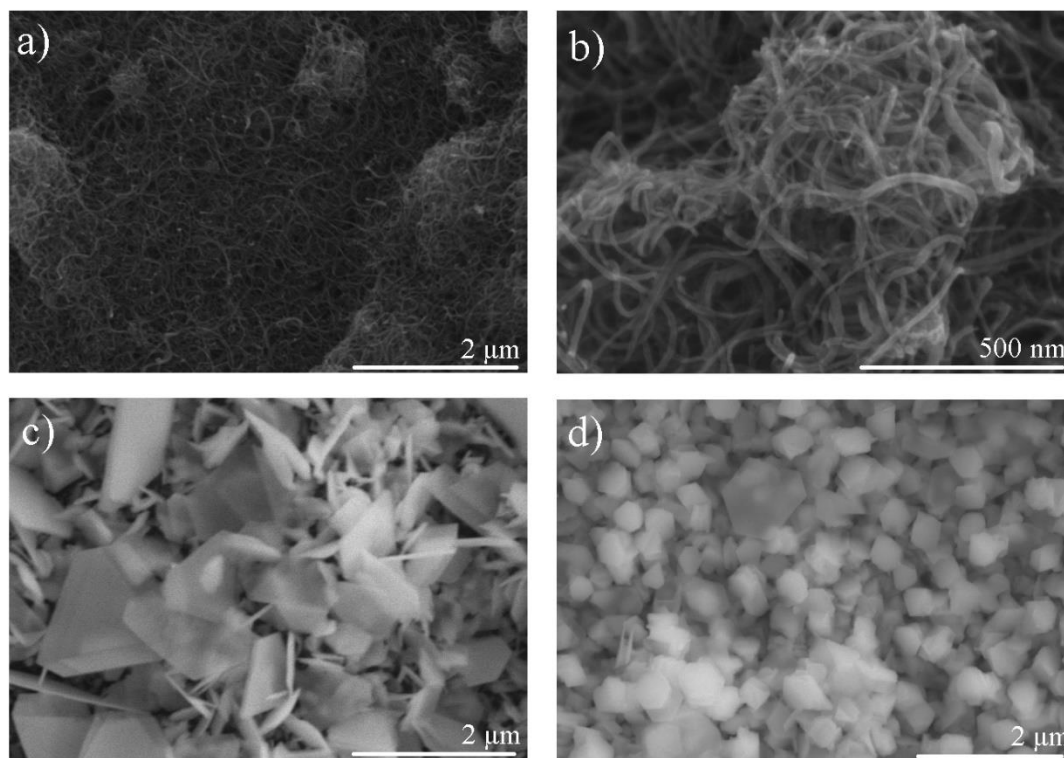
Neskatoties uz ar SWCNT uzlabotajām PEDOT:PSS kompozītu termoelektriskajām īpašībām, mēģinājumi uz tām sintezēt Bi₂Se₃ nanostruktūras rezultējās ar to, ka SWCNT apauga ar amorfām Bi₂Se₃ struktūrām. Tā kā Bi₂Se₃ un Sb₂Te₃ nanostruktūru sintēze uz MWCNT vainagojās ar panākumiem, par termoelektrisku nanokompozītu pildvielu tika nolemts izmantot Bi₂Se₃ un Sb₂Te₃ nanostruktūras, kas sintezētas uz MWCNT.

Bi₂Se₃ sintēzē uz MWCNT par izejvielu izmanto 50 mg Bi₂Se₃ pulvera, pēc nosvēršanas tas tiek ievietots keramikas laiviņā krāsns centrā. MWCNT pamatnes tiek novietotas caurules apgabalā ar 470-390 °C temperatūru. Pēc krāsns vakuumēšanas, caurule izvēlētajā laikā tiek uzsildīta līdz 585°C, pēc tam tā tiek nepieciešamo laiku izturēta 585°C temperatūrā. Fizikālo tvaiku nogulsnešanās process tiek pārtraukts, atkal ielaižot caurulē slāpekli, kad caurule ir atdzisusi līdz 470°C temperatūrai. Ar šo metodi tika iegūtas stehiometriskas Bi₂Se₃ nanostruktūras uz MWCNT pamatnēm. Mainot caurules sildīšanas un izturēšanas laiku, tika mainīts uz MWCNT pamatnēm uzsintezētā Bi₂Se₃ daudzums.

Sb₂Te₃ sintēzē uz MWCNT par sintēzes izejvielām izmanto telūra pulveri un antimonu, tos nosver un ievieto keramikas laiviņā krāsns centrā. MWCNT pamatnes tiek novietotas 15 cm attālumā uz abām pusēm no krāsns centra jeb apgabalā, kur temperatūra uz caurules mainās no 470 līdz 390°C (3.3 att.). Pēc 3.1.2 nodaļā aprakstītās krāsns vakuumēšanas, caurule 45 minūšu laikā tiek uzsildīta līdz 585°C, pēc tam tā tiek 15 minūtes izturēta 585°C temperatūrā. Fizikālo tvaiku nogulsnešanās process tiek pārtraukts, atkal ielaižot caurulē slāpekli, kad caurule ir atdzisusi līdz 470°C temperatūrai. Šādā veidā tika iegūtas stehiometriskas Sb₂Te₃ nanostruktūras uz MWCNT pamatnēm. Variējot ar izejvielu masu, tika mainīta uz MWCNT pamatnēm uzsintezētā Sb₂Te₃ daudzums.

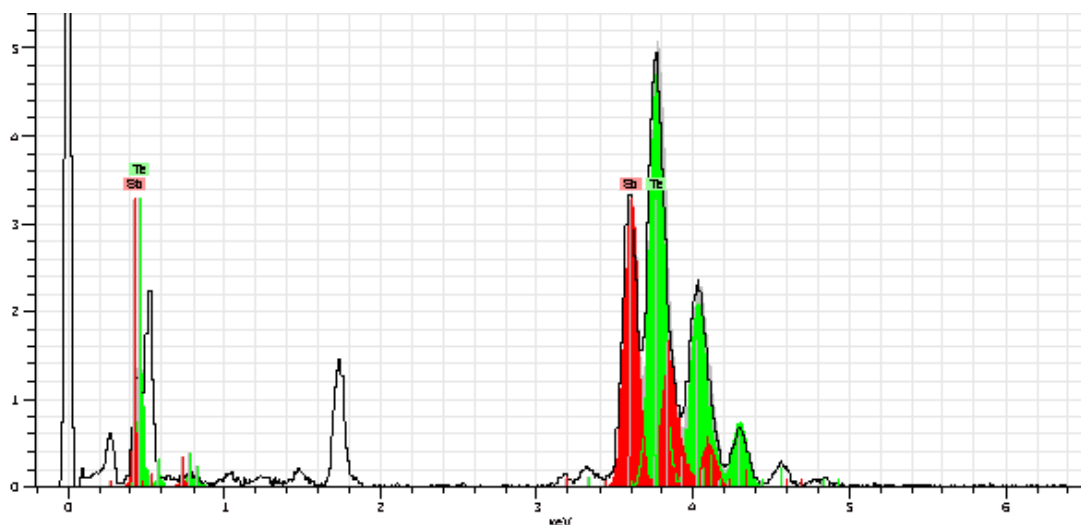
4.3 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru raksturojums

$\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru morfoloģija tika analizēta, izmantojot SEM. Attēlā 4.2 redzamas tipiskas, uz MWCNT uzsintezētas, Sb_2Te_3 un Bi_2Se_3 nanostruktūras, kā arī MWCNT tīklojums. Redzams, ka uz MWCNT ir uzaugušas heksagonālas, 300 līdz 1700 nm lielas un dažus desmitus nm biezas, Sb_2Te_3 un Bi_2Se_3 nanostruktūras, pilnībā pārklājot apakšā esošo MWCNT.



4.2 att. Neapsintezēta MWCNT tīklojuma SEM attēls (a) un (b), SEM attēli ar Bi_2Se_3 nanostruktūrām uz MWCNT (c) un Sb_2Te_3 nanostruktūrām uz MWCNT (d)

Lai noteiktu $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ kvalitatīvo un kvantitatīvo ķīmisko sastāvu, tika izmantota EDX analīze. Tika pārbaudīts, vai Bi:Se un Sb:Te atomāro masu attiecība procentuāli ir 40:60, kas atbilst stehiometriskiem Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 kristāliem. Attēlā 4.3 redzams tipisks $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektrs, tabulā 4.1 apkopoti no spektra iegūtie rezultāti. Iegūtā Sb:Te attiecība attiecība ir $39(\pm 3):61(\pm 5)$, kas atbilst stehiometriskam Sb_2Te_3 .



4.3 att. $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru EDX spektrs

4.1 tabula

EDX dati par $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ paraugā esošo Sb un Te saturu

Elements	Līnijas sērija	Atomārā masas daļa, %	Kļūda, %
Sb	L	39	3
Te	L	61	5

Tika iegūta uz sintezēto heterostruktūru Zēbeka koeficienta atkarība no $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{MWCNT}$ un $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{MWCNT}$ masu attiecībām, iegūtie rezultāti ir apkopoti tabulā 4.2. un attēlā 4.4.

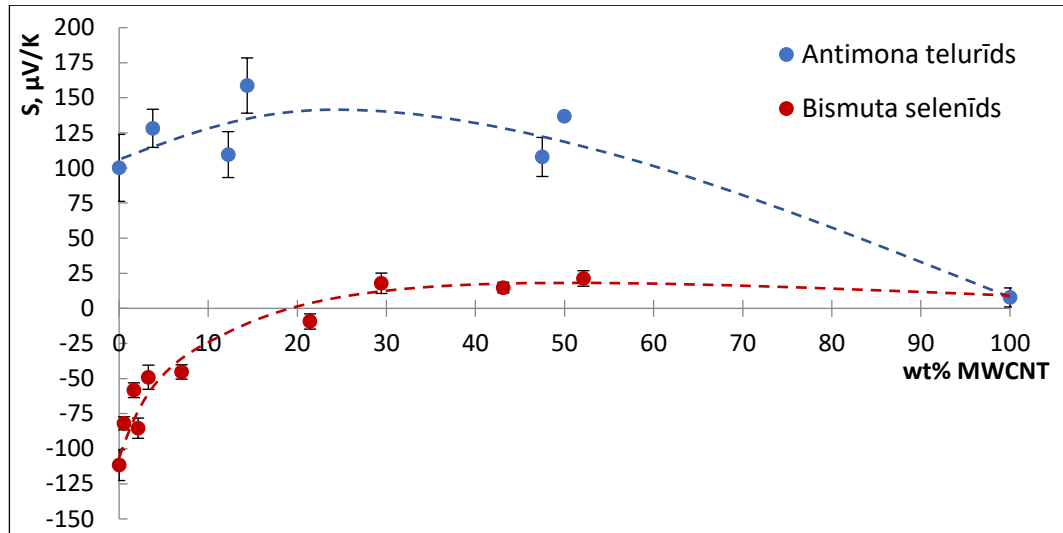
**Dažādu masu attiecību $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru Zēbeka koeficientu
salīdzinājums**

	MWCNT masa, mg	$\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ masa, mg	MWCNT masas daļa %	Zēbeka koef. S, $\mu\text{V}/\text{K}$	ΔS , $\mu\text{V}/\text{K}$
Bi_2Se_3	0	2.176	0	-111.7	11.0
	0.011	1.915	0.6	-81.9	4.7
	0.043	2.508	1.7	-58.3	5.3
	0.053	2.452	2.1	-85.4	7.2
	0.013	0.391	3.3	-49.1	8.6
	0.153	2.027	7.0	-45.3	5.1
	0.436	1.597	21.4	-9.4	5.4
	0.265	0.635	29.4	17.9	7.3
	0.370	0.488	43.1	14.8	3.8
	0.360	0.331	52.1	21.3	5.5
Sb_2Te_3	0	1.858	0	100.1	23.9
	0.065	1.658	3.8	128.3	13.6
	0.322	2.308	12.2	109.6	16.4
	0.363	2.164	14.4	158.7	19.7
	0.324	0.358	47.5	107.9	13.9
	0.395	0.396	50.0	136.8	2.0
	0.652	0	100	7.8	6.8

Attēlā 4.4 redzams, ka, palielinoties MWCNT masas daļai, gan $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{MWCNT}$, gan $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{MWCNT}$ heterostruktūru Zēbeka koeficienta absolūtā vērtība krīt līdz tā sasniedz tīra MWCNT pārklājuma vērtību (ap $+7,8 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$). Redzams, ka MWCNT kombinācija ar Sb_2Te_3 , kam arī ir pozitīvs Zēbeka koeficients (ap $+100 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$), rezultējas ar uzlabotu Zēbeka koeficientu (līdz pat $+159 \pm 20 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$), tomēr tas sāk samazināties, ja MWCNT masas koncentrācija ir virs 30 wt%, tomēr. Lai precīzāk varētu spriest par MWCNT daudzuma ietekmi $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru Zēbeka koeficientā, būtu nepieciešams izgatavot papildus paraugus 20-40 wt% MWCNT reģionā.

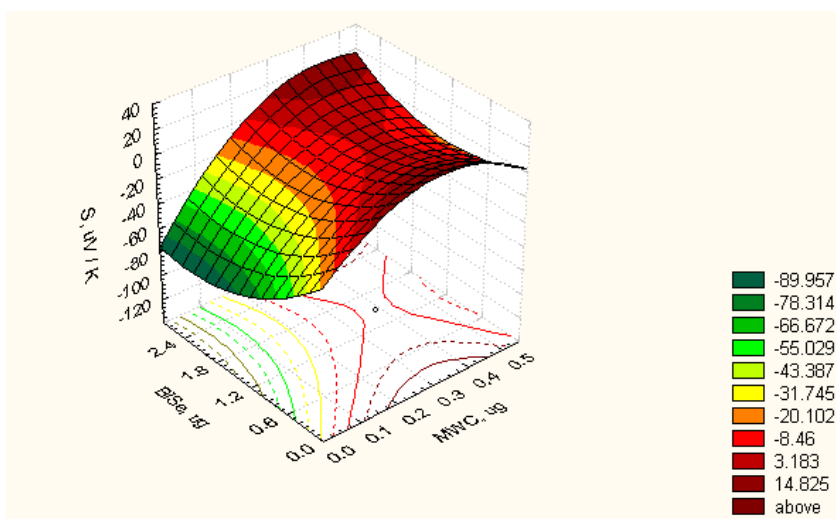
Attēlā 4.4 redzama līdz šim literatūrā nenovērota mijiedarbība starp Bi_2Se_3 , kuram pašam par sevi ir negatīvs Zēbeka koeficients, jo tas ir n-tipa pusvadītājs, un MWCNT, kam saskaņā ar teoriju ir pozitīvs Zēbeka koeficients. Redzams, ka Zēbeka koeficients

Bi₂Se₃/MWCNT heterostruktūrās atkarībā no MWCNT daudzuma sāk mainīties daudz straujāk nekā Sb₂Te₃/MWCNT heterostruktūrās. [48] Iespējams, ka šīs atšķirības var izskaidrot ar dažādiem lādiņnesēju pārnese mehānismiem starp heterostruktūru komponentēm. Centieni aprakstīt šādus mehānismus aprakstīti nodaļas beigās.



4.4. att. Zēbeka koeficienta atkarība no MWCNT masas daļas Sb₂Te₃/MWCNT un Bi₂Se₃/MWCNT heterostruktūrās

Precīzāku ieskatu par MWCNT ietekmi uz Zēbeka koeficientu Bi₂Se₃/MWCNT heterostruktūrās sniedz 4.5 att.. Grafikā x ass ir atkarīga no Bi₂Se₃/MWCNT heterostruktūru veidojošās MWCNT masas, y ass no Bi₂Se₃ masa un z ass no Zēbeka koeficienta S. Eksperimentālie punkti tika aprakstīti ar hiperboliskā paraboloīda virsmu ar centru punktā Bi₂Se₃ = 1,6 mg, MWCNT=0,39 mg, S = -3,18 $\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$. Arī šajā grafikā var redzēt, ka, palielinot MWCNT masu Bi₂Se₃/MWCNT heterostruktūrā, tās Zēbeka koeficients kļūst pozitīvs, tādēļ efektīva n-tipa nanokompozīta izveidei nepieciešamas heterostruktūras ar mazu MWCNT saturu.



4.5 att. Zēbeka koeficienta atkarība no MWCNT un Bi_2Se_3 masas $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrās

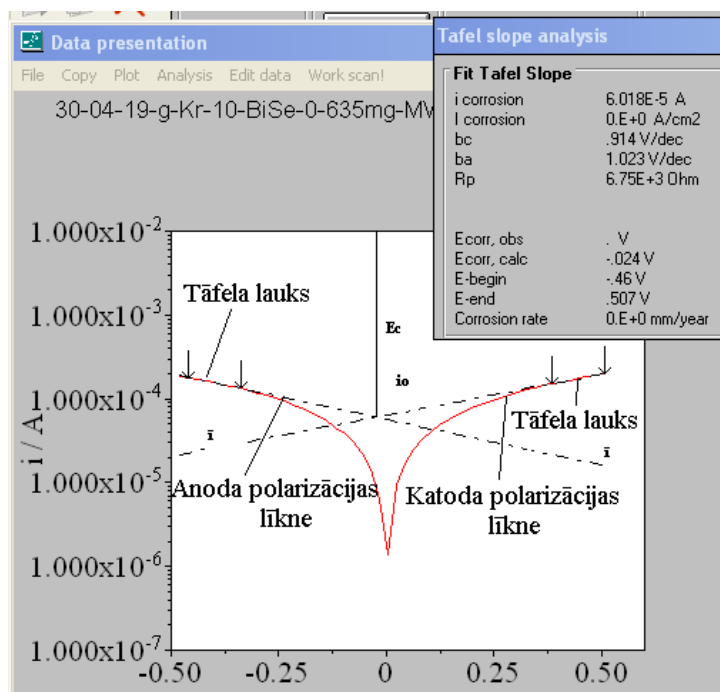
Lai iegūtu papildus informāciju par lādiņu pārnese mehānismiem, ar paraugiem tika uzņemtas voltampēru raksturlīknes, kuras pēc tam tika analizētas ar *Tafel Slope Analysis* metodi [49] (4.6 att.), šī metode ļauj noteikt polarizācijas pretestību R_p , kas raksturo voltampēru raksturlīknes pāreju no lineāras daļas uz nelineāru. R_p aprēķina pēc formulas

$$R_p = \frac{B}{i_{cor}} \quad (4.1)$$

i_{cor} - korozijas strāva, B aprēķina pēc formulas

$$B = \frac{1}{2,303 \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right)} \quad (4.2)$$

b_a un b_c - empīriski noteiktas konstantes.



4.6 att. Ar Tafel Slope Analysis iegūtie dati to grafisks attēlojums

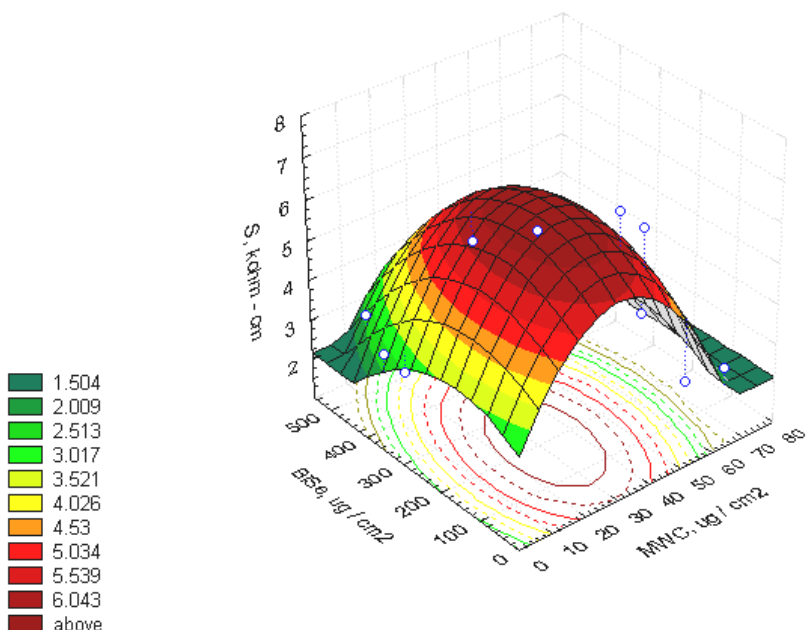
Iegūtās polarizācijas pretestības tika aprēķinātas attiecībā pret šķērsriezuma laukuma vienību. Attēlā 4.7 grafiski attēlota polarizācijas pretestības ($k\Omega \cdot \text{cm}$) atkarība no Bi_2Se_3 un MWCNT masu koncentrācijām ($\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$), eksperimentālie punkti ir aprastīti ar eliptiska paraboloida virsmu ar polarizācijas pretestības maksimumu punktā $\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 150 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$, MWCNT = $32 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$ un $R_p = 5,01 k\Omega \cdot \text{cm}$. Interesanti, ka pie maksimuma punkta MWCNT masas daļa atbilst 17%, kas aptuveni ir punkts, kurā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrā notiek Zēbeka koeficienta zīmes maiņa, tātad samainās dominējošie lādiņnesēji (4.4 att.). 4.7 attēlā redzams, ka pie noteiktām $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{MWCNT}$ attiecībām pieaug heterostruktūras polarizācijas pretestība.

Tā kā polarizācijas pretestība raksturo parauga spēju pretoties oksidācijai ārējas strāvas ietekmē, polarizācijas pretestību $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrā var interpretēt kā lādiņnesēju apmaiņas samazināšanos. Iespējams, ka pie polarizācijas pretestības maksimuma tuvumā ir tieši tāds Bi_2Se_3 un MWCNT masas daudzums, lai uz $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-MWCNT}$ saskares virsmas efektīvāk norisinātos Bi_2Se_3 elektronu rekombinācija ar MWCNT esošajiem

caurumiem. Šāds rekombinācijas process var izskaidrot arī attēlā 4.4 redzamo straujo Zēbeka efekta samazināšanos $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrās.

Tā kā lādiņu pārnese mehānismi $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrās līdz šim nav pētīti, lai izdarītu drošticamākus secinājumus, būtu nepieciešams veikt papildus eksperimentus, kas ļautu izvērtēt uznestās Bi_2Se_3 un MWCNT masas koncentrācijas nozīmi heterostruktūru īpašībās.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrām netika veikta Tāfela analīze, jo paraugu sērijā nepietika paraugu, lai statistikas programmu (*STATISTICA*) varētu datupunktus aprakstīt ar virsmas vienādojumu.



4.7 att. Polarizācijas pretestības atkarība no MWCNT un Bi_2Se_3 masas koncentrācijas $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrās

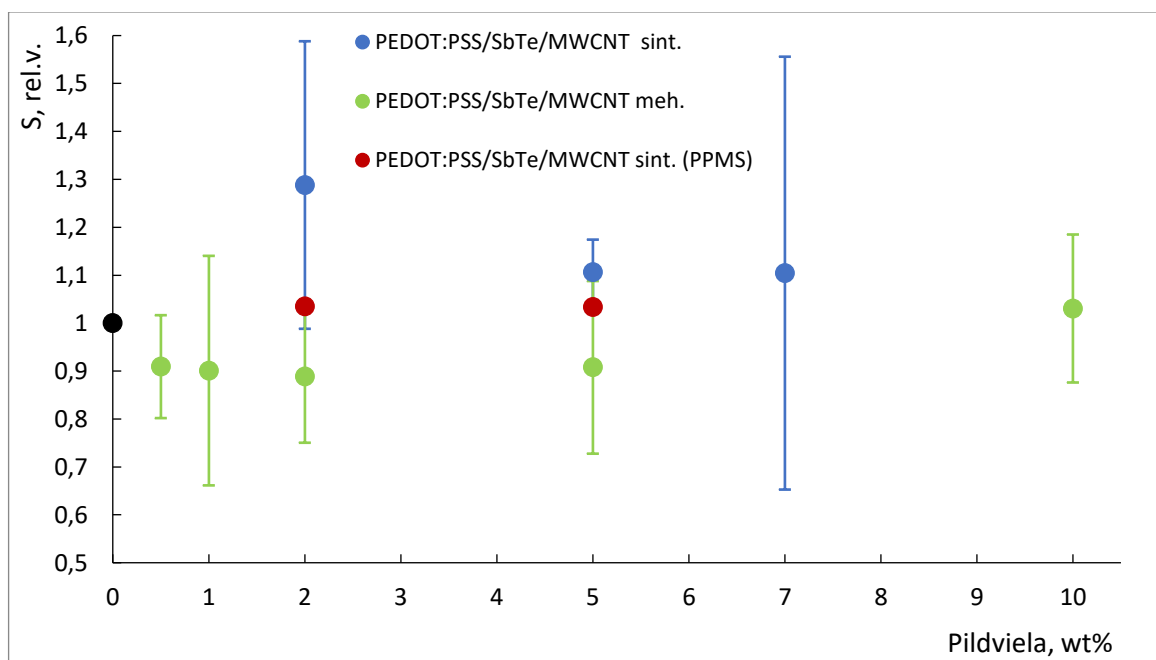
No šajā nodaļā apskatītajiem grafikiem (4.4 att. un 4.5 att.) tika izvēlētas optimālākās $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{MWCNT}$ un $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{MWCNT}$ masu attiecības, lai iegūtu n-tipa un p-tipa nanokompozītus ar augstu Zēbeka koeficientu. $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrām tika izvēlēta 10% MWCNT masas daļa, savukārt $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrām tika izvēlēta 1% MWCNT masas daļa.

4.4 PEDOT:PSS/Sb₂Te₃/MWCNT un PVS/Bi₂Se₃/MWCNT nanokompozītu

raksturojums

Lai izvērtētu ar Bi₂Se₃/MWCNT un Sb₂Te₃/MWCNT heterostruktūrām modificētu nanokompozītu potenciālo pielietojumu termoelektriskās ierīcēs, tika noteikta uz PEDOT:PSS bāzes veidotu nanokompozītu Zēbeka koeficienta atkarība no pildvielas koncentrācijas.

Tā kā pētījuma gaitā tika novērots, ka paša PEDOT:PSS termoelektriskās īpašības, mērot istabas apstākļos ar laboratorijā veidoto iekārtu, atšķiras dažādu paraugu sēriju ietvaros, Zēbeka koeficients tika izteikts relatīvi pret attiecīgās sērijas tīra PEDOT:PSS Zēbeka koeficienta vērtību (4.8 att.). Tika izgatavoti arī uz PEDOT:PSS bāzes veidoti nanokompozīti, kuros par pildvielu ir izmantotas MWCNT samaisītas kopā ar laboratorijā sintezētu pulverveida Sb₂Te₃ attiecībā 1:3.

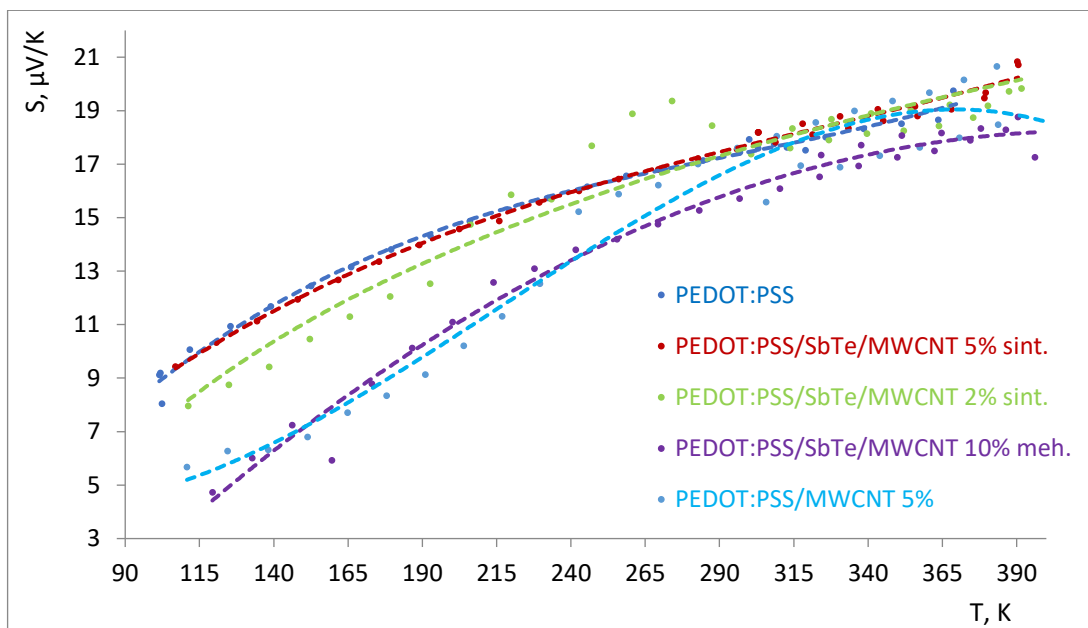


4.8 att. Zēbeka koeficienta (relatīvās vienībās) atkarība no pildvielas koncentrācijas dažādos uz PEDOT:PSS bāzes veidotos nanokompozītos istabas temperatūrā

Attēlā 4.8 Redzams, ka istabas temperatūrā mehāniski iemaisīts Sb₂Te₃ un Sb₂Te₃/MWCNT heterostruktūras kļūdu robežās nemaina PEDOT:PSS Zēbeka koeficienta vērtību.

Lai iegūtu rezultātus par uz PEDOT:PSS bāzes veidotu nanokompozītu termoelektriskajām īpašībām vakuumā un plašākā temperatūru intervālā, tika izmantots PPMS. 4.8 att. redzams, ka PEDOT:PSS, kas modificēts ar MWCNT un mehāniski iemaisītu Sb_2Te_3 , visā temperatūru intervālā ir zemāks Zēbeka koeficients nekā tīram PEDOT:PSS, vai PEDOT:PSS, kas modificēts ar Sb_2Te_3 /MWCNT heterostruktūrām. 4.9 att. redzams, ka visiem paraugiem, samazinoties temperatūrai, samazinās Zēbeka koeficienta vērtība, saskaņā ar literatūras avotiem tas ir raksturīgi visiem termoelektriskajiem materiāliem. [12]

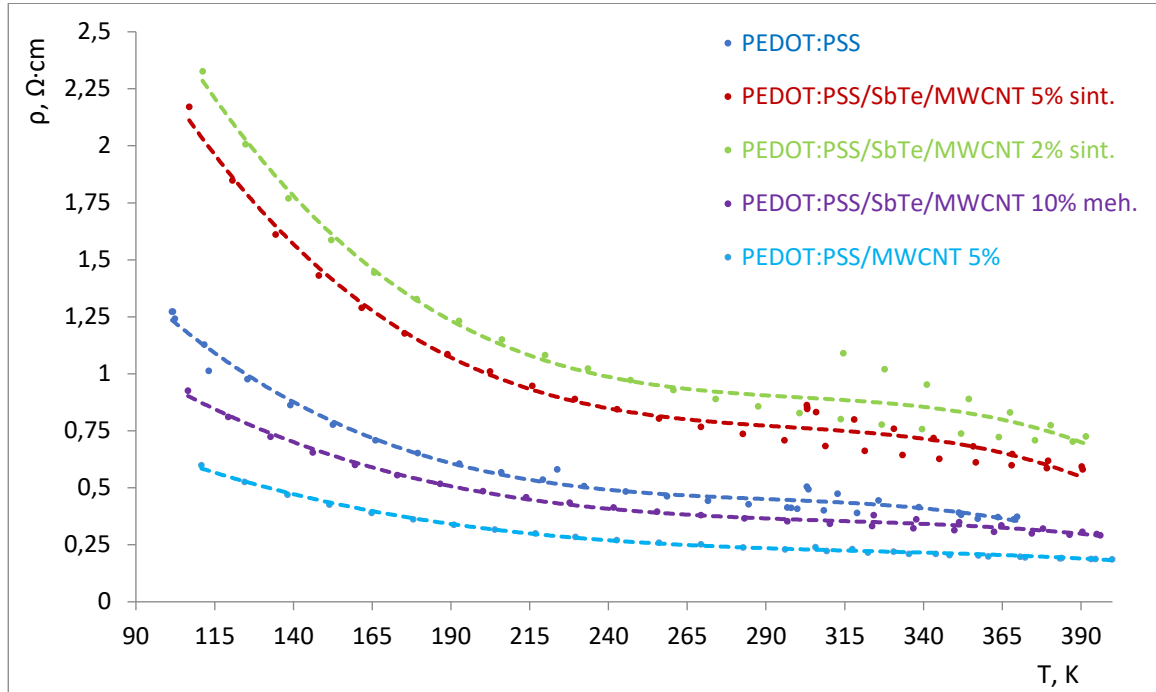
Redzams, ka temperatūru apgalā 300-360 K PEDOT:PSS/MWCNT termoelektriskais efekts kļūst līdzvērtīgs ar tīra PEDOT:PSS un PEDOT:PSS, kas modificēts ar Sb_2Te_3 /MWCNT heterostruktūrām, termoelektrisko efektu. To varētu skaidrot ar faktu, ka PEDOT:PSS/MWCNT efektīvi ir 10 reizes vairāk nanocaurulīšu, jo pašās Sb_2Te_3 /MWCNT heterostruk tūrās ir tikai 10 wt% MWCNT. Iespējams, ka, palielinot MWCNT daudzumu Sb_2Te_3 /MWCNT pildvielas heterostruktūrās, varētu tikt uzlabots nanokompozītu Zēbeka efekts pie istabas temperatūras.



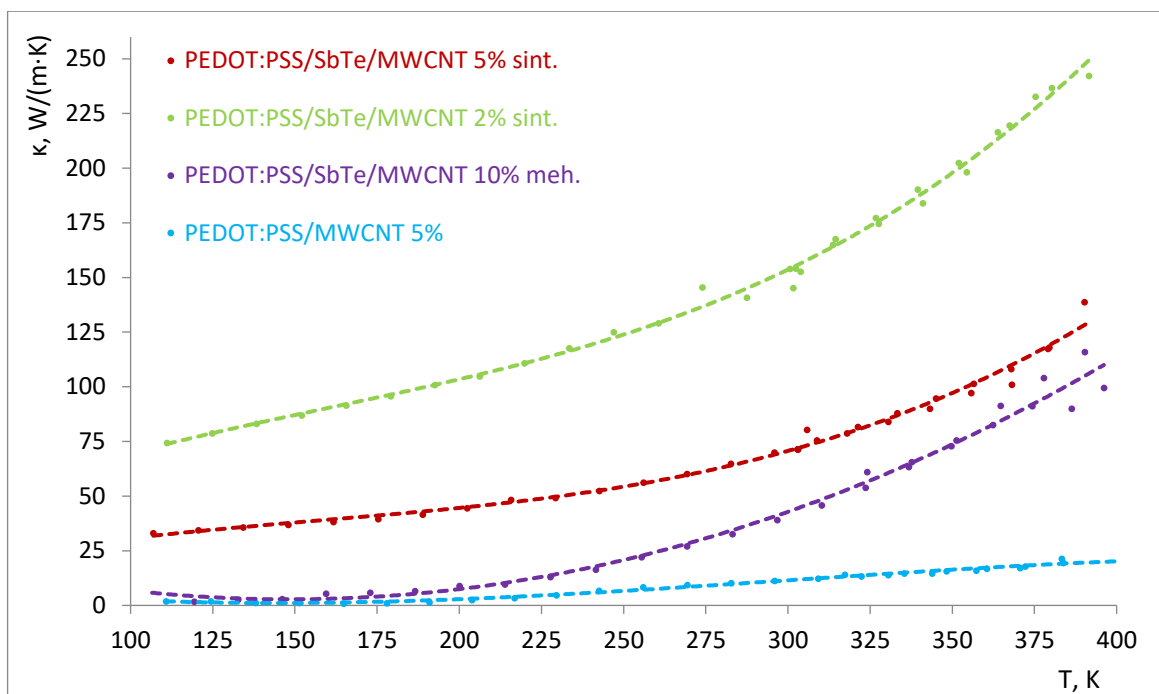
4.9 att. Zēbeka koeficienta atkarība no temperatūras dažādos uz PEDOT:PSS bāzes veidos nanokompozītos

No attēliem 4.10 un 4.11 var secināt, ka PEDOT:PSS, kas modificēts Sb_2Te_3 /MWCNT heterostruktūrām, ir sliktākas elektriskās un termiskās īpašības nekā PEDOT:PSS, kas

modificēts ar MWCNT vai MWCNT un Sb_2Te_3 mehānisku sajaukumu. Tomēr ir novērojama tendence, ka palielinot $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ pildvielas koncentrāciju, uzlabojas nanokompozītu elektriskā vadītspēja un samazinās termiskā vadītspēja, tādējādi palielinot termoelektrisko efektivitāti.



4.10 att. Īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras dažādos uz PEDOT:PSS bāzes veidotos nanokompozītos



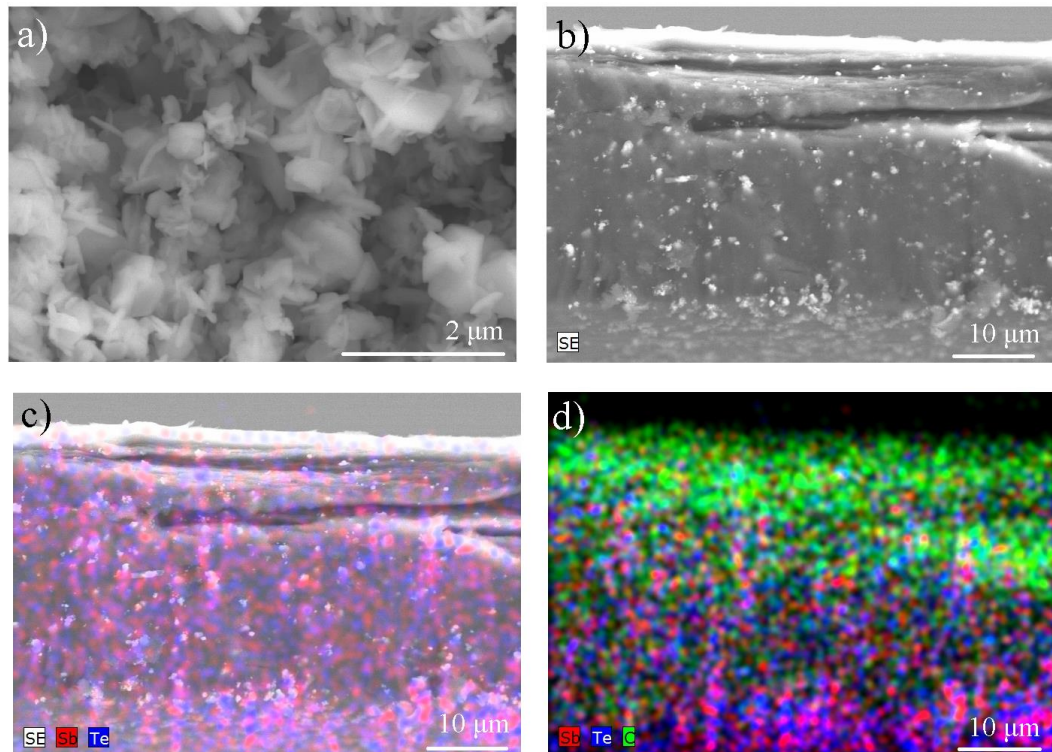
4.11 att. Siltumvadītspējas koeficienta atkarība no temperatūras dažādos uz PEDOT:PSS bāzes veidotos nanokompozītos

Kopumā ar PPMS iegūtajos rezultātos novērojami literatūrā aprakstītie ar MWCNT modificēto nanokompozītu termoelektrisko īpašību uzlabojumi [41][50], taču šajā darbā veiktās iestrādes uz PEDOT:PSS bāzes veidotu nanokompozītu modificēšanā ar $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrām uzrāda potenciālu vēl lielākiem uzlabojumiem.

Uz PVS bāzes tika izveidots PVS/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozīta paraugs ar 5 wt% pildvielas daudzumu, tomēr tas nebija elektriski vadošs. Iespējamie iemesli ir apskatīti nodaļas beigās.

Kā viens no iespējamajiem cēloņiem ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrām modificētu polimēru zemajā termoelektriskajā efektivitātē tika apskatīts pildvielas sadalījums nanokompozīta plēvītes šķērsgriezumā. Šķērsgriezums tika izpētīts, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopu kopā ar enerģijas dispersīvo rentgenstaru analīzi. Attēlā 4.12 redzams, ka, mehāniski iemaisot Sb_2Te_3 kopā ar MWCNT PEDOT:PSS matricā, liela daļa nelielo Sb_2Te_3 kristālu to smaguma dēļ nosēžas polimēra plēvītes apakšā. Arī vizuāli polimēra augšpuse izskatās melna, kamēr apakšpuse ir pelēka (Sb_2Te_3 daļiņas ir metāliski

pelēkā krāsā). Fakts, ka gandrīz visa pildviela PEDOT:PSS nogrimst matricas apakšā, varētu izskaidrot pildvielas vājo ietekmi uz iepriekš aprakstītajām termoelektriskajām īpašībām.

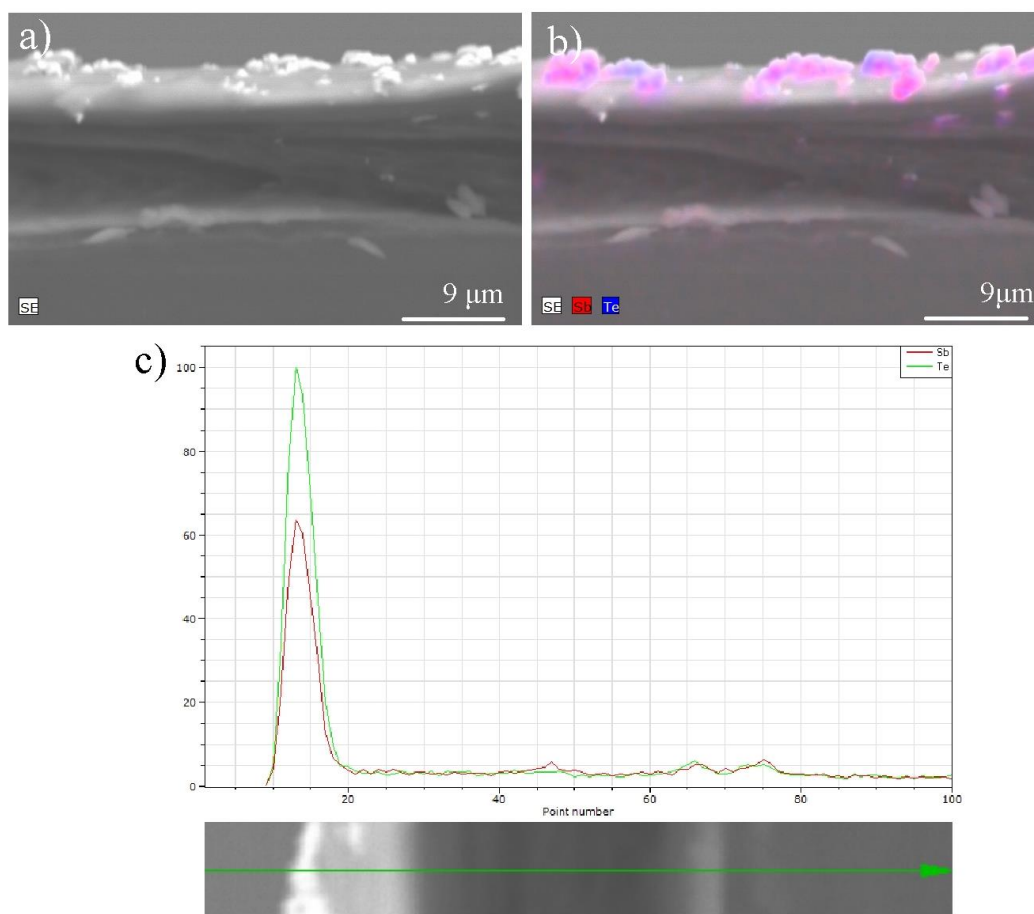


4.12 att. SEM attēli ar mehāniskai piemaisīšanai izmantotajām Sb_2Te_3 struktūrām (a) un PEDOT:PSS/ Sb_2Te_3 /MWCNT nanokompozīta plēvītes šķērs griezumu (b), ar EDX iegūtā šķērs griezuma ķīmisko elementu kartes (c) un (d)

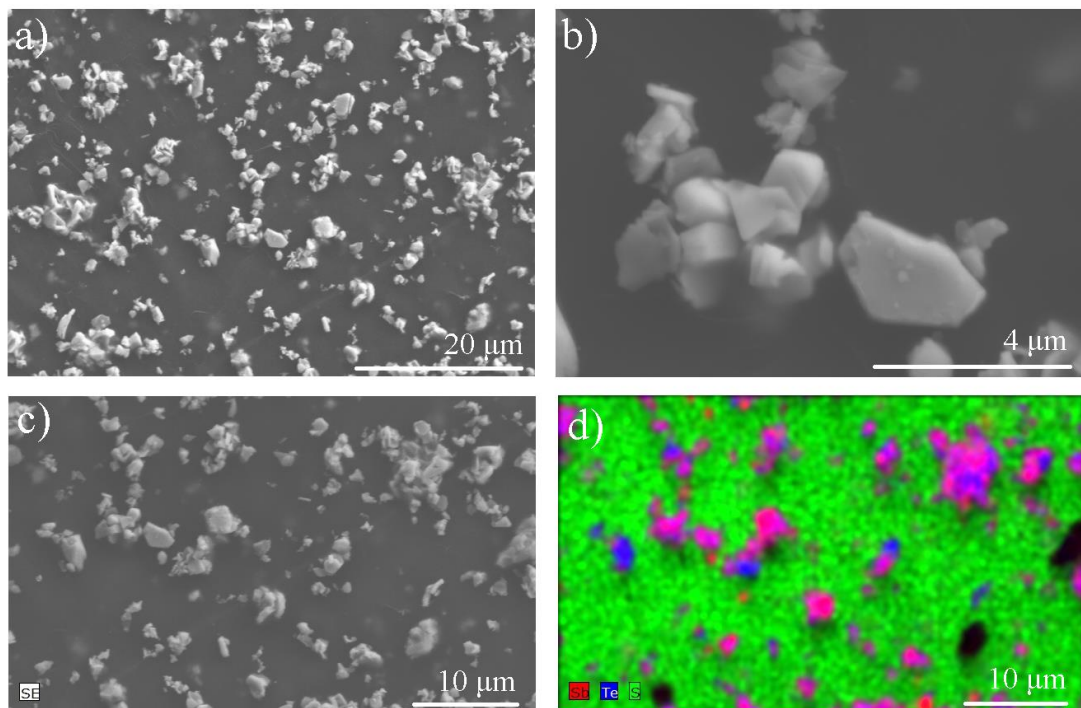
Analizējot PEDOT:PSS nanokompozītus, kas modificēti ar fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi sintezētām Sb_2Te_3 /MWCNT heterostruktūrām (10 wt% MWCNT), tika atklāts, ka arī šajā gadījumā lielākās Sb_2Te_3 struktūras nosēžas plēvītes apakšā (4.13 att.). Ar EDX analīzi iegūtajā Sb un Te relatīvajā sadalījumā parauga šķērs griezumā, var labi redzēt, ka lielākā daļa Sb_2Te_3 atrodas plēvītes vienā pusē, tomēr signāls ar Sb_2Te_3 , ko uzrāda šķērs griezuma vidusdaļā, visticamāk nāk no MWCNT, kas ir tiešā veidā apaugušas ar Sb_2Te_3 nanostruktūrām, kas varētu izskaidrot nelielo Zēbeka koeficienta uzlabojumu istabas temperatūrā (4.8 att.).

Apskatot 4.14 att. redzamā parauga virsmu uz puses, kura vizuāli izskatās pelēka, var redzēt, ka uz virsmas ir izgulsnējušās 1-4 μm lielas Sb_2Te_3 nanoplāksnes, kuras nogrimstot veido lielākus aglomerātus. Šī iemesla dēļ viena plēvīšu puse izskatās pelēka.

No attēliem 4.13 un 4.14 var secināt, ka, lai gan $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru pārklājumiem ar 10 wt% MWCNT daudzumu ir uzlabotas termoelektriskās īpašības (4.4 att.), tie ir neefektīvi kā nanokompozītu pildviela, jo lielākā daļa ar Sb_2Te_3 nogrimst polimēra matricas apakšā.



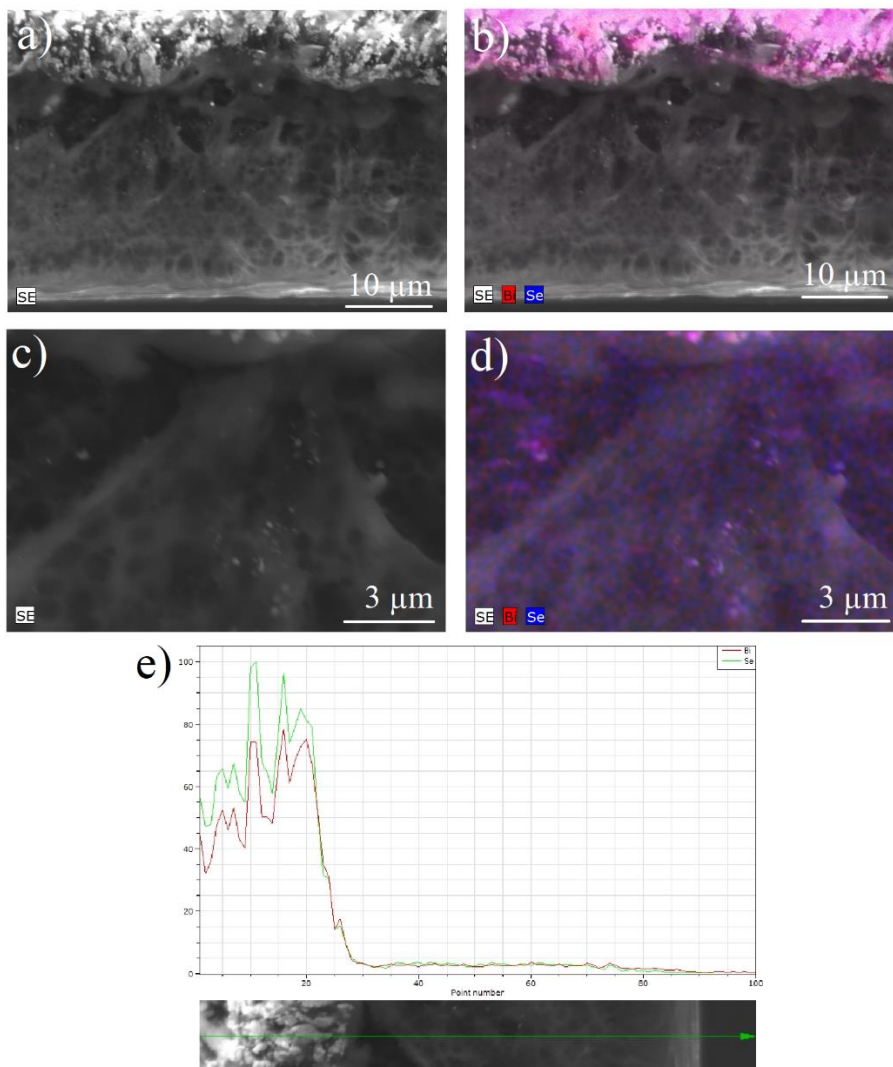
4.13 att. SEM attēli ar PEDOT:PSS/ Sb_2Te_3 /MWCNT nanokompozīta plēvītes šķērsgriezumu (a), šķērsgriezuma EDX ķīmisko elementu karte (b), ar EDX iegūtais Sb un Te relatīvais sadalījums šķērsgriezuma garumā(c)



4.14 att. SEM attēli ar PEDOT:PSS/Sb₂Te₃/MWCNT nanokompozīta plēvītes virsmu (a), (b) un (c), ar EDX iegūtā virsmas ķīmisko elementu karte (d)

Līdzīgu ainu var novērot PVS/Bi₂Se₃/MWCNT (5 wt% ar pildvielu) nanokompozīta šķērsgrīzumā (4.15 att.). Tā kā pildvielā izmantotajās Bi₂Se₃/MWCNT heterostruktūrās MWCNT masas daļa ir ļoti maza (1%), ļoti izteikti var redzēt Bi₂Se₃ struktūru slāni, kas, žūstot PVS, ir nosēdies vienā PVS matricas pusē. Visticamāk šis ir iemesls, kāpēc uz PVS bāzes veidotais nanokompozīts nevada strāvu. Jāpiemin, ka nelielas Bi₂Se₃ struktūras ir novērojamas arī nanokompozīta šķērsgrīzuma vidusdaļā (4.15 att. d), tomēr ar to ir par maz, lai izveidotu vadošu pildvielas tīklojumu.

Lai vienmērīgāk polimēru matricās disperģētu Bi₂Se₃/MWCNT un Sb₂Te₃/MWCNT heterostruktūru pildvielu, un līdz ar to potenciāli uzlabotu nanokompozītu termoelektriskās īpašības, ir nepieciešams atrast optimālāku Bi₂Se₃:MWCNT un Sb₂Te₃:MWCNT attiecību polimēru pildvielā. Samazinot Bi₂Se₃ un Sb₂Te₃ daudzumu, vienlaicīgi palielinot MWCNT daudzumu, varētu izveidot pildvielu, kas efektīvi izveidotu tīklojumu polimēra matricā un tajā nenosētos.

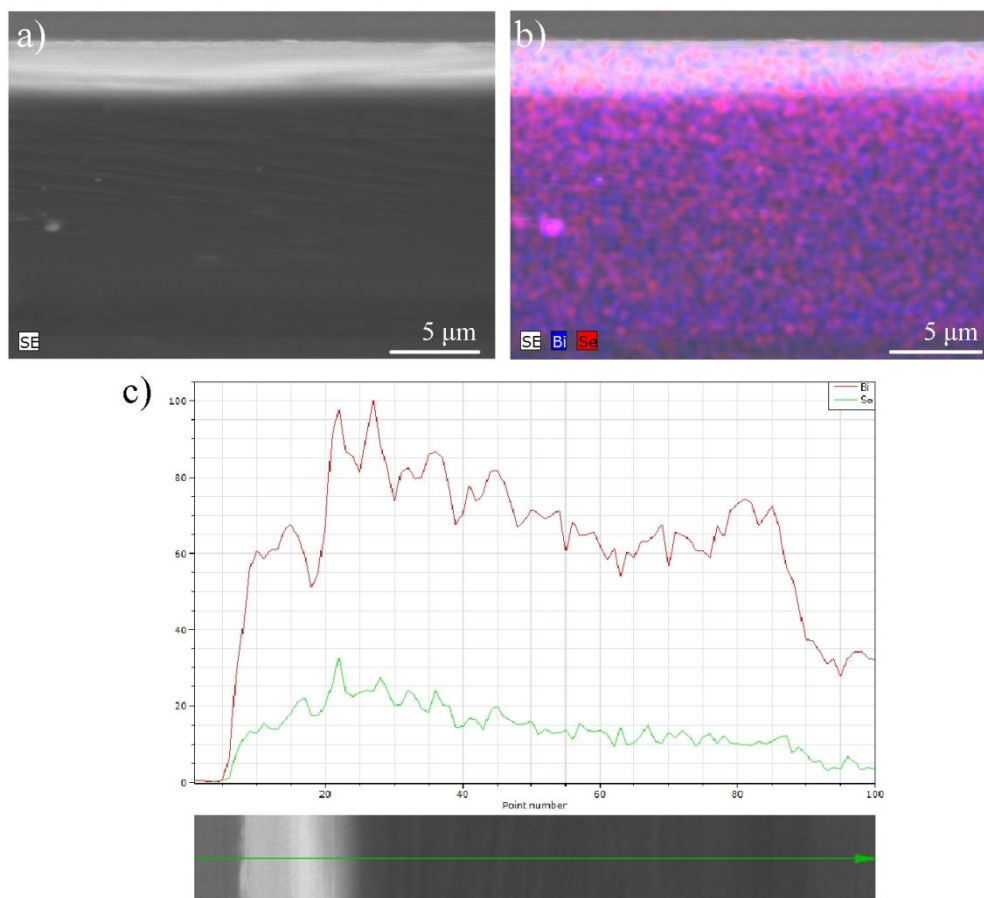


4.15 att. SEM attēli ar PVS/Bi₂Se₃/MWCNT nanokompozīta plēvītes šķērs griezumu (a) un (c), ar EDX iegūtās šķērs griezuma ķīmisko elementu kartes (b) un (d), ar EDX iegūtais Bi un Se relatīvais sadalījums šķērs griezuma garumā (e)

Lai panāktu pildvielas vienmērīgu sadalījumu polimēra plēvē, tika izgatavoti uz PEDOT:PSS bāzes veidoti nanokompozīti, kas modificēti ar Bi₂Se₃/MWCNT (50 wt% MWCNT) 4.16 att.. Redzams, ka heterostruktūras, kurās MWCNT daudzums ir 50 wt%, PEDOT:PSS matricā ir disperģējušās vienmērīgi, veidojot tīklojumu. Pamatojoties uz šiem rezultātiem, Sb₂Te₃/MWCNT heterostruktūras PEDOT:PSS matricā varētu stabilizēt, palielinot MWCNT daudzumu. Palielinot MWCNT daudzumu līdz 50 wt%, heterostruktūru Zēbeka koeficienta vērtība būs ap $+100 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ (4.4 att.), līdz ar to varētu iegūt labu

kompozītmateriālu termoelektriskās ierīces p-tipa “kājai”, taču iespējams, ka var atrast vēl optimālāku MWCNT daudzumu.

Lai izveidotu termoelektrisko ierīci, neizbēgami ir nepieciešama arī n-tipa “kāja”, kuru ir paredzēts veidot par pildvielu izmantojot $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūras. Tā kā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru gadījumā MWCNT daudzuma palielināšana rezultētos ar ievērojamu Zēbeka koeficienta pasliktināšanos (4.4 att.), tad $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūru disperģēšanos varētu uzlabot, par pildvielu izmantojot Bi_2Se_3 nanovadus, kas sintezēti uz neliela (ap 1 wt%) daudzuma ar MWCNT, tādējādi izveidojot elektrovadošu tīklojumu PVS matricā. Problēmas sagādā fakts, ka vienas paraugu sērijas izgatavošana aizņēma 2 mēnešus, tātad iespējams, ka jāmeklē citas alternatīvas n-tipa nanokompozītu iegūšanai.



4.16 att. SEM attēli ar PEDOT:PSS/ Bi_2Se_3 /MWCNT nanokompozīta plēvītes šķērsgriezumu (a), šķērsgriezuma EDX ķīmisko elementu karte (b), ar EDX iegūtais Bi un Se relatīvais sadalījums šķērsgriezuma garumā(c)

5. SECINĀJUMI

1. Izstrādātas jaunas sintēzes metodes stehiometrisku Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 nanostruktūru sintēzei uz daudzsienu oglekļa nanocaurulītēm.
2. Zēbeka koeficienta atkarība no nanocaurulīšu daudzuma $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrās un to elektroķīmiskās īpašības liecina par tajās pastāvošiem atšķirīgiem lādiņu pārnese mehānismiem.
3. Noskaidrots, ka uzlabots termoelektriskais efekts $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrās iegūstams ar 10-20 wt% nanocaurulīšu daudzumu.
4. Modificējot PEDOT:PSS ar $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{MWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MWCNT}$ heterostruktūrām, pildviela nosēžas, ja MWCNT daudzums ir zem 10 wt%, savukārt, ja MWCNT daudzums ir 50%, pildviela veido tīklojumu polimēra matricā un sadalās vienmērīgi

5. DARBA AUTORA IEGULDĪJUMS

Darba autors izstrādāja metodes Bi_2Se_3 un Sb_2Te_3 nanostruktūru sintēzei uz MWCNT pamatnēm, veica termoelektrisko īpašību mērījumus un paraugu analīzi ar SEM un EDX. Darba autors sagatavoja MWCNT pamatnes un sintezēja pildvielu dažādu koncentrāciju nanokompozītu izgatavošanai. Autors apstrādāja termoelektrisko un SEM/EDX datu apstrādi un interpretāciju, kā arī veica secinājumus.

Darba gaitā autors ir bijis līdzautors ar darba tematiku saistītos rakstos:

1. Vugule, G., Bitenieks, J., Zicans, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., Erts, D., & Buks, K. (2019). Characterization of thermoelectric and thermogravimetric properties of conductive PEDOT:PSS films blended with SWCNTs and PVA. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 503, 12028.
2. Structure-determined thermoelectric properties of Bi_2Se_3 thin films deposited by vapour-solid technique / J. Andzane, K. Buks, M. Zubkins, M. Marnauza, M. Baitimirova, D. Erts, M. Bechelany. // Proceedings of the 18th International IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Cork, Ireland, 23-26 July 2018 Vol. 2018-July (2019), 5 p.
3. Electrical and Mechanical Properties of Melt-Processed Polyethylene Terephthalate/Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposites for Thermoelectric Materials / J. Bitenieks, R. Merijs Meri, J. Zicans, M. Kalnins, J. Andzane, K. Buks. References: p.461-462 // Mechanics of Composite Materials Vol. 54, N 4 (2018), p.457-462
4. Polyethylene terephthalate composites with multi-walled carbon nanotubes: Evaluation of thermoelectric capacities / Janis Zicans, Juris Bitenieks, Tatjana Ivanova, Remo Merijs Meri, Krisjanis Buks. // AIP Conference Proceedings Vol. 1981 (2018), Article number 020157.

Darba rezultāti tika prezentēti konferencēs:

1. Starptautiskajā konferencē-vasaras skolā “*Advanced Materials and Technologies*”, 27-31.08.2018. Palanga, Lietuva. “Thermo-photoelectrical Properties of CNTs

Coated with Bi₂Se₃ Nanostructures / Krišjānis Buks, Edijs Kauranens, Krišjānis Šmits, Bitenieks Juris, Zicans Janis, Donāts Erts, Jana Andžāne.”

2. Latvijas Universitātes 77. starptautiskā zinātniskā konferences Ķīmiskās fizikas institūta sekcijā “Nano, kvantu tehnoloģijas un inovatīvi materiāli tautsaimniecībai” 01.02.2019. “PEDOT:PSS/Bi₂Se₃/CNT kompozītmateriālu elektrisko un termoelektrisko īpašību raksturošana” / K. Buks, J. Katkevičs, J. Bitenieks, J. Andžāne, J. Zicāns, D. Erts

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] McGrail, B. T., Sehirlioglu, A., & Pentzer, E. (2014). Polymer Composites for thermoelectric Applications. *Angewandte Chemie International edition*.
- [2] Kong, L. B., Li, T., Hng, H. H., Boey, F., Zhang, T., & Li, S. (2014). Waste Energy Harvesting. *Lecture Notes in Energy*. Springer Berlin Heidelberg.
- [3] Du, Y., Cai, K.F., Chen, S., Cizek, P., Lin, T. (2014). Facile preparation and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ based alloy nanosheet/PEDOT:PSS Composite films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(8), 5735-5743.
- [4] Li, C., Jiang, F., Liu, C., Wang, W., Li, X., Wang, T., & Xu, J. (2017). A simple thermoelectric device based on inorganic / organic composite thin film for energy harvesting . *Chemical Engineering Journal*, 201-210.
- [5] Bitenieks, J., Merijs Meri, R., Zicans, J., Kalnins, M., Andzane, J., & Buks, K. (2018). Electrical and Mechanical Properties of Melt-Processed Polyethylene Terephthalate/Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposites for Thermoelectric Materials. *Mechanics of Composite Materials*, 54(4), 457–462.
- [6] Bubnova, O., Berggren, M., & Crispin, X. (2012). Tuning the Thermoelectric Properties of Conducting Polymers in an Electrochemical Transistor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(40), 16456–16459.
- [7] Guo, M., Wang, Z., Xu, Y., Huang, H., Zang, Y., Liu, C., ... Wang, Y. (2016). Tuning thermoelectricity in a Bi₂Se₃ topological insulator via varied film thickness. *New Journal of Physics*, 18(1), 15008.
- [8] Hou, Y., Hu, W., Liu, L., Gui, Z., & Hu, Y. (2018). In-situ synthesized CNTs/Bi₂Se₃ nanocomposites by a facile wet chemical method and its application for enhancing fire safety of epoxy resin. *Composites Science and Technology*, 157, 185–194.
- [9] Zhao, Y., Liu, T., Xia, H., Zhang, L., Jiang, J., Shen, M., ... Gao, L. (2014). Branch-structured Bi₂S₃-CNT hybrids with improved lithium storage capability. *J. Mater. Chem. A*, 2(34), 13854–13858.

- [10] Liu, Y., Weinert, M., & Li, L. (2012). Spiral Growth without Dislocations: Molecular Beam Epitaxy of the Topological Insulator Bi₂Se₃ on Epitaxial Graphene/SiC(0001). *Physical Review Letters*, 108(11).
- [11] Barber, E. (2015). *Thermoelectric materials : advances and applications*. Singapore: Pan Stanford Publishing.
- [12] Zlatić, V. & Monnier, R. (2014). *Modern theory of thermoelectricity*. New York, NY: Oxford University Press.
- [13] Ismail, B., & Ahmed, W. (2009). Thermoelectric Power Generation Using Waste-Heat Energy as an Alternative Green Technology. *Recent Patents on Electrical Engineering*, 2(1), 27–39.
- [14] "Review of thermoelectricity to improve energy quality ", *International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research* (www.jetir.org | UGC and issn Approved), ISSN:2349-5162, Vol.2, Issue 3, page no. pp847-850, March-2015, Available at : <http://www.jetir.org/papers/JETIR1503089.pdf>
- [15] Hori, T., & Shiomi, J. (2018). Tuning phonon transport spectrum for better thermoelectric materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 20(1), 10–25.
- [16] Nolas, G. S., Sharp, J., & Goldsmid, H. J. (2001). *Thermoelectrics*. Springer Series in MATERIALS SCIENCE. Springer Berlin Heidelberg.
- [17] Ravi R.Nimbalkar, Sanket S. Kshirsagar " Thermoelectric Power Generation as an Alternative Green Technology of Energy Harvesting " ,ICETTR-2013 ,Page No : 363-368.
- [18] Harman, T. C., Walsh, M. P., laforge, B. E., & Turner, G. W. (2005). Nanostructured thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 34(5), L19–L22.
- [19] Bhattacharya, S., Kamal, M. & Gupta, R. (2008). *Polymeric nanocomposites : theory and practice*. Munich Cincinnati, Ohio: Carl Hanser Publishers Hanser Gardner Publications.
- [20] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12(7), 481–494.

- [21] Elschner, A. (2011). PEDOT : principles and applications of an intrinsically conductive polymer. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [22] Zhu, Z., Liu, C., Jiang, F., Xu, J., & Liu, E. (2017). Effective treatment methods on PEDOT:PSS to enhance its thermoelectric performance. *Synthetic Metals*, 225, 31–40.
- [23] Kim, G.-H., Shao, L., Zhang, K., & Pipe, K. P. (2013). Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Materials*, 12(8), 719–723.
- [24] Wang, H., Hsu, J.-H., Yi, S.-I., Kim, S. L., Choi, K., Yang, G., & Yu, C. (2015). Thermally Driven Large N-Type Voltage Responses from Hybrids of Carbon Nanotubes and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with Tetrakis(dimethylamino)ethylene. *Advanced Materials*, 27(43), 6855–6861.
- [25] Onoda, M. (2016). A study on the stability of n-type conductive polymer. *Journal of Physics: Conference Series*, 704, 12001.
- [26] Zuev, Y. M., Lee, J. S., Galloy, C., Park, H., & Kim, P. (2010). Diameter Dependence of the Transport Properties of Antimony Telluride Nanowires. *Nano Letters*, 10(8), 3037–3040.
- [27] Cho, S., Butch, N. P., Paglione, J., & Fuhrer, M. S. (2011). Insulating Behavior in Ultrathin Bismuth Selenide Field Effect Transistors. *Nano Letters*, 11(5), 1925–1927.
- [28] Zhang, W., Yu, R., Zhang, H.-J., Dai, X., & Fang, Z. (2010). First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃. *New Journal of Physics*, 12(6), 65013.
- [29] Madelung, O., Rössler, U., & Schulz, M. (Eds.). (1998). Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter.
- [30] Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., ... Ren, Z. (2008). High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science*, 320(5876), 634–638.
- [31] Kadel, K., Kumari, L., Li, W. Z., Huang, J. Y., & Provencio, P. P. (2010). Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi₂Se₃ Nanostructures. *Nanoscale Research Letters*.

- [32] Lan, Y., Poudel, B., Ma, Y., Wang, D., Dresselhaus, M. S., Chen, G., & Ren, Z. (2009). Structure Study of Bulk Nanograined Thermoelectric Bismuth Antimony Telluride. *Nano Letters*, 9(4), 1419–1422.
- [33] Kane, C. L., & Mele, E. J. (2005). Z₂Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. *Physical Review Letters*, 95(14).
- [34] Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D., Wray, L., Pal, A., Lin, H., ... Hasan, M. Z. (2009). Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5(6), 398–402.
- [35] Tse, G., & Yu, D. (2015). The first principle study: Electronic and optical properties in Bi₂Se₃. *Computational Condensed Matter*, 4, 59–63.
- [36] Saito, R., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (1998). *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO.
- [37] Meyyappan, M. (2005). *Carbon nanotubes : science and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [38] Loiseau, A., Launois, P., Petit, P., Roche, S., & Salvetat, J.-P. (Eds.). (2006). *Understanding Carbon Nanotubes. Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin Heidelberg.
- [39] Wang, D., Song, P., Liu, C., Wu, W., & Fan, S. (2008). Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 19(7), 75609.
- [40] Su, F., & Miao, M. (2014). Transition of electrical conductivity in carbon nanotube/silver particle composite buckypapers. *Particuology*, 17, 15–21.
- [41] Kumanek, B., & Janas, D. (2019). Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review. *Journal of Materials Science*, 54(10), 7397–7427.
- [42] Sinnott, S. B., & Andrews, R. (2001). *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 26(3), 145–249.
- [43] Moridi, A., Hassani-Gangaraj, S. M., Guagliano, M., & Dao, M. (2014). Cold spray coating: review of material systems and future perspectives. *Surface Engineering*, 30(6), 369–395.

- [44] Andzane, J., Buks, K., Zubkins, M., Bechelany, M., Marnauza, M., Baitimirova, M., & Erts, D. (2018). Structure-determined thermoelectric properties of Bi₂Se₃ thin films deposited by vapour-solid technique. In 2018 IEEE 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). IEEE.
- [45] Instruction manual for model S-4800 field emission scanning electron microscope, Hitachi, 2002
- [46] Shindo D., Oikawa T. (2002) Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. In: Analytical Electron Microscopy for Materials Science. Springer, Tokyo
- [47] Characterization of thermoelectric and thermogravimetric properties of conductive PEDOT:PSS films blended with SWCNTs and PVA / G. Vugule, J. Bitenieks, J. Zicans, R. Merijs-Meri, T. Ivanova, D. Erts, K. Buks // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering Vol. 503, N 1 : 12th International Scientific Conference on Functional Materials and Nanotechnologies, Riga, October 2-5, 2018 (March 25, 2019), Article number 012028, 4 p. DOI: 10.1088/1757-899X/503/1/012028.
- [48] Loiseau, A., Launois, P., Petit, P., Roche, S., & Salvétat, J.-P. (Eds.). (2006). Understanding Carbon Nanotubes. Lecture Notes in Physics. Springer Berlin Heidelberg.
- [49] Li, D., Lin, C., Batchelor-McAuley, C., Chen, L., & Compton, R. G. (2018). Tafel analysis in practice. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 826, 117–124.
- [50] Zicans, J., Bitenieks, J., Ivanova, T., Meri, R. M., & Buks, K. (2018). Polyethylene terephthalate composites with multi-walled carbon nanotubes: Evaluation of thermoelectric capacities. Presented at the 9TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON “TIMES OF POLYMERS AND COMPOSITES”

Bakalaura darbs “Ar bismuta un atntimona halkogenīdu un CNT heterostruktūrām modificētu polimēru nanokompozītu izgatavošana, raksturošana un pielietojums termoelektriskās ierīcēs” izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Krišjānis Buks _____

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai:

Darba vadītājs: Dr.chem. Donāts Erts _____

Darba vadītāja: Dr.phys. Jana Andžāne _____

Recenzents: Dr.phys. Andris Guļāns _____

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā ____ . ____ .2019.

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē

____ . ____ .2019. protokols _____

Komisijas sekretārs: _____