

Posudek disertační práce: Patrik Čermák „Vliv přechodných kovů na transportní a magnetické vlastnosti Bi_2Se_3 “.

Disertační práce je věnována nepochybně stále aktuální a důležité problematice – materiálům zejména pro termoelektrické aplikace. Není pochyb, že mezi tyto materiály patří tradičně a stále Bi_2Se_3 .

Práce je členěna do 6 kapitol z nichž nejdůležitější je experimentální část, kde jsou shrnuty výsledky přípravy monokrystalů $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cr},\text{Mo})$, jejich charakterizace, měření relevantních transportních a magnetických vlastností, následně jsou výsledky diskutovány a hodnoceny. Práce obsahuje také dvě přílohy, kde jsou ilustrovány výsledky přípravy a některé vlastnosti „cizí fáze“ $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$, příloha A, a je přiložen seznam autorových publikačních a přednáškových aktivit, příloha B.

Autor provedl značné množství trpělivé experimentální práce. Velmi zajímavým výsledkem je fakt, že dotace Cr vede ke snížení koncentrace volných nositelů proudu (v.n.p.), k růstu hodnot Seebeckova koeficientu (S) a ke značnému růstu pohyblivosti (μ). To je v podstatě vysvětleno mimořádným energetickým filtrováním v.n.p.

V případě dotace Mo jsou výsledky ještě zajímavější – extrémy v hodnotách elektrické vodivosti, Hallovy konstanty i Seebeckova koeficientu versus koncentrace dopantu. Zde autor vysvětluje své výsledky změnami v koncentraci vlastních defektů v souvislosti s tvorbou Bi dvojrstev přičemž při koncentracích $\text{Mo} > 0.01$ asi roste koncentrace vlastních defektů roste tedy koncentrace v.n.p., a dochází k poklesu Seebeckova koeficientu a k růstu elektrické vodivosti (σ).

Studovaný systém se chová skutečně dosti neobvykle a obě tato vysvětlení, byť jsou velmi kvalitativní a mají v sobě hodně kreativity, jsou akceptovatelná. Akceptovatelná je i představa, že při jistých koncentracích prvky přechodných kovů mohou snižovat koncentraci vlastních defektů, přičemž právě defekty vzniklé vestavěním prvků přechodných prvků představují pro pohyb v.n.p. bariéru nižší než vlastní defekty, což vede k příznivým hodnotám pohyblivosti a případně i Seebeckova koeficientu.

Práce je sepsána kultivovanou formou, líbí se mi poněkud nestandardní jazyk. K práci mám několik dotazů/poznámek:

1. V práci jsou uvedeny dvě hodnoty parametru r , například pro akustické fonony $r = 0$ viz str. 31 a $r = -1/2$ pro akustické fonony viz. str. 73. To patrně souvisí s tím, že FD integrály lze najít v literatuře ve dvou tvarech. Ve tvaru uvedeném na str. 31 (FD_1), ale také ve tvaru: $\int (-\partial f_0 / \partial x) x^r dx$, (FD_2) kde f_0 je FD rozdělovací funkce, např. vztah 1.18, str. 33. Vztah mezi oběma zápisy je ve tvaru: $\text{FD}_2(r) = r\text{FD}_1(r-1)$. Pro úplnost jen pro rozptyl na optických fononech nad Debyeovou teplotou je $r = 1$, ale pro rozptyl pod Debyeovou teplotou je $r = 1/2$.

2. V práci autor používá, soudě dle transportních vztahů, parabolické jednopásové přiblížení. Pro pohyblivost určenou jako σR_H platí $\mu = e / (m_c \tau)$ kde m_c je vodivostní efektivní hmota a to ve směru kolmo k ose c. Poměr pohyblivostí dotovaných vzorků k čistému Bi_2Se_3 roste cca od 1.1 ($x = 0.005$) do 2.1 ($x = 0.04$), tab.2.2, str. 71. Pokud by platilo parabolické přiblížení, m_c se nemění s koncentrací v.n.p., pak veškeré změny v pohyblivosti jsou dány změnami v relaxačním čase. Při uvažovaném

rozptylu v.n.p. na akustických fononech by to znamenalo, že se mění elasticita krystalu a v souvislosti s tím asi i šířka zakázaného pásu. Jinou možností může být problém smíšeného mechanismu rozptylu v.n.p. Uvažoval autor o těchto možnostech?

3. „Pisarenkův“ graf na str. 76. Pokud grafu dobře rozumím s rostoucí koncentrací v.n.p. se experimentální hodnoty S posunují od levé křivky spočítané pro hodnotu $m_d = 0.12$ směrem k pravé křivce spočítané pro $m_d = 0.18$. Tento výsledek ale spíše indikuje růst m_d s růstem koncentrace v.n.p. Pokud by platilo parabolické přiblížení asi by bylo třeba počítat s konstantní hodnotou m_d a zvažovat problém mechanismu rozptylu v.n.p.

4. I když koncentrace Cr jsou malé, lze vyloučit tvorbu CrSe fáze pokud skutečně dominantním valenčním stavem atomů Cr je Cr^{2+} stav. (Figuera et al , PRB 90 /2014) 134402, i když zde příprava vrstev - MBE)

5. Jsem trochu na rozpacích. Na str. 89 autor připouští možnost bipolárního transportu, pokles S nad $T > 350$ K, ale zdá se, že na str. 95 je možnost bipolárního transportu vyloučena.

6. Vznik dvojvrstev Bi_2 ($Bi_2Se_3(Mo)$) patrně vede jistě ke změně rovnováhy vlastních defektů např. tím, že klesá koncentrace anti-site defektů. Není mi příliš jasná identifikace Bi dvojvrstev. Pomocí RTG difrakce s vysokým rozlišením identifikovány zdá se nebyly, ale asi byly identifikovány pomocí AFM. Jak se to podařilo?

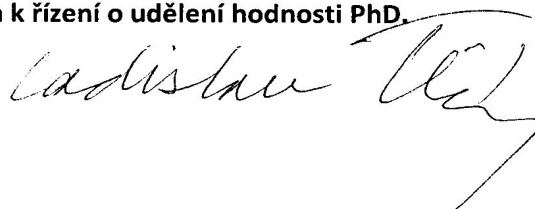
7. Trochu potřebuji pomoc se závěrem na str. 97. ...“Kvůli precipitaci $MoSe_2$ dopování Mo posune složení matice (asi matrice) směrem ke stavu ochuzenému - Se/Bi – obohacenému. Se – ochuzený stav vyvolá tvorbu“ ... V_{Se} , Bi_i a Bi_{Se} ...“ v nedopovaném Bi_2Se_3 . Bi_2Se_3 tak vykazuje elektrickou vodivost n- typu. Naproti tomu Se – ochuzené složení vede ke tvorbě dvojvrstev Bi_2 v Mo dopovaném materiálu...”

Závěr

Předložená práce nepochybně splňuje požadavky na PhD disertace. Disertant je spoluautorem tří prací publikovaných ve velmi solidních časopisech. Výsledky své práce publikoval také ve dvou sbornících, prezentoval na 13ti konferencích z toho bylo 5 posterů.

Autor prokázal nejen experimentální zručnost, široký přehled o studované problematice i schopnost velmi neotřelého a inovativního zhodnocení a diskuze výsledků. Výsledky považuji za velmi zajímavé, např. výkonový faktor u $Bi_2Se_3(Mo)$ je velmi pěkný a zejména velmi podnětná je diskuze. Autor spíše než klasický polovodičový aparát použil pro výklad současné představy o tomto typu materiálů, které ačkoliv jsou trochu filozofující jsou nepochybně podnětné a „na místě“.

Práci bez výhrad doporučuji k obhajobě a k řízení o udělení hodnosti PhD.



Oponentský posudek disertační práce:

Ing. Bc. Patrik Čermák: „Vliv přechodných kovů na transportní a magnetické vlastnosti Bi_2Se_3 “

Předložená disertační práce je věnována detailnímu experimentálnímu studiu dopovaných pseudobinárních polovodičů na bázi Bi_2Se_3 , kde jako dopanty byly použity přechodové kovy Cr a Mo. V práci byly studovány pseudobinární monokrystalické vzorky typu $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_3$ pro $M = \text{Cr}$ (5 vzorků) a $M = \text{Mo}$ (7 vzorků) o nízkých koncentracích M a referenční binární monokrystal Bi_2Se_3 . Jedná se o perspektivní materiály s výrazným aplikačním potenciálem, zejména v oblasti termoelektrických aplikací.

Po formální stránce je práce členěna do dvou hlavních kapitol, teoretické a experimentální. Ještě před teoretickou kapitolou podává autor seznam obrázků, tabulek, symbolů a zkratk a stručný úvod do problematiky. Následující teoretická kapitola je věnována obecným vlastnostem příbuzných sloučenin, vlivu dopování a některým vybraným transportním vlastnostem polovodičů. Následuje subkapitola věnovaná detailnímu popisu termoelektrických (a příbuzných) jevů. Další subkapitola popisuje interakce vedoucí k možnému magnetickému uspořádání. Závěr teoretické části tvoří poněkud nelogicky zařazená subkapitola o identifikaci struktury a složení vzorku, která dle mého názoru logicky patří do experimentální části práce jako úvod příslušné subkapitoly (2.2).

Experimentální část práce je dělena na subkapitoly popisující přípravu monokrystalických vzorků, jejich identifikaci, a metodiku měření transportních a magnetických veličin.

Vlastní těžiště práce spočívá v subkapitole 2.4, věnované výsledkům měření a jejich diskusi, což by si dle mého názoru zasloužilo vlastní kapitolu. Zde jsou detailně diskutovány výsledky strukturních, transportních a magnetických měření v rámci současných modelových představ.

Po stručném závěru následuje bibliografie práce, obsahující 134 citací. Po bibliografii jsou zařazeny ještě přílohy, jednak popis přípravy a vlastností cizí fáze, a pak souhrn publikovaných prací doktoranda – 3 články typu Jimp, 2 příspěvky ve sbornících, 8 orálních a 5 posterových příspěvků na konferencích.

Předložená práce představuje bezesporu významný příspěvek k pochopení mechanismů transportních vlastností těchto materiálů s výrazným aplikačním potenciálem. Leč, jak už to bývá u dopovaných pseudobinárních materiálů, dochází k segregaci dopantů, nehomogenitě krystalové struktury a v důsledku toho i k nehomogenitě měřených vlastností, vnášející další otázky do tohoto výzkumu.

Z toho je zřejmé, že se nejedná o uzavřenou problematiku a že by byl žádoucí další výzkum, zejména mikroskopického charakteru, zaměřený na detailní okolí dopujících atomů. Autor naznačuje možné scénáře vývoje elektronové struktury a detailní mikroskopický výzkum by mohl blíže specifikovat relevantnost těchto scénářů.

Zde považuji za nutné zdůraznit, že v předložené práci standardního rozsahu cca 100 stran se skrývá obrovské množství práce experimentálního (a srovnáním s modelovými představami) i teoretického charakteru, přípravy monokrystalických vzorků a jejich detailního studia. Zde bych rád ocenil dobrou čitelnost a názornost grafů (s výjimkou přejatých, kde špatná čitelnost je pochopitelná). Drobné překlepy a občasné gramatické nesrovnalosti pomíjím, pouze bych vytkl dnes tolik módní přemíru cizích slov i tam, kde existuje plnohodnotný český ekvivalent. U práce psané v češtině to pak působí až směšně.

Touto připomínkou však nechci nijak snižovat kvalitu předložené práce. Rád konstatuji, že Ing. Čermák předložil práci, která je významným příspěvkem k vysoce aktuálnímu studiu materiálů s výrazným aplikačním potenciálem. Ing. Čermák jednoznačně prokázal schopnost samostatné

vědecké práce, využití dostupného experimentálního vybavení, kritické analýzy výsledků a jejich interpretace v rámci současných modelových představ. Práce rozhodně není uzavřenou kapitolou, autor má předpoklady pro samostatnou tvořivou práci. Domnívám se, že práce rozhodně splňuje požadavky kladené na disertační práci.

Práci doporučuji k obhajobě a věřím, že po úspěšné obhajobě bude Ing. Čermákovi přiznán titul Doktor.



V Praze, 20.9.2019

doc. RNDr. Pavel Svoboda, CSc.

**Oponentský posudek dizertační práce Ing. Bc. Patrika Čermáka :****Vliv přechodných kovů na transportní a magnetické vlastnosti Bi₂Se₃**

Dizertační práce Ing. Patrika Čermáka je experimentální práce v oblasti materiálového výzkumu věnovaná studiu monokrystalů substituovaných tetradymitů Bi_{2-x}Tm_xSe₃ kde Tm je Cr (s nominální koncentrací x=0-0,04) nebo Mo (s nominální koncentrací x=0-0,05). Autor se v práci zabývá především přesně definovanou syntézou těchto nových materiálů metodou řízeného chladnutí taveniny, která je podmíněna hlubokou a podrobnou znalostí fázových diagramů a umožňuje přípravu rovnovážných materiálů. Připravené monokrystalby byly detailně chemicky a fyzikálně analyzovány, analýza vlastností přitom vycházela z podrobné charakterizace a měření fyzikálních vlastností monokrystalů, zejména termoelektrických a magnetických. Syntéza monokrystalů, jejich chemický a strukturní popis včetně základních fyzikálních charakteristik byly realizovány na Universitě Pardubice, některá speciální měření byla provedena v rámci spolupráce. Jako charakterizační metoda byla použita rentgenovou difrakční analýza (prášková i s vysokým rozlišením), skenovací elektronová mikroskopie doplněná energeticky disperzním analyzátozem (SEM-EDS), rentgenová fluorescence (XRF), mikroskopie atomárních sil (AFM), a s ohledem na termoelektrický potenciál daných materiálů měření měrné elektrické vodivosti, Hallova koeficientu, Seebeckova koeficientu, popřípadě i magnetické susceptibility. Oba studované systémy vykazovaly pozoruhodné materiálové vlastnosti se zajímavými termoelektrickými vlastnostmi, významným zjištěním byla skutečnost, že mírné dopování Cr a Mo vedlo v obou případech k výraznému navýšení tzv Power faktoru (výkonnostní faktor).

V souhlase se skutečností, že práce pojednává o materiálových vlastnostech polovodičových systémů s aplikačním potenciálem v oblasti termoelektrické konverse energie a v elektronice, dokládá teoretické i experimentální uvedení do pozadí dané problematiky podrobnou znalostí disertanta této problematiky na hranici fyziky a chemie pevných látek (růst krystalů, analytika a chemické složení, krystalová struktura a fázové rovnováhy na jedné straně a termoelektrický koeficient, elektrický a tepelný transport, Hallův jev a magnetické interakce na straně druhé). Základem předkládané práce bylo dokonalé zvládnutí technologie syntézy monokrystalů - metody řízeného chladnutí taveniny, použité jako hlavní technologický proces, doplněný Bridgmanovou metodou. Vypěstované monokrystalby byly charakterizovány prostřednictvím řady fyzikálních a chemických experimentálních technik, jádrem diskuse týkající se mechanismu dopování se zejména opírala o analýzu poruch a defektů a jejich souvislost s fyzikálními vlastnostmi zkoumaných materiálů.

Po formální stránce je vlastní text disertace v rozsahu 106 stran (včetně literatury) logicky rozčleněn, doplněn seznamem symbolů a zkratk a přiměřenou bibliografií (134 referencí), včetně seznamu prací autora. Dosažené výsledky jsou vyhodnoceny a diskutovány a shrnuty v závěru práce. Je zřejmé, že se autor věnoval pečlivé redakci textu kde zaujmou citlivě přeložené anglicismy do spisovné češtiny. Práci nelze nic zásadního vytknout, pouze bych v souvislosti s řadou použitých charakterizačních metod uvítal, kdyby disertant v příslušné části jasně uvedl, kterou charakterizační techniku sám implementoval či realizoval a při kterých využil spolupráci. Z provedené interpretace je nicméně jasné, že všechny uvedené fyzikální a chemické metodiky ovládá do té míry, že je schopen získané výsledky kriticky vzájemně zhodnotit, posoudit a diskutovat.



Při čtení práce jsem narazil na několik drobných nejasností obecného charakteru:

- S ohledem na termoelektrický potenciál daných systémů chybí v práci zmínka o tepelné vodivosti připravených materiálů, proč? Jedná li se o problém anizotropie a měření metodou Laser-flash, přesto by stálo za to tuto veličinu alespoň zmínit třeba na základě srovnání s literaturou atd...

- Nepodařilo se charakterizovat vzorky dopované molybdenem magneticky. Je to škoda neboť bylo možné srovnání s chromem.....?

- V závěrečné diskusi bych očekával srovnání s publikovaným monokrystalickým systémem Bi_2Se_3 , kde bylo snahou omezit vysokou koncentraci přirozených defektů a optimalizovat termoelektrické vlastnosti. Intuitivně se totiž domnívám, že dominantní role přítomnosti Cr (Mo) v tavenině spočívala v zamezení vzniku přirozených defektů, zejména vakancí Se.... Inspiraci lze čerpat například z reference 35. V souvislosti s vyjádřením pohyblivosti nositelů, což je klíčový parametr, bych uvítal standardní uvedení absolutní hodnoty pohyblivosti (a její teplotní závislosti) a nikoli autorem předkládané grafy, kde je nutné vlastní hodnotu zpětně dopočítávat.

Dále jsem při čtení práce narazil na několik konkrétních nejasností, otázek či technických nesrovnalostí, které by bylo vhodné komentovat ale které nijak zásadně nesnižují celkově příznivý obraz:

- str. 16...zmíněn tetradymit jako materiál bez předchozího propojení s fází Bi_2Se_3
- str. 19.. zmíněno, že Seebeckův koeficient je izotropní, ale není vysvětleno proč je tomu v případě takto silně anizotropní substance?
- str. 21.. jednotky v Tabulce 1.2, nejsou koherentní. Jak je definována Debyova teplota pro takto silně anizotropní sloučeninu?
- str. 21... Obr1.5 Jaký je příspěvek jednotlivých stavů (orbitalů) Bi a Se k DOS u E_f ?
- str. 24.. Obr 1.9 popis obrázku co se míní výrazem v ploše?? Kolmo na osu c?
- str. 26... zmíněn tzv. výkonový faktor aniž by byl definován.
- str. 31...možná inspirativnější přiblížení než dané rovnice 1.11-1.13 by byl graf s vyjádřením absolutních hodnot relaxační doby pro jednotlivé mechanismy rozptylu...
- str. 38... V kontextu s popisem Seebeckova jevu mám naivní otázku: - je li na vzorku měřitelný spád elektrického potenciálu, vzorek má reálný a malý vnitřní odpor a dochází k difuzi nositelů, protéká tedy kontinuálně vzorkem proud nebo nikoli? Totiž jak autor uvádí, samozřejmě v plném souhlase s literaturou a zažitým modelem, je celkový proud nulový ...
- str. 46...Pro kompletnost doplňuji ještě tzv. Stonerovo kritérium, které spojuje feromagnetické uspořádání s vodivostními elektrony a souvisí se souběžně vysokou hodnotou výměnné energie a vysokou hustotou stavů na E_f .
- str. 59... Při popisu měření bych možná doporučil doplnit, s ohledem na věrohodnost dat, o zmínku o ověření daného měření prostřednictvím kalibrace, což jistě bylo provedeno
- str. 72.. Autor píše, že snižování koncentrace elektronů by mělo vést ke zvýšení efektivní hmoty elektronů.... Asi mě unikl dřívější výklad, ale nevidím proč?
- str. 81 Tab 2.3 ..zajímavé by bylo porovnat ve stejné tabulce i změnu koncentrace nositelů oproti původní koncentraci a s ohledem na porovnání všechny koncentrace vyjádřit ve stejných jednotkách (např. v násobcích 10^{19} cm^{-3}) pro všechny parametry použít základ a (iii) nominální koncentraci ale použít ve všech případech stejného kritéria.



Závěrem konstatuji, že práce je napsána jasně a čtivě, po redakční stránce nelze nic zásadnějšího vytknout, snad jen absenci použitých fyzikálních jednotek, které by doplnily seznam symbolů (včetně doladění určité nejednoznačnosti neboť autor používá „staré“ kalorie (namísto Joulů) pro tepelnou charakterizaci a na druhé straně striktně dodržuje SI jednotky při popisu magnetických vlastností, kde je naopak obvyklé používat „zastaralých“ jednotek jako emu...).

Výsledky jsou formulovány zřetelně a jsou doplněny odpovídajícím teoretickým základem a popisem experimentálních technik. Disertant je autorem tří publikací v recenzovaných časopisech, které se zabývají systémem Bi_2Se_3 , dvou konferenčních příspěvků ve sbornících a osmi přednášek na konferencích či republikových odborných setkáních.

S výjimkou výše zmíněných drobností spíše technického rázu 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 6.10.2019



Dr. Ing. Jiří Hejtmánek, CSc.