

**Oponentský posudek dizertační práce Ing. Kateřina Čermák Šraitrová:****Nativní defekty a dopování SnSe**

Dizertační práce doktorandky Ing. Kateřiny Čermák Šraitrové je jednoznačně experimentální práce v oblasti materiálového výzkumu, věnovaná studiu polovodiče s vrstevnatou strukturou SnSe. Autorka se v práci zabývá velmi důležitou vlastností všech polovodičů, a to jejich zásadní charakteristikou; charakterem a stabilitou přirozených defektů. Nativní defekty obecně těsně s mechanismem dopování, kterým se optimalizují termoelektrické vlastnosti. S cílem definovat a stabilizovat termodynamicky stabilní přirozené defekty v čistém SnSe autorka připravila sérii 168 hodin temperovaných monokrystalů, které byly zakaleny v rozmezí teplot od 1073 K do 473 K. V další části práce se zabývá dopováními polykrystalickými, tak především monokrystalickými vzorky. U nich bylo dopování realizováno buď prostřednictvím nestechiometrie poměru Sn a Se v systému $\text{Sn}_{2-x}\text{Se}_y$ či substitucí cínu (selenu) arsenem v systémech $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. Zde bylo cílem, s ohledem na ambivalentní povahu As, zjistit zda se ve struktuře SnSe bude As chovat jako donor (nahrazoval by cín), či jako akceptor (nahrazoval by selen), případně jestli bude As interagovat s nativními defekty.

Fázová čistota připravených vzorků byla ověřena práškovou rentgenovou difrakcí (PXRD), orientace monokrystalických vzorků (nutná s ohledem na transportní měření) byla provedena difrakcí zpětně odražených elektronů (EBSD), některé vzorky byly charakterizovány rentgenovou difrakcí s vysokým rozlišením (HRXRD). U monokrystalických dopovaných vzorků byl určen obsah arsenu emisní spektroskopii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). U všech připravených vzorků byly měřeny elektrické a termoelektrické transportní vlastnosti, jako je Hallův koeficient, elektrická vodivost a Seebeckův koeficient a to nad pokojovou teplotou. Standardním postupem byly vypočítány další parametry jako je pohyblivost a koncentrace nositelů či Power faktor. Tepelná vodivost není charakterizována pro monokrystalické materiály, a to pravděpodobně z technických důvodů. Ty vyplývají z morfologie vzorků; pro metodu LFA je dostupná krystalografická orientace vzorků ve směru osy *a* kde by dosažené hodnoty silně anizotropní tepelné vodivosti byly stěží kompatibilní s elektrickými a termoelektrickými vlastnostmi zjišťovanými v krystalografickém směru *b*. Tento problém principiálně odpadá u polykrystalů, kde byla tepelná vodivost nad pokojovou teplotou měřena.

Zásadní a nový přínos v oboru termoelektrických materiálů představuje defektův prostřednictvím pozitronové anihilace, které bylo na rozdíl od dříve zmíněných metod, přístupů a charakterizací realizovaných na Universitě Pardubice (předpoklad), umožněno na spolupracujícím pracovišti MFF UK v Praze (předpoklad). Pozitronová anihilační spektroskopie (dále PAS) umožňuje určení defektů spojených s volným objemem, tedy například určit typ a koncentraci vakancí v materiálu. Touto metodou byly analyzovány jak monokrystalické vzorky SnS, u kterých byla dlouhodobou temperací při různých teplotách následovanou kalením definována rovnovážná koncentrace defektů, tak i nestechiometrické monokrystalové materiály dopované arsenem.

Důležitým zjištěním vyplývajícím z analýzy dat PAS je skutečnost, že do ~ 600 K dominují v SnSe cínové vakance V_{Sn} . To je i v souladu s všeobecně přijímaným modelem, kdy jsou cínové vakance uváděny jako příčina nativní vodivosti typu p. Naproti tomu doktorandka z PAS dat vyvozuje, že při teplotách nad 600 K (při kterých se právě počítá s aplikacemi tohoto materiálu) samotné cínové vakance mizí a ve struktuře převládají vakance selenové a zejména propojené „klastry“ $\text{V}_{\text{Sn}}+\text{nV}_{\text{Se}}$ a to v koncentracích až cca 10^{18} cm^{-3} (při 700 K). To je naprosto zásadní zjištění pro optimalizaci termoelektrických vlastností a navíc je tato skutečnost i v rozporu s dosud uváděnou zjednodušenou představou, že za p-tyповou vodivost v této teplotní oblasti jsou zodpovědné pouze vakance cínu. Pozitronové anihilační spektroskopie (PAS) věnuje doktorandka většinu textového prostoru, který je určen experimentálními výsledkům (experimentální část představuje 45 stran a z toho je věnováno PAS 23 stran). PAS tak představuje zásadní a nový vhled do materiálového inženýrství polovodičových termoelektrik.

Z provedených transportních měření je patrné, že arsen nepřispívá ke zlepšení TE vlastností fáze SnSe. Naopak, dochází k jejich výraznému zhoršení, zejména k poklesu elektrické vodivosti, a to už od velmi malých koncentrací As. Přínos tohoto studia spočívá však v pochopení role nativních defektů v SnSe a jejich interakci s As. Jak z komplexního posouzení transportních měření a pozitronové anihilační spektroskopie plyne, As s



nativními defekty interaguje a zatímco substituce As na místě po Se vede ke snížení koncentrace (cínových) vakancí, naopak substituce As na místě po Sn vede k jejich velmi výraznému nárůstu. Disertantka logicky soudí, že vzhledem k významnému poklesu elektrické vodivosti jsou tyto defekty elektricky neutrální.

Závěrem shrnuji, že práce přináší řadu nových poznatků týkajících se struktury SnSe, přirozených defektů a jejich interakce s dopantem. V souhlase se skutečností, že práce pojednává o materiálových vlastnostech polovodičových systémů s aplikačním potenciálem v oblasti termoelektrické konverze energie a v elektronice, je teoretické i experimentální uvedení do pozadí dané problematiky dokladem znalosti této problematiky na hranici fyziky a chemie pevných látek. Po formální stránce je vlastní text disertace v rozsahu 118 stran (včetně literatury a seznamu publikovaných prací) logicky rozčleněn, doplněn seznamem symbolů a zkratk, obrázků a tabulek a rozumnou bibliografií (90 referencí). Dosažené výsledky jsou vyhodnoceny a diskutovány a velmi dobře shrnuty v závěru práce. Je zřejmé, že se autorka věnovala pečlivé redakci textu, kde je dost často obtížné hledat vhodný český analog k anglicismu (nezvykle je použit výraz „teplota místnosti“ představující asi „room temperature“, běžněji se používá „pokojová teplota“).

Práci nelze nic zásadního vytknout, uvítal bych ale jasnější specifikaci kterou charakterizační techniku disertantka sama realizovala či interpretovala a analyzovala, nebo kde byla využita spolupráce (výše uveden můj předpoklad). Z diskuse výsledků je však jasné, že uvedené fyzikální a chemické metodiky disertantka ovládá do té míry, že je schopna získané výsledky kriticky vzájemně zhodnotit, posoudit a diskutovat.

Při čtení práce jsem přes pečlivé zpracování narazil na několik nejasností či nesrovnalostí, které by bylo vhodné komentovat ale které nijak zásadně nesnižují celkově příznivý obraz:


- Seznam Symbolů a zkratk .. náboj elektronu je v **Coulombech** či **A s...**
- str. 15... zmíněno *diskutabilní stabilita* ... o jakou stabilitu se jedná (co se mění v důsledku čeho, co „degraduje“?)
- str. 18.. použití termoel. materiálů... možná zmínit metodu PCR (polymerázová řetězová reakce, zmnožování DNA, či chlazení XRD komerčních detektorů či EDX sensorů (peltierovské chlazení)...
- str. 19....obr.1pro lepší znázornění by bylo vhodné použít jasnější obrázek struktury SnSe 3D charakteru ...To by bylo vhodné i s ohledem na kapitolu 1.2.2.
- str. 21... autorka diskutuje charakter fáz. přechodu při 810 K. O jaký typ přechodu jde tedy jedná?
- str. 21 ...v rámci přiblížení vlastností SnSe možná chybí zajímavá reference (APPLIED PHYSICS LETTERS 110, 032103 (2017)), kde jsou kriticky přehodnoceny vlastnosti velmi čistého monokrystalu SnSe ve všech kryst. směrech mezi 2-700K. Ale možná měla k neuvedení této reference disertantka cílený důvod?
- str. 24... vysvětlení termoel. jevů.. Kde je osa z? Není definována.
- str. 28 ...rovnice thermo-galvano-magnetických jevů... Velmi by lepšimu pochopení (když už jsou definovány) pomohl obrázek s jasnou definicí gradientů atd.. Slovní popis je nejasný , definice os x,y a z asi nenavazuje na obr.4..
- str. 31... již se pracuje s tepelnou vodivostí a jejími složkami (obr 9) , ale definice tep. Vodivosti teprve následuje..
- str. 50...část ad B) + C) ...trochu nechápu text“ *Následovalo pomalé chlazení (0,1 K/min) až na teplotu 293 K. Předpokládáme, že toto chlazení je dostatečně rychlé na to, aby zabránilo dosažení rovnováhy při jiné než pokojové teplotě.*
- str. 54... PAS ...Kde bylo realizováno měření a jaký je vlastní přínos disertantky? Prosím o upřesnění.
- str. 72.. Jak (jestli) souvisí defekty a jejich teplotní vývoj s koncentrací nositelů a tedy jak (případně jestli) koreluje deklarovaný teplotní průběh TE vlastností s teplotním průběhem koncentrace a typu vakací?? Diskuse k tomuto tématu je velmi obsáhlá a fundovaná, ale nabízí velké množství vysvětlení. Má doktorandka určitý, třeba zjednodušený, ale jasnější názor?
- str. 76 ...obr 35 a 36.. Lze porovnat dosažené hodnoty el. vodivosti a termosily s literaturou? Jak lze vysvětlit rozdíl mezi průběhem na obr. 3 a presentovanými daty?



- Str 79. ...kapitola 2.8.2.3 ...Zmíněna tepelná vodivost ale nikde není zobrazena její teplotní průběh ani jsem nenalezl změřené hodnoty. Jsou pouze skrytě promítnuty do parametru ZT. Proč?
- str.90 .. cit:... *výsledky získané pro nestechiometrickou sérii Sn_{2-y}Se_y, viz obr. 46 a 50. Asi překlep, serie Sn_{2-y}Se_y se týkají obr 43-45..*
- str. 100.... zmíněn mechanismus rozptylu pro elektrickou vodivost. Tepelná vodivost bez poznámek. Rád bych se zeptal doktorandky, co považuje za příčinu velmi nízké hodnoty tepelné vodivosti v SnSe uvedene na obr 3, případně na hodnoty tepelné vodivosti polykrystalů , které nejsou uvedeny. Připomínám dle mého názoru přesnější hodnoty pro „čistý“ SnSe (Appl. Phys. Lett. 110, 032103 (2017)) jsou $\lambda^{700K}_{lattice} \sim 0.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a při pokojové teplotě se pohybují mezi $\lambda^{300K}_{lattice} \sim 2,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (dir **b**) a $1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (dir **a**).
- str.100 Co může být příčinou hysterese transportních parametrů (a jakých) nad 500 K ? Dále je zmíněno ...*uzdravování struktury*...bez bližšího vysvětlení. Prosím o vysvětlení pojmu.
- str. 102.. Velmi dobře zpracován závěr práce. Přesto mám otázku.. cituji... *Anihilační parametry byly stanoveny jak metodou LDA, tak metodou GGA.* ...Ve vlastním textu jsem nenašel zmínku o výpočtech metodou **Local density approximation** či **General gradient approximation**, ani k čemu, kým a jak byly výpočty použity. Prosím o vysvětlení.

Závěrem konstatuji, že práce je napsána jasně a srozumitelně, po redakční stránce nelze nic zásadnějšího vytknout. Výsledky jsou formulovány a diskutovány, jsou doplněny teoretickým základem a popisem experimentálních technik. Disertantka je autorem dvou publikací v recenzovaných časopisech v daném oboru, má řadu příspěvků na konferencích. S výjimkou výše zmíněných drobností nemám k disertaci zásadních připomínek a na základě uvedených skutečností mohu konstatovat, že předložená práce splňuje požadavky kladené na dizertační práci a proto ji doporučuji k obhajobě.

V Praze, dne 08.06.2021


Dr. Ing. Jiří Hejtmánek, CSc. ✓