

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Nativní defekty a dopování SnSe
Ing. Kateřina Čermák Šraitrová

Disertační práce

2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Nativní defekty a dopování SnSe jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4. 5. 2021

Kateřina Čermák Šraitrová v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému školiteli profesoru Čestmíru Drašarovi za jeho vedení a cenné rady v průběhu doktorského studia. Dále děkuji docentu Ludvíkovi Benešovi a profesoru Václavovi Holému za rentgenodifrakční analýzu, doktorce Markétě Jarošové za orientaci vzorků, docentce Anně Krejčové za ICP-OES analýzu a profesoru Jakubovi Čížkovi za analýzu pozitronovou anihilační spektroskopií. Mé poděkování patří také rodině a manželovi za jejich podporu během celého studia.

ANOTACE

SnSe je polovodič s výraznými termoelektrickými vlastnostmi, který však díky své 2D povaze může být zajímavý např. i z hlediska spintroniky. Vlastnosti SnSe jsou úzce svázány s koncentrací nativních defektů (vakancí) ale také jejich interakce s dopantem. Vyšetřovala jsem teplotní závislosti (1073-473 K) rovnovážné koncentrace vakancí ve stechiometrickém SnSe a dále také interakce dopantu (As) s defektní strukturou SnSe. Studovala jsem dvě dopovací řady $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ a $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. Ke studiu jsem využila pozitronovou anihilaci, měření transportních parametrů, strukturní i chemickou analýzu. Práce přináší nové zásadní poznatky o nativních defektech ve struktuře SnSe, jejich závislosti na teplotě a jejich interakci s arsenem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Selenid cínatý, SnSe, nativní defekty, vakance, dopování

TITLE

Intrinsic defects and doping of SnSe

ANNOTATION

SnSe is semiconductor with marked thermoelectric properties. In view of its 2D nature it could be interesting also in terms of spintronics. Properties of SnSe are strongly connected with the concentration of intrinsic defects (vacancies) and with the interaction of intrinsic defects with the dopants. I investigated the temperature dependence (1073-473 K) of equilibrium concentration of vacancies in stoichiometric SnSe and further the interaction of dopant (As) with defect structure of SnSe. I studied two compositional sets $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ and $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. The materials were explored using positron annihilation, measurement of transport parameters and structural and chemical composition. The work reveals new fundamental findings in terms of point defects in SnSe and their interaction with doping species (As).

KEY WORDS

Tin(II) selenide, SnSe, intrinsic defects, vacancies, doping

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	7
SEZNAM TABULEK.....	11
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	12
0 ÚVOD	15
1 TEORETICKÁ ČÁST	18
1.1 Termoelektrické materiály a jejich využití	18
1.2 Vlastnosti selenidu cínatého	19
1.2.1 Obecné vlastnosti SnSe	19
1.2.2 Termoelektrické vlastnosti SnSe	21
1.3 Termoelektrické jevy	24
1.3.1 Seebeckův jev	24
1.3.2 Peltierův jev	26
1.3.3 Thomsonův jev	27
1.4 Thermo-galvano-magnetické jevy	28
1.5 Parametr ZT	29
1.6 Transportní vlastnosti polovodičů	32
1.6.1 Elektrická vodivost	32
1.6.2 Hallův koeficient	33
1.6.3 Rozptylové mechanismy.....	35
1.6.4 Tepelná vodivost.....	37
1.6.5 Tepelná vodivost polovodičů a kovů.....	38
1.7 Pozitronová anihilační spektroskopie	40
1.7.1 Základní princip metody.....	40
1.7.2 Termalizace pozitronu	40
1.7.3 Doba života pozitronu	41
1.7.4 Koincidenční měření Dopplerova rozšíření anihilačního píku (CDB).....	44
1.8 Metody pro určení struktury a složení materiálů	46
1.8.1 Prášková rentgenová difrakce (PXR)	46
1.8.2 Rentgenová strukturní analýza s vysokým rozlišením (HRXRD).....	47
1.8.3 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	48
1.8.4 Difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD)	48

2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49
2.1	Použité materiály	49
2.2	Příprava polykrystalických vzorků	49
2.3	Příprava monokrystalických vzorků	49
2.4	Metody strukturní a kompoziční analýzy	51
2.4.1	Prášková rentgenová difrakce (PXR)D)	51
2.4.2	Rentgenová difrakce s vysokým rozlišením (HRXRD)	51
2.4.3	Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	51
2.4.4	Orientace vzorků.....	52
2.5	Transportní měření.....	52
2.6	Tepelná vodivost.....	53
2.7	Pozitronová anihilační spektroskopie	54
2.8	Výsledky a diskuse	55
2.8.1	Nedopovaný monokrystalický SnSe temperovaný a zakalený při různých teplotách	55
2.8.1.1	Prášková rentgenová difrakce (PXR)D).....	55
2.8.1.2	Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS)	57
2.8.1.3	Výsledky transportních měření	67
2.8.1.4	Shrnutí	72
2.8.2	Ambivalentní dopování polykrystalických vzorků SnSe arsenem	74
2.8.2.1	Prášková rentgenová difrakce (PXR)D).....	74
2.8.2.2	Výsledky transportních měření	76
2.8.2.3	Tepelná vodivost a parametr ZT	79
2.8.3	Ambivalentní dopování monokrystalických vzorků SnSe arsenem	81
2.8.3.1	Analýza struktury a složení.....	81
2.8.3.2	Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS)	84
2.8.3.3	Výsledky transportních měření	97
2.8.3.4	Shrnutí	100
3	ZÁVĚR	102
4	POUŽITÁ LITERATURA	107
5	SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ	117

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Nízkoteplotní $Pnma$ fáze (α) SnSe pod teplotou přechodu (a) a vysokoteplotní $Cmcm$ fáze (β) při teplotě nad 810 K (b). Atomy Sn jsou značeny zeleně, atomy Se červeně. Převzato a upraveno z [14]	19
Obrázek 2 Vývoj mřížkových parametrů sloučeniny SnSe v závislosti na teplotě, získaný prostřednictvím neutronové difrakce. Převzato z [13].....	20
Obrázek 3 Teplotní závislost a anizotropie TE parametrů nízkoteplotní fáze SnSe (a) elektrická vodivost, (b) Seebeckův koeficient, (c) výkonový faktor, (d) celková tepelná vodivost. Převzato a upraveno z [3].....	22
Obrázek 4 Seebeckův jev v případě tyče z jednoho materiálu.....	24
Obrázek 5 Seebeckův jev pro obvod sestavený ze dvou různých vodivých materiálů.....	25
Obrázek 6 Peltierův článek. Q značí absorbované a vyzářené teplo.....	26
Obrázek 7 K vysvětlení Thomsonova jevu.....	27
Obrázek 8 Závislost parametru ZT na teplotě pro vybrané TE materiály. Převzato z [48].....	30
Obrázek 9 Závislost elektrické vodivosti σ , Seebeckova koeficientu α , výkonového faktoru $\alpha^2\sigma$ a tepelné vodivosti κ na koncentraci volných nositelů náboje. Převzato a přeloženo z [9].....	31
Obrázek 10 K vysvětlení Hallova jevu.....	34
Obrázek 11 Závislost logaritmu pohyblivosti na logaritmu teploty pro volné nositele náboje. Upraveno z [53].....	36
Obrázek 12 Dopplerovo koincidenční rozšíření anihilačního píku. Středová část píku je charakterizována plochou S , krajní části jsou charakterizované plochou W . Převzato z [61].....	45
Obrázek 13 Spektrum elektromagnetického záření. Převzato z [63].....	46
Obrázek 14 Schéma Braggovy rovnice.....	47
Obrázek 15 Srostlice krystalů SnSe.....	50
Obrázek 16 Sonda pro současné měření elektrické vodivosti a Hallova koeficientu monokrystalických vzorků. U_H je měřené Hallovo napětí a U_V je měřený rozdíl napětí mezi kontakty 1 a 2.....	53
Obrázek 17 Sonda pro měření Seebeckova koeficientu monokrystalických vzorků: 1. měděné bloky s povrchovou vrstvou rhodia, 2. odporový ohřev, 3. přitlačná pérka.....	53
Obrázek 18 Typický difraktogram pro sloučeninu SnSe neobsahující žádné cizí fáze.....	56
Obrázek 19 Vývoj objemu elementární buňky v závislosti na teplotě temperace vzorků. Tento teplotní průběh kopírují také mřížkové parametry a , b a c . Přerušovaná čára značí přechod $\alpha \rightarrow \beta$ při ≈ 810 K.....	56

Obrázek 20 Struktura SnSe a tvorba klastrů vakancí (a) $V_{Sn} + V_{Se}$, (b) $V_{Sn} + 2V_{Se}$, (c) $V_{Sn} + 3V_{Se}$. Atomy cínu jsou značeny červeně, atomy selenu zeleně.	58
Obrázek 21 Průběh střední doby života pozitronů $\tau_{střední}$ v monokrystalech SnSe v závislosti na jejich teplotě temperace. Přerušovanou čarou jsou označeny vypočtené doby života pro záchyt v konkrétních defektech.	58
Obrázek 22 Závislost doby života pozitronů zachycených v různých defektech rozlišitelných v LT spektru na teplotě temperace vzorků. Přerušovanou čarou jsou označeny vypočtené doby života pro záchyt v konkrétních defektech a bezdefektním krystalu.	59
Obrázek 23 Intenzita jednotlivých složek rozlišitelných v LT spektru v závislosti na teplotě temperace. Přerušované čáry značí extrapolaci na nulovou intenzitu v případě, že daná složka již nebyla ve spektru dále rozlišitelná.	60
Obrázek 24 Závislost koncentrace bodových defektů určených z LT dat na teplotě temperace.	61
Obrázek 25(a) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro bezdefektní krystal SnSe. Částečné příspěvky od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími Sn a Se atomům jsou znázorněny přerušovanou čarou.	62
Obrázek 25(b) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro cínové vakance. Parciální příspěvky od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími Sn a Se atomům jsou znázorněny přerušovanou čarou.	63
Obrázek 25(c) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro selenové vakance. Parciální příspěvky od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími Sn a Se atomům jsou znázorněny přerušovanou čarou.	63
Obrázek 26 Experimentální CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro monokrystaly SnSe temperované za různých teplot. Křivky pro referenční vzorky čistého cínu a selenu jsou v grafu taktéž uvedeny.	64
Obrázek 27 Vypočtené CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro bezdefektní krystal SnSe a různé defekty, které se v SnSe mohou vyskytovat.	65
Obrázek 28 Hallova koncentrace děr h v monokrystalech SnSe v závislosti na teplotě temperace pro teploty 200 K, 300 K a 400 K. Přerušovaná čára představuje fázový přechod $\alpha \rightarrow \beta$ při ≈ 810 K. Vložený obrázek popisuje vliv různého poměru pohyblivosti lehkých a těžkých děr na výsledky Hallova koeficientu.	68
Obrázek 29 Schéma překryvu parabolického a defektního pásu a následného vzniku těžkých děr v důsledku zvýšení hustoty stavů u hrany valenčního pásu (schéma je kvůli ozřejmění efektu přehnané).	69
Obrázek 30 Hallova pohyblivost μ_H jako funkce teploty temperace pro teploty 200 K, 300 K a 400 K. Přerušovaná čára představuje přechod $\alpha \rightarrow \beta$ při ≈ 810 K.	69
Obrázek 31 Výkonový faktor monokrystalů SnSe v závislosti na teplotě temperace pro teploty 200 K, 300 K a 400 K. Přerušovaná čára představuje přechod $\alpha \rightarrow \beta$ při ≈ 810 K. ...	70

Obrázek 32 Pisarenkův graf pro vzorky temperované za různé teploty až do fázového přechodu. Plné čáry představují fity jednoduchého parabolického modelu za předpokladu rozptylu volných nositelů náboje na akustických fononech. Vzorek temperovaný při 793 K označený zeleným trojúhelníkem je na pomezí fázového přechodu. Červený čtverec představuje referenční netemperovaný vzorek. Hodnoty byly naměřeny při teplotě 200 K. ...	71
Obrázek 33 Difraktogram připraveného prášku SnSe a tablety vylišané z téhož materiálu metodou <i>hot-pressing</i> . Vložený obrázek dokumentuje přítomnost elementárního cínu ve vylišovaných tabletách.....	74
Obrázek 34 Objem elementární buňky v závislosti na x (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. Přerušované čáry jsou pouze vodítkem. Nemají žádný fyzikální význam.	75
Obrázek 35 Elektrická vodivost vzorků (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$	76
Obrázek 36 Teplotní závislost Seebeckova koeficientu (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$	77
Obrázek 37 Arrheniova závislost elektrické vodivosti na $1000/T$ (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$	78
Obrázek 38 Teplotní závislost parametru termoelektrické účinnosti ZT (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$	79
Obrázek 39 Objem elementární buňky V v závislosti na obsahu arsenu x pro monokrystaly $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. Chyba činí $\pm 0,0001 \text{ nm}^3$	81
Obrázek 40 Skutečný obsah arsenu v monokrystalech $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ stanovený metodou ICP-OES.	82
Obrázek 41 Symetrické $2\Theta/\omega$ skeny (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. Pro lepší orientaci jsou křivky vertikálně posunuty. Pozice a relativní výšky píků H00 SnSe (sudé H) a 00L SnSe ₂ jsou označeny černými a zelenými čarami.....	83
Obrázek 42 Intenzity kvazi-zakázaných píků H00 SnSe (liché H) v relativním poměru ku nejintenzivnějšímu maximu 400 SnSe (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$	83
Obrázek 43 Střední doba života pozitronu v závislosti na stechiometrii vzorků ze série $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$	85
Obrázek 44 Doby života pozitronů v nestechiometrických krystalech $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$: (a) vývoj složek τ_1 a τ_2 rozlišitelných ve spektru v závislosti na složení krystalů, (b) příslušné relativní intenzity I_1 a I_2	85
Obrázek 45 Koncentrace bodových defektů nalezených v LT spektru nestechiometrických vzorků $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$	86
Obrázek 46 Střední doba života pozitronu $\tau_{\text{střední}}$ v závislosti na obsahu arsenu pro série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ a $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$	87

- Obrázek 47** Vývoj doby života τ_i jednotlivých složek rozlišitelných v LT spektru v závislosti na obsahu arsenu (a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, (b) pro sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. Veličina τ_f byla vypočtena za pomoci rovnice (1.73).87
- Obrázek 48** Vývoj intenzit I_i jednotlivých složek rozlišitelných v LT spektru v závislosti na obsahu arsenu (a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, (b) pro sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. Intenzity jsou normalizovány, takže $\sum_i I_i = 100\%$88
- Obrázek 49** Vývoj vypočtených dob života τ_i selenových a cínových vakancí v závislosti na počtu atomů arsenu A_{Sn} a A_{Se} oklopujících tyto vakance na pozicích jejich nejbližších sousedů.89
- Obrázek 50** Koncentrace defektů určená LT spektroskopii pro obě série arsenem dopovaných monokrystalů SnSe v závislosti na obsahu arsenu.91
- Obrázek 51** (a) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku čistému Al) pro bezdefektní krystal SnSe a pro bezdefektní krystaly $\text{SnAs}_{0,01}\text{Se}_{0,99}$ a $\text{Sn}_{0,99}\text{As}_{0,01}\text{Se}$. V grafu je také uvedena vypočtená CDB křivka pro sloučeninu SnAs . (b) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku čistému Al) reprezentující příspěvky pozitronů anihilovaných elektrony náležejícími atomům Sn, Se a As. Tyto křivky jsou normalizovány ve stejné oblasti.92
- Obrázek 52** Experimentální CDB křivky (vztažené ku temperovanému čistému Al) pro referenční vzorky čistého Sn a Se a pro sloučeninu SnAs . Červené trojúhelníky značí CDB křivku pro As, která byla určena z křivky pro sloučeninu SnAs93
- Obrázek 53** Experimentální CDB křivky (vztažené ku temperovanému čistému Al) (a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ a (b) pro sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. V grafu jsou také vyneseny experimentální CDB křivky pro čisté prvky Sn, Se a As a pro sloučeninu SnAs94
- Obrázek 54** Vypočtené CDB křivky (vztažené ku čistému Al) pro cínové vakance obklopené různým počtem A_{Se} na místě nejbližších sousedů.95
- Obrázek 55** CDB křivky (vztažené ku čistému Al) sestavené z výsledků *ab initio* výpočtů za využití rovnice (2.4) (a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, (b) pro sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$96
- Obrázek 56** Hallova koncentrace děr za pokojové teploty pro arsenem dopované monokrystaly SnSe v závislosti na obsahu arsenu pro obě série. Vložený obrázek ukazuje teplotní závislost Hallova koeficientu R_H pro čtyři vzorky s nejnižším obsahem arsenu ze série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$98
- Obrázek 57** Hallova pohyblivost μ_H obou sérií dopovaných vzorků v závislosti na obsahu arsenu za pokojové teploty. Pro porovnání je uvedena i pohyblivost nestechiometrických vzorků ze série $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$. Pro popis platí legenda z obr. 56. Na vloženém obrázku je teplotní závislost Hallovy pohyblivosti pro čtyři vzorky s nejnižším obsahem arsenu ze série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$100

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Termoelektrické a termomagnetické transportní koeficienty izotropního vodiče. Přeloženo a upraveno z [1].	28
Tabulka 2 Doba života pozitronu v objemu monokrystalického materiálu SnSe a pozitronu zachyceného v různých bodových defektech získaná z <i>ab initio</i> výpočtů.	57
Tabulka 3 Vypočtené doby života pozitronu zachyceného v různých defektech v arsenem dopovaném SnSe (fáze <i>Pnma</i>).	84
Tabulka 4 Hodnoty transportních parametrů vzorků ze série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ za teploty místnosti.....	98

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

α ($V \cdot K^{-1}$)	Seebeckův koeficient
Θ ($^\circ$)	úhel
$\kappa, \kappa_e, \kappa_L$ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	tepelná vodivost, elektronická složka tepelné vodivosti, mřížková složka tepelné vodivosti
λ (m, s^{-1})	vlnová délka, rychlost záchytu pozitronu
μ ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	pohyblivost
Π ($J \cdot C^{-1}$)	Peltierův koeficient
ρ ($\Omega \cdot m; kg \cdot m^{-3}$)	měrný odpor, hustota
σ ($S \cdot m^{-1}$)	měrná elektrická vodivost
τ ($V \cdot K^{-1}; s$)	Thomsonův koeficient, doba života pozitronu, relaxační doba
ϕ ($V; \%$)	elektrický potenciál, účinnost
a, b, c (m)	krystalografické osy
Å ($10^{-10} m$)	angström
B (T)	magnetická indukce
c_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku
e ($1,602 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)	elementární náboj elektronu
E ($J; eV; N \cdot C^{-1}$)	energie, intenzita elektrického pole
E_f (eV)	Fermiho mez
E_g (eV)	pás zakázaných energií, <i>energy gap</i>
F (N)	síla
h ($6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s; cm^{-3}$)	Planckova konstanta, koncentrace volných nositelů (děr)
\hbar ($1,054 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)	redukovaná Planckova konstanta
I (A)	elektrický proud
J ($A \cdot m^2$)	proudová hustota
k ($1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}; m^2 \cdot s^{-1}$)	Boltzmannova konstanta, tepelná difuzivita
L ($2,45 \cdot 10^{-8} W \cdot \Omega \cdot K^{-2}$)	Lorentzovo číslo
l (m)	střední volná dráha
m^*, m_{eff} ($9,11 \cdot 10^{-31} kg$)	efektivní hmotnost elektronu
N ($V \cdot K^{-1} \cdot T^{-1}$)	Nernstův koeficient
p ($kg \cdot m \cdot s^{-1}, Pa$)	hybnost, tlak
P ($K \cdot m \cdot A^{-1} \cdot T^{-1}$)	Ettingshausenův koeficient

PF ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)	výkonový faktor, <i>power factor</i>
Q ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	tepelný tok
R (Ω)	elektrický odpor
R_H ($\text{cm}^3\cdot\text{C}^{-1}$)	Hallův koeficient
t (s)	čas
T (K)	absolutní teplota
U (V)	elektrické napětí
v ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	rychlost
Z, ZT (-)	parametr termoelektrické účinnosti, <i>figure of merit</i>
AT (K)	teplota temperace a zakalení vzorků, <i>annealing temperature</i>
CDB křivky	křivky poměru rozšíření anihilačních energií v důsledku Dopplerova jevu
DFT	teorie funkcionálu hustoty, <i>density-functional theory</i>
DOS	hustota stavů, <i>density of states</i>
EBS	difrakce zpětně odražených elektronů, <i>electron back scattered diffraction</i>
FMC	metoda řízeného chladnutí taveniny, <i>free melt crystallization</i>
GGA	<i>generalized gradient approximation</i> (DFT)
HH	těžké díry, <i>heavy holes</i>
HR-STEM	skenovací transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením, <i>high resolution scanning transmission electron microscopy</i>
HRXRD	rentgenová difrakce s vysokým rozlišením, <i>high resolution X-ray diffraction</i>
ICP-OES	emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem, <i>inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>
INCONEL	slitina niklu a chromu
LDA	<i>local density approximation</i> (DFT)
LH	lehké díry, <i>light holes</i>
LT spektroskopie	spektroskopie dob života pozitronu, <i>lifetime spectroscopy</i>
MA	mechanosyntéza, <i>mechanical alloying</i>

PAS	pozitronová anihilační spektroskopie, <i>positron annihilation spectroscopy</i>
PXRD	prášková rentgenová difrakce, <i>powder X-ray diffraction</i>
SEM	skenovací elektronová mikroskopie, <i>scanning electron microscopy</i>
SPS	sintrování plazmovým výbojem, <i>spark plasma sintering</i>
STEM	skenovací tunelová elektronová mikroskopie, <i>scanning tunneling electron microscopy</i>
STM	konvenční záchytový model, <i>simple trapping model</i>
TE	termoelektrina, termoelektrický
TEM	transmisní elektronová mikroskopie, <i>transmission electron microscopy</i>

0 ÚVOD

V 90. letech minulého století se zvedl zájem o již dříve studované termoelektrické (TE) materiály, a to zejména díky obavám o životní prostředí [1]. Začaly se intenzivně hledat materiály pro ekologičtější zdroje elektrické energie, které by například dokázaly dále zpracovat odpadní teplo. U chladicích zařízení se hledaly mechanismy, které by omezovaly použití freonů. TE materiály jsou vhodnými adepty pro oba typy takovýchto zařízení díky jejich schopnosti přímé přeměny tepelné energie na energii elektrickou a naopak.

Hlavním parametrem, který určuje efektivitu TE materiálu v těchto aplikacích, je bezrozměrný parametr termoelektrické účinnosti (*figure of merit*) ZT . Tento parametr je definován jako $ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}$ [1]. Ve vzorci α představuje Seebeckův koeficient, σ značí elektrickou vodivost, T je absolutní teplota a κ tepelná vodivost. U vzorků (zejména monokrystalů), kde je měření tepelné vodivosti složité, se používá tzv. výkonový faktor (*power factor*) $PF = \alpha^2 \sigma T$. Veličiny vystupující v parametru ZT však nelze ovlivňovat nezávisle na sobě, jelikož jsou vzájemně provázány například pásovou strukturou (vzájemné ovlivňování σ a α) či Widemannovým-Franzovým zákonem $\frac{\kappa_e}{\sigma} = LT$, kde κ_e je elektronická složka tepelné vodivosti a $L = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ je Lorentzovo číslo [2]. Jednou z cest, jak dosáhnout vyšších hodnot parametru ZT je výzkum materiálů s přirozeně nízkou tepelnou vodivostí a pokoušet se o její další snižování, zejména pak její mřížkové složky.

Materiálem, který je z hlediska termoelektřiny v posledních letech velmi diskutován, je selenid cínatý (SnSe). Tento materiál dosahuje vysokých hodnot ZT právě díky přirozeně velmi nízké tepelné vodivosti [3]. Od publikování první zásadní práce v roce 2014, která se zabývala termoelektrickými vlastnostmi SnSe [3] vychází každoročně desítky prací, které se tomuto materiálu věnují.

V průběhu výzkumu vyvstalo několik zásadních otázek, které zatím čekají na zodpovězení. První z nich se týká tepelné vodivosti. SnSe v monokrystalické formě vykazuje často mnohem nižší hodnoty tepelné vodivosti než ve formě polykrystalické. Díky hranicím zrn a celkově velkému množství defektů v polykrystalech tomu u ostatních materiálů bývá přesně naopak. Dále stále zůstává otevřená otázka nativních defektů. Ta je spojena i s dalším problémem, a to neúčinností dopování, která se projevuje především u polykrystalických vzorků. Neposlední otázkou je stabilita dopovaných vzorků, která je především při vyšších teplotách diskutabilní [4]. Hlavním cílem dopovacích studií je tedy najít účinný a stabilní dopant, který by posunul maximum termoelektrické účinnosti do oblasti nižších teplot.

Předkládaná práce se zabývá jak chováním a vlastnostmi nedopovaného SnSe (zejména detekcí nativních defektů), tak jeho dopováním. Za účelem vyšetření teplotní závislosti vakancí v SnSe byla připravena série dlouhodobě temperovaných monokrystalů zakalených za různých teplot v rozmezí od 1073 K do 473 K.

Dopovací část studie se zabývá jak polykrystalickými, tak především monokrystalickými vzorky, které sice nejsou příliš vhodné pro použití v praxi vzhledem k časové náročnosti jejich přípravy a mechanickým vlastnostem, ale jsou nezbytné pro pochopení vlastností a mechanismu zabudování prvků do struktury. Naši pozornost jsme zaměřili především na dva systémy: $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ a $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$.

Fázová čistota připravených vzorků byla ověřena práškovou rentgenovou difrakcí (PXRD). Orientace monokrystalických vzorků byla provedena difrakcí zpětně odražených elektronů (EBSD). U monokrystalických dopovaných vzorků byl také určen obsah arsenu emisní spektroskopii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

U všech vzorků byly změřeny transportní vlastnosti, jako je Hallův koeficient, elektrická vodivost a Seebeckův koeficient. Z dosažených hodnot byly vypočteny další parametry, například Hallova pohyblivost, koncentrace nositelů náboje či výkonový faktor. U polykrystalických vzorků byla navíc změřena tepelná vodivost.

Monokrystalické vzorky byly zkoumány pozitronovou anihilační spektroskopii (PAS), která umožňuje určení defektů spojených s volným objemem, tedy například určení typu a koncentrace vakancí v materiálu. Vybrané vzorky byly charakterizovány rentgenovou difrakcí s vysokým rozlišením (HRXRD).

Z našich výsledků vyplývá, že do ~ 500 K dominují v SnSe cínové vakance, zatímco při vyšších teplotách ve struktuře převládají vakance selenové a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$. To je v rozporu s dosud uváděnou představou, že za p-typovou vodivost SnSe jsou zodpovědny cínové vakance [5,6].

Vzhledem k ambivalentní povaze As v SnSe bylo u arsenu jako dopantu cílem vyšetřit jeho vliv na p-typovou vodivost, ale také to, zda se ve struktuře bude chovat spíše jako donor (zabudovával by se na místě po cínu), či jako akceptor (zabudovával by se na místě po selenu) a zda a jak bude interagovat s nativními defekty. Za tímto účelem byly připraveny dvě řady polykrystalů a monokrystalů. V prvním případě byl As dáván do aniontové podmřížky na místo po selenu $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, ve druhém případě byl As dáván do kationtové podmřížky na místo po cínu $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$.

Z transportních měření je patrné, že arsen nepřispívá ke zlepšení TE vlastností SnSe. Naopak dochází k jejich velmi výraznému zhoršení, zejména k prudkému poklesu elektrické vodivosti, a to už od velmi malých koncentrací As.

Přesto je studium vlivu arsenu jako dopantu velmi přínosné, a to zejména vzhledem k výzkumu nativních defektů v SnSe. Jak z transportních měření, tak především z výsledků pozitronové anihilační spektroskopie plyne, že As s nativními defekty interaguje. Zatím co substituce As na místě po Se vede ke snížení koncentrace (cínových) vakancí, naopak substituce As na místě po Sn vede k jejich velmi prudkému nárůstu. Ovšem vzhledem k významnému poklesu elektrické vodivosti jsou tyto defekty zřejmě nenabitě.

Tato práce tak přináší hned několik nových poznatků týkajících se samotné struktury SnSe, přirozeně se vyskytujících defektů a jejich interakce s dopantem.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Termoelektrické materiály a jejich využití

Od přelomu 18. a 19. století, kdy došlo k prvním objevům na poli termoelektřiny, prošla fyzika a její materiálová oblast značným vývojem [1,7]. Od samotného objevu termoelektřiny, přes výzkum jevů na makroskopické úrovni až po úroveň mikroskopickou. Rozvoj kvantové teorie a mechaniky umožnil hlubší pochopení termoelektrických jevů až na atomové úrovni. Dnešní výzkum TE materiálů sestává ze dvou hlavních vzájemně propojených oblastí: zkoumání nových chemicky komplexních materiálů a zhotovení již známých materiálů na nanoskopické úrovni [1].

V současné době nacházejí TE materiály hlavní využití především ve vesmírném výzkumu, kde slouží jako zdroj elektrické energie pro sondy ve vzdálených částech naší sluneční soustavy (a mimo ni). Dalším využitím je zpracování odpadního tepla například z výfuků aut či „komínů“ továren. TE materiály lze také využít jako chladiče, např. v termoelektrických chladičích boxech pro převoz krevní plazmy. V poslední době je velký zájem o TE materiály v medicínských a biomedicínských oborech, kde se tyto materiály využívají například pro napájení přístrojů, které neustále monitorují zdravotní stav pacienta, či k doručení léku na požadované místo v těle. Velkou výhodou je, že k udržení těchto přístrojů v chodu stačí pouze teplo pacientova těla [8,9].

TE materiály a zařízení mají řadu výhod. K hlavní z nich patří fakt, že k získání elektrické energie nám stačí pouhé dosažení teplotního rozdílu (gradientu). Zařízení jsou velmi spolehlivá a prakticky bezúdržbová, především díky tomu, že v sobě neobsahují žádné pohybující se části či pracovní kapaliny a využívají pouze přímé přeměny tepelné energie na elektrickou. To dokazují sondy, které spolehlivě pracují ve vesmíru až desítky let [8,9].

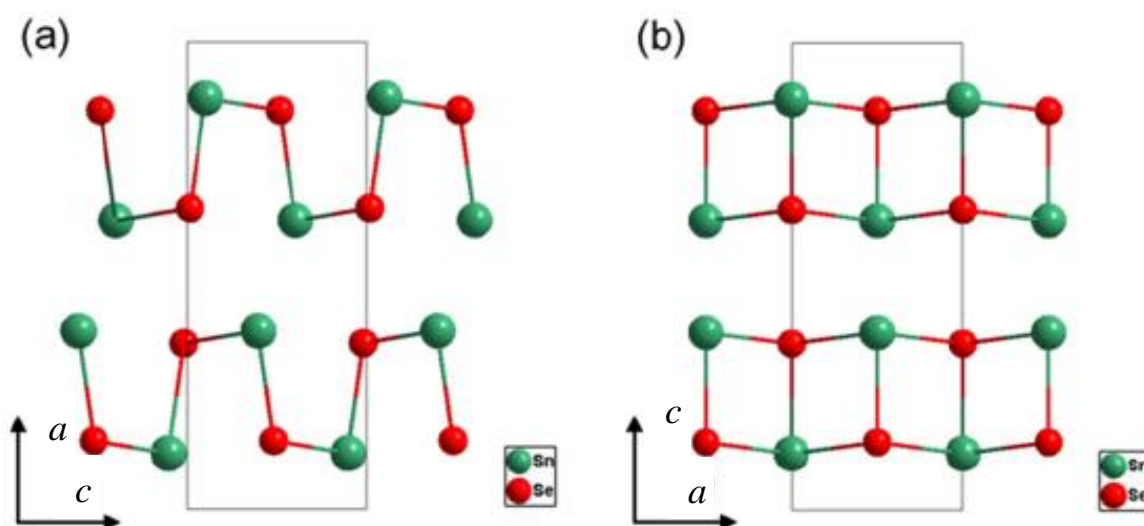
1.2 Vlastnosti selenidu cínatého

1.2.1 Obecné vlastnosti SnSe

Selenid cínatý se řadí mezi sloučeniny sestávající z atomů ze IV a VI skupiny periodické tabulky. Řada těchto sloučenin obecně patří mezi významné polovodiče. Hojně byly zkoumány například sloučeniny PbTe, PbSe, PbS, GeTe či SnS.

Sloučeniny ze skupiny IV-VI zpravidla vykazují krystalovou strukturu NaCl se symetrií struktury $Fm\bar{3}m$, tedy plošně centrovanou kubickou mřížkou [10]. Pro tyto sloučeniny je charakteristická fázová přeměna a malá šířka pásu zakázaných energií, obvykle okolo 0,5 eV, která se ovšem často mění spolu s teplotou [11].

Při pokojové teplotě má SnSe, na rozdíl od ostatních IV-VI sloučenin, uspořádání s prostorovou grupou $Pnma$, která má orthorhombickou symetrii (nízkoteplotní fáze α). Pro tuto složitou strukturu je charakteristická nízká tepelná vodivost, která je jedním z předpokladů pro použití SnSe v termoelektríně a otevírá další možnosti pro ladění ostatních TE parametrů. Mřížkové parametry nízkoteplotní fáze α jsou dle [12,13] $a = 4,445 \text{ \AA}$; $b = 11,501 \text{ \AA}$ a $c = 4,153 \text{ \AA}$. Cínové atomy jsou v této fázi obstoupeny atomy selenu, které v prostoru tvoří značně deformovaný osmistěn a vedou tak ke vzniku vrstevnaté *zig-zag* struktury, viz obr. 1(a). Příмым důsledkem výše popsané struktury je značná anizotropie vlastností SnSe [14].

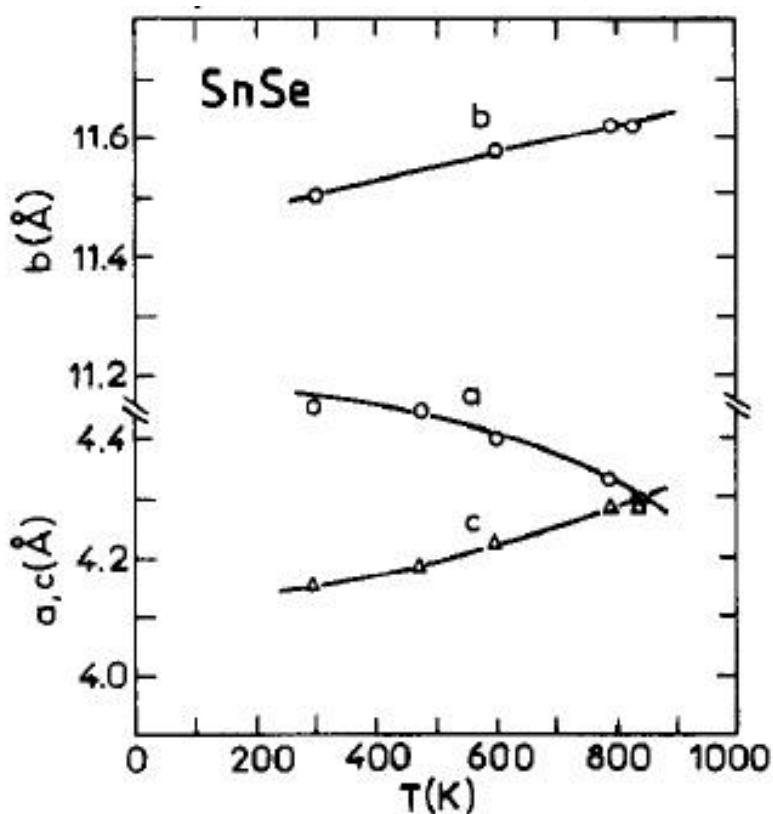


Obrázek 1 Nízkoteplotní $Pnma$ fáze (α) SnSe pod teplotou přechodu (a) a vysokoteplotní $Cmcm$ fáze (β) při teplotě nad 810 K (b). Atomy Sn jsou značeny zeleně, atomy Se červeně. Převzato a upraveno z [14].

Jak plyne z obr. 1, u fáze $Pnma$ je podél osy a (tedy mezi jednotlivými vrstvami) pouze velmi slabá vazba, která je významným centrem pro rozptyl fononů. Přítomnost

takového rozptylového centra tak může být jednou z příčin extrémně nízkých hodnot tepelné vodivosti ($\sim 0,45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ při 300 K) podél osy a [3,15].

Při teplotě $\sim 810 \text{ K}$ [15,16,17] dochází u SnSe k fázové přeměně do grupy s vyšší symetrií $Cmcm$ (fáze β). Mřížkové parametry v této fázi jsou dle [12,13] $a = 4,310 \text{ \AA}$; $b = 11,705 \text{ \AA}$ a $c = 4,318 \text{ \AA}$. Strukturu obou fází (α a β) ukazuje obr. 1. Fázový přechod $\alpha \rightarrow \beta$ s sebou nese také změnu zakázaného pásu E_g . U nízkoteplotního uspořádání ($Pnma$) je pás zakázaných energií nepřímý s šířkou 0,61 eV [3]. U vysokoteplotního uspořádání ($Cmcm$) je tento pás přímý s šířkou 0,39 eV [3]. Ne všechny publikace se však na těchto hodnotách shodnou. Například v [18] byla šířka E_g u fáze $Pnma$ určena na 0,935 eV. Tento výsledek je v souladu s experimentálně nalezenou hodnotou 0,923 eV publikovanou v [19].



Obrázek 2 Vývoj mřížkových parametrů sloučeniny SnSe v závislosti na teplotě, získaný prostřednictvím neutronové difrakce. Převzato z [13].

Fázová přeměna SnSe (a analogu SnS) byla zkoumána neutronovou difrakcí na monokrystalech [13]. Výsledky ukazují, že se zvyšující se teplotou dochází k postupnému posunu atomů a s tím spojené změně mřížkových parametrů. Zatímco parametr b s teplotou lineárně roste, tak parametry a a c (o podobné velikosti) se neustále vzájemně přibližují (a klesá a c roste), až dojde k jejich překřížení (tzv. “*displacive phase transition*”) okolo

teploty 810 K (viz obr. 2) a poměr mezi parametry se mění z $a/c > 1$ na $a/c < 1$ [13]. To naznačuje, že přechod $\alpha \rightarrow \beta$ je druhého řádu. Ovšem změna okolo 810 K je tak prudká, že se nejspíš jedná o kombinaci přechodu prvního a druhého řádu. Vzhledem k vysokému zájmu o SnSe byly tyto výsledky z roku 1986 přezkoumány synchrotronovou práškovou difrakcí v roce 2016 [15]. Výsledky obou studií jsou v dobré shodě a potvrzují postupný posun atomů a křížení mřížkových parametrů a a c při teplotě nad 810 K.

1.2.2 Termoelektrické vlastnosti SnSe

Jak již bylo zmíněno v úvodu, o SnSe jako termoelektrický materiál je mimořádný zájem od roku 2014, kdy Zhao a kol. publikoval článek [3]. V této publikaci jsou diskutovány rekordně vysoké hodnoty parametru termoelektrické účinnosti naměřené na monokrystalu podél osy b , které dosahují až $ZT = 2,6$ při 923 K.

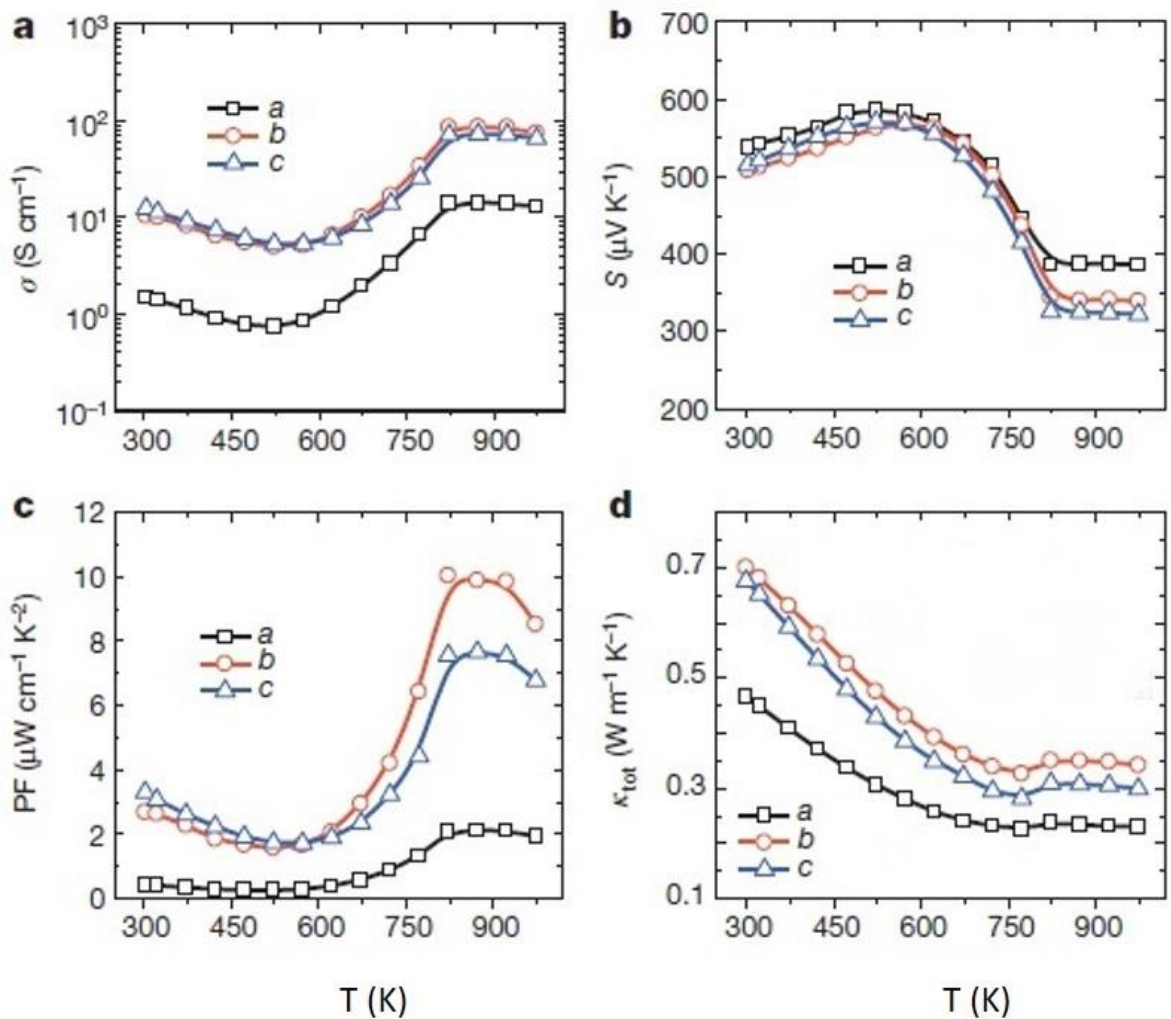
Vrstevnatá struktura nízkoteplotní fáze SnSe (viz obr. 1) se projevuje značnou anizotropií vlastností. Zatímco podél osy b a c dosahujeme prakticky srovnatelných výsledků (rozdíl v hodnotách je 10-15 %), tak v případě osy a dosahujeme hodnot značně nižších. Jediným TE parametrem, který nevykazuje významnou anizotropii, je Seebeckův koeficient, jehož hodnoty jsou pro všechny osy prakticky stejné. Výsledkem jsou tedy mnohem nižší hodnoty ZT podél osy a než podél os b a c . Ve většině prací (včetně této) jsou proto uváděny hodnoty naměřené podél osy b . Vliv anizotropie na TE vlastnosti SnSe podél jednotlivých os shrnuje obr. 3.

Monokrystaly, a zejména ty vrstevnaté, jsou velmi křehké a jejich použití v praxi je složité jak z důvodů mechanických, tak z důvodů časových. Vypěstování monokrystalu většinou trvá mnohem déle než příprava polykrystalů. Z těchto důvodů byl SnSe zkoumán také v polykrystalické formě. Avšak u polykrystalů TE vlastnosti většinou dosahují pouze průměrných výsledků srovnatelných s jinými TE materiály [20].

Nejvíce diskutovaným TE parametrem SnSe je jeho tepelná vodivost. Jak vidíme na obr. 3(d), monokrystaly podél osy b dosahují za pokojové teploty hodnot okolo $\sim 0,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Vzhledem k povaze polykrystalického materiálu by hodnoty jeho tepelné vodivosti měly být v porovnání s monokrystalem nižší. U SnSe je tomu ale naopak. Polykrystalický materiál často dosahuje za pokojové teploty hodnot okolo $\sim 1-1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ v závislosti na směru lisování a následném směru měření κ [20,21].

Jedním z možných vysvětlení tohoto rozporu je vyšší koncentrace defektů uvnitř monokrystalů, než u polykrystalů [22], jak bude diskutováno dále v experimentální části.

Dalším možným vysvětlením tohoto rozporu je vysoká koncentrace selenových intersticiálů Se_i , které podle [23] hrají významnou roli v TE vlastnostech SnSe a byly přímo pozorovány skenovací tunelovou elektronovou mikroskopií (STEM). Takovéto defekty by mohly poskytnout výbornou TE účinnost i v oblasti nižších teplot, pokud by do struktury byly zavedeny uměle. Zatím ovšem není jasné, jak by se těchto intersticiálů mohlo za nízkých teplot dosáhnout, či jak je stabilizovat, aby vydržely teplotní cyklování. Navíc, jak budeme diskutovat dále, by nadbytečný selen zreagoval s SnSe za vzniku nežádoucí cizí fáze $SnSe_2$ [24].



Obrázek 3 Teplotní závislost a anizotropie TE parametrů nízkoteplotní fáze SnSe (a) elektrická vodivost, (b) Seebeckův koeficient, (c) výkonový faktor, (d) celková tepelná vodivost. Převzato a upraveno z [3].

Na obrázku 3(a) vidíme, že elektrická vodivost nad teplotou 600 K poměrně strmě narůstá. Tento nárůst je spojen s nárůstem koncentrace volných nositelů náboje. V práci [5] je tento vzestup elektrické vodivosti přičítán nárůstu koncentrace cínových vakancí s velmi nízkou energií tvorby 0,67 eV (měnící se s teplotou a E_F). Vakance tak imitují tepelnou

aktivaci volných nositelů náboje. Stejně jako v případě Se_i je otázkou, jak zachovat tyto vakance i v oblasti nižších teplot. Záměrná cínová podstechiometrie totiž vede k vytvoření cizí fáze SnSe_2 stejně jako v případě údajných selenových intersticiálů [24].

Obecně je rovnovážná koncentrace intrinzičických defektů funkcí teploty a E_F . Avšak data o tepelné stabilitě a rovnovážné stechiometrii v závislosti na teplotě v literatuře chybí jak z hlediska experimentů, tak z hlediska teoretických výpočtů.

Vzhledem k výborným TE vlastnostem čistého SnSe je všeobecnou snahou tyto vlastnosti dále zlepšovat. Jednou z cest je dopování, tedy vnášení cizích prvků do struktury. Prvním dopantem, který byl zkoumán je stříbro [4,25]. Tento prvek sice vede ke zvýšení koncentrace děr a TE účinnosti ($ZT \sim 0,6$ při 800 K pro polykrystaly), ale dopované vzorky jsou teplotně nestabilní. Stabilita je obecným problémem prakticky všech dopantů.

Dalším dopantem, který se jeví jako vhodný pro SnSe, jsou alkalické kovy [26]. Z nich bylo nejvíce zkoumáno dopování sodíkem [8,24,27,28], který se projevil jako účinný akceptor a významně zlepšuje ZT parametr ($\sim 0,7$ při 300 K pro monokrystal). I přes obtíže spojené s přípravou a stabilitou vzorků je vliv sodíku zkoumán v kombinaci s dalšími prvky (*co-doping*). Především ve spojení se stříbrem [29,30], a draslíkem [31]. Draslík byl též zkoumán jako samostatný dopant [32,33]. Ve struktuře vytváří nanoprecipitáty bohaté na Se, které vedou ke snížení tepelné vodivosti. Otázkou však zůstává stabilita těchto nanoprecipitátů při cyklování. Na základě relativně úspěšného dopování stříbrem a alkalickými kovy jsme v předchozí diplomové práci zkoumali dopování polykrystalických vzorků thalliem [21,34], které vedlo ke zvýšení parametru ZT oproti nedopovanému vzorku o 71 % na hodnotu $\sim 0,6$ při 725 K.

Jako účinný dopant se projevil také kadmium [35], které v SnSe vede ke zvýšení koncentrace děr, a především k velkému počtu defektů na nanoskopické úrovni. Tyto defekty přispívají ke snížení tepelné vodivosti a dopovaný materiál tak vykazuje nejvyšší TE účinnost, které bylo na polykrystalech dosaženo a to $\sim 1,7$ při 823 K. Z dalších účinných dopantů p-typu zmiňme například měď [36] či samarium [37].

Ne všechny dopanty však vedou ke zlepšení TE vlastností SnSe. Z těch neúčinných uveďme erbium [38], germanium [39], indium [40,41], antimon [40] či tellur [42]. Práce zabývající pásovou strukturou SnSe [5,18,42] předpokládají, že n-typový SnSe by měl mít ještě vyšší TE účinnost než p-typový materiál. N-typovým dopováním se zabývá několik prací [43,44,45]. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u monokrystalů dopovaných bismutem [46], kde bylo dosaženo $ZT \sim 2,2$ při teplotě okolo 700 K.

1.3 Termoelektrické jevy

Kapitoly 1.3–1.5 byly sepsány především za využití publikací [1,9] a předchozí diplomové práce, která se také zabývala termoelektrickými vlastnostmi SnSe [34].

Existují celkem tři základní termoelektrické jevy, Seebeckův, Peltierův a Thomsonův. Všechny se vyznačují tím, že jsou vratné.

1.3.1 Seebeckův jev

Budeme-li zahřívát jeden konec vodivého materiálu (kovu či polovodiče), pak v důsledku rozdílu teplot ΔT mezi jeho konci bude docházet k přednostnímu pohybu nositelů náboje (nerovnováze v difuzi) z teplejšího konce ke konci chladnějšímu (obr. 4), tedy driftu. Mezi konci materiálu tak vzniká rozdíl potenciálů, který se projevuje jako měřitelné napětí.

U jednoho konce vzorku (podél osy z) tedy díky driftu dojde ke kumulaci volných nositelů náboje (v našem případě uvažujeme elektrony). Tuto kumulaci vyjadřuje proudová hustota [47]:

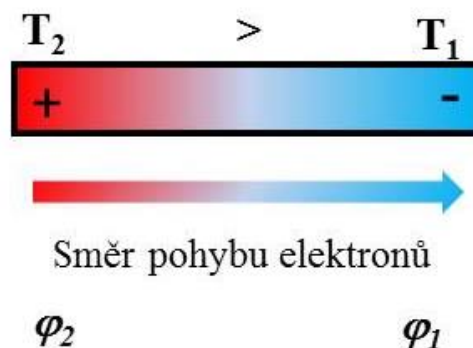
$$J_e = - \int_0^{\infty} D(E) \left[\frac{dn(E)}{dz} \right] dE = - \frac{dT}{dz} \int_0^{\infty} \left[\frac{dn(E)}{dT} \right] D(E) dE, \quad (1.1)$$

kde $D(E)$ je difúzní konstanta elektronů o energii E a hustotě $n(E)$.

Z-tovou složku této proudové hustoty můžeme vyjádřit jako:

$$J_z = -eJ_e = \frac{dT}{dz} \frac{n\mu k}{e} \left[s - \eta + k^{-1} \left(\frac{\partial E_f}{\partial T} \right) \right], \quad (1.2)$$

kde e je elementární náboj elektronů, μ je pohyblivost elektronů, $s = \sigma + \frac{5}{2}$, σ charakterizuje parametr rozptylu, η je redukovaná Fermiho mez a E_f je rozdíl energií Fermiho hladiny a hrany vodivostního pásu (vodič typu n).



Obrázek 4 Seebeckův jev v případě tyče z jednoho materiálu.

Analogická situace nastane v případě, spojíme-li na dvou místech dva různé vodivé materiály (A a B) a každý spoj budeme udržovat při jiné teplotě (obr. 5). Pak mezi body 1 a 4 opět naměříme napětí, které vzniká v důsledku rozdílu potenciálů Φ :

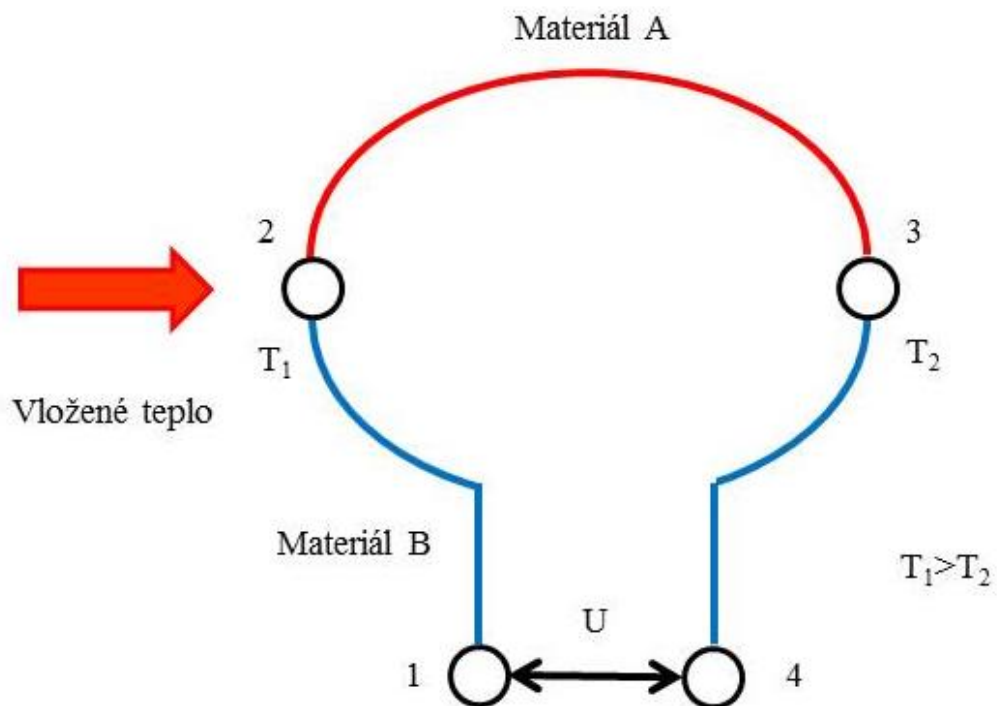
$$U = \Phi_1 - \Phi_2 = \int_1^2 \alpha_A \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_2^3 \alpha_B \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_3^4 \alpha_A \frac{\partial T}{\partial x} dx = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_A - \alpha_B) dT = \alpha_{AB} \Delta T. \quad (1.3)$$

Velikost tohoto rozdílu závisí jednak na rozdílu teplot, jednak na Seebeckově koeficientu konkrétních použitých materiálů. Z rovnice (1.3) tedy plyne, že Seebeckův koeficient α pro materiály A a B je definován jako:

$$\alpha_{AB} = \frac{U}{\Delta T}. \quad (1.4)$$

V případě jednoho materiálu je Seebeckův koeficient definován jako:

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U}{\Delta T}. \quad (1.5)$$



Obrázek 5 Seebeckův jev pro obvod sestavený ze dvou různých vodivých materiálů.

1.3.2 Peltierův jev

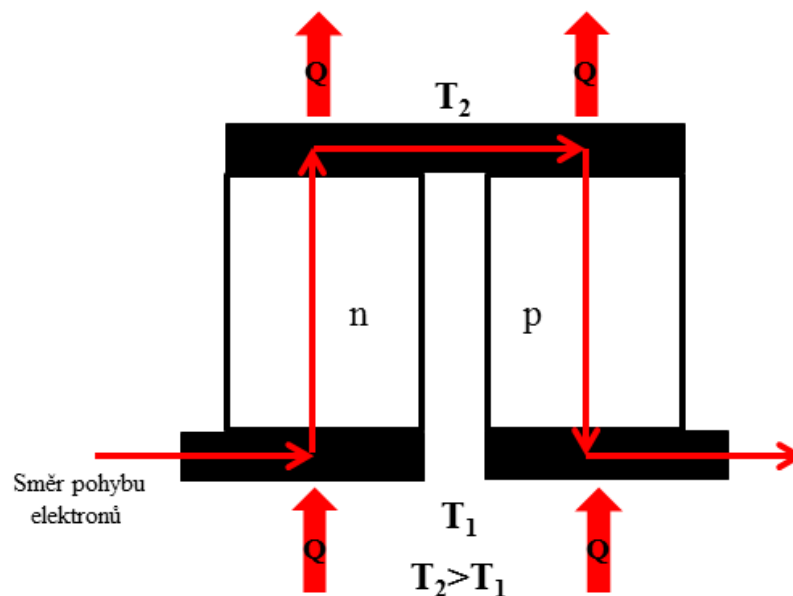
„Opakem“ Seebeckova jevu je Peltierův jev. Máme-li spoj dvou různých vodivých materiálů A a B (nejlépe jeden n-tykové vodivosti a druhý p-tykové vodivosti), pak bude dle směru protékajícího proudu na tomto spoji docházet k uvolňování tepla, či jeho absorpci v závislosti na tom, zda na p/n přechodu elektrony odebírají energii od mřížky, nebo ji naopak mřížce odevzdávají. Sestavíme-li z těchto materiálů obvod, pak bude na jednom spoji teplo uvolňováno a na druhém bude absorbováno. Naopak, pokud v takovémto článku teplotní gradient vyvoláme, pak budeme pozorovat jev Seebeckův. Tyto dva jevy se tedy v materiálech projevují současně a nelze je od sebe oddělit.

Tepelný tok Q článkem složeným z materiálů A a B lze vyjádřit vztahem:

$$Q = \Pi_{AB}I, \quad (1.6)$$

kde Π_{AB} je Peltierův koeficient pro článek AB a I je protékající elektrický proud.

Peltierova jevu je využíváno zejména ke chlazení v tzv. Peltierově článku. Tento článek sestává ze dvou větví – p větve s kladným koeficientem α a n větve se záporným koeficientem α (obr. 6). Větve jsou spojeny kovovým můstkem s tak nízkým koeficientem α , že jej můžeme pokládat za nulový. Dvě větve a analogicky také dva články v termoelektrickém zařízení jsou z tepelného hlediska spojeny paralelně a z hlediska elektrického sériově. Toto uspořádání dovoluje dosažení dostatečného výkonu při přečerpávání tepla a také výhodných hodnot elektrického odporu.



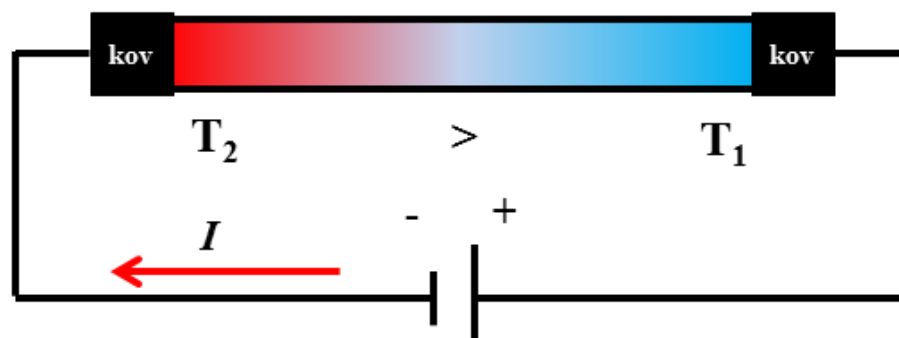
Obrázek 6 Peltierův článek. Q značí absorbované a vyzářené teplo.

1.3.3 Thomsonův jev

Dalším z TE jevů je jev Thomsonův. Máme-li vodič, kterým protéká elektrický proud a mezi jeho konci je teplotní gradient, pak bude docházet v závislosti na materiálu také ke generaci či absorpci tepla mezi každými dvěma body s různou teplotou (obr. 7). Gradient teplotního toku dQ materiálem můžeme vyjádřit:

$$\frac{dQ}{ds} = \tau I \frac{dT}{ds}, \quad (1.7)$$

kde s je prostorová souřadnice a τ je Thomsonův koeficient.



Obrázek 7 K vysvětlení Thomsonova jevu.

Jak Thomsonův, tak Peltierův koeficient mohou být získány z koeficientu Seebeckova, což je velmi výhodné, jelikož Seebeckův koeficient je poměrně snadno měřitelný:

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{d\alpha_{AB}}{dT}, \quad (1.8)$$

a

$$\Pi_{AB} = \alpha_{AB} T. \quad (1.9)$$

Rovnice (1.8) a (1.9) jsou tzv. Kelvinovy vztahy. Rovnice (1.9) nám zároveň poskytuje základní vztah mezi Π a α , tedy využitím TE materiálů pro chlazení, či generaci elektrického proudu. Pro obě tato využití je nezbytný spoj dvou různých materiálů A a B. V praxi jsou koeficienty Π_{AB} a α_{AB} velmi důležité.

1.4 Thermo-galvano-magnetické jevy

Pokud u dříve uvedených jevů začneme uvažovat i působení magnetického pole, pak dostáváme jevy nové – Hallův (galvanomagnetický), Nernstův (termogalvanomagnetický), Ettingshausenův (termogalvanomagnetický) a Righiův-Leducův (termomagnetický). Z těchto jevů je pro TE materiály nejdůležitější jev Hallův, který bude podrobně diskutován v kapitole 1.6.2.

Vystavíme-li izotropní vzorek působení magnetického pole (podél osy z), které je kolmé k proudovému toku nebo teplotnímu gradientu (podél osy x), pak se nové jevy objeví ve směru kolmém na tyto osy (podél osy y). Proudový tok a teplotní gradient musí být ustaveny před tím, než je na vzorek vloženo magnetické pole. Ettingshausenův koeficient P a Nernstův koeficient N jako příčné ekvivalenty koeficientů Π a α jsou vzájemně provázány Bridgmanovým vztahem, který je podobný vztahu (1.9):

$$P\kappa = NT, \quad (1.10)$$

kde κ je tepelná vodivost.

V tabulce 1 jsou shrnuty definice všech termoelektrických a termomagnetických transportních koeficientů a také experimentální podmínky pro jejich měření. Jak je patrné z rovnic (1.9) a (1.10), dosažení izotermních podmínek může být značně komplikované.

Tabulka 1 Termoelektrické a termomagnetické transportní koeficienty izotropního vodiče. Přeloženo a upraveno z [1].

Koeficient	Symbol	Definice	Podmínky
Elektrický odpor	P	$\frac{\varepsilon_x}{i_x}$	$i_y = i_z = 0, \nabla T = 0$
Tepelná vodivost	A	$\frac{-w_x}{dT/dx}$	$i = 0, \frac{dT}{dy} = \frac{dT}{dz} = 0$
Seebeckův	A	$\frac{\varepsilon_x}{dT/dx}$	$i = 0, \frac{dT}{dy} = \frac{dT}{dz} = 0$
Peltierův	Π	$\frac{w_x}{i_x}$	$i_y = i_z = 0, \nabla T = 0$
Hallův	R_H	$\frac{\varepsilon_y}{i_x B_z}$	$i_y = i_z = 0, \nabla T = 0$
Nernstův	N	$\frac{\varepsilon_y}{B_z dT/dx}$	$i = 0, \frac{dT}{dy} = \frac{dT}{dz} = 0$
Ettingshausenův	P	$\frac{1}{i_x B_z} \frac{dT}{dy}$	$i_y = i_z = 0, \frac{dT}{dx} = \frac{dT}{dz} = 0$
Righi-Leducův	S	$\frac{1}{B_z} \frac{dT}{dy}$	$i = 0, \frac{dT}{dz} = 0$

kde i je elektrický proud na jednotkovou plochu; w je tepelný tok na jednotkovou plochu; T je teplota; ε je intenzita elektrického pole; B je magnetická indukce; je-li B nenulová, leží ve směru z .

1.5 Parametr ZT

Kritérium, které slouží k vzájemnému porovnávání termoelektrické účinnosti materiálů (tedy účinnosti přeměny tepla na elektrickou energii a naopak), se nazývá parametr termoelektrické účinnosti Z [K^{-1}]. V praxi se často používá jeho bezrozměrný ekvivalent ZT .

Jako východisko pro získání tohoto parametru použijeme jednoduchý termoelektrický článek složený z n a p větve, viz obr. 6. Pokud zanedbáme všechny tepelné ztráty, ke kterým dochází, pak v prvním přiblížení můžeme účinnost tohoto článku vyjádřit jako poměr elektrické energie, kterou článku dodáme a tepla, které je absorbováno na zahříváním spoji [9]:

$$\phi = \frac{\text{dodaná elektrická energie}}{\text{absorbovaná tepelná energie}} \quad (1.11)$$

Maximum účinnosti článku (1.12) lze vyjádřit za pomoci Carnotovy účinnosti η_c (1.13) a materiálových parametrů γ (1.14):

$$\phi_{max} = \eta_c \gamma, \quad (1.12)$$

$$\eta_c = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (1.13)$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{1 + Z_{PRŮM}\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{PRŮM}\bar{T}} + \frac{T_C}{T_H}}, \quad (1.14)$$

kde \bar{T} je průměrná teplota teplého a studeného spoje.

Parametr $Z_{PRŮM}$ je roven:

$$Z_{PRŮM} = \frac{\alpha_{ab}^2}{\frac{\kappa}{\sigma}} \quad (1.15)$$

kde κ je tepelná vodivost.

U článků používaných v praxi mají ramena jednotlivých spojů velmi obdobné materiálové charakteristiky a rovnici (1.15) můžeme zapsat jako:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (1.16)$$

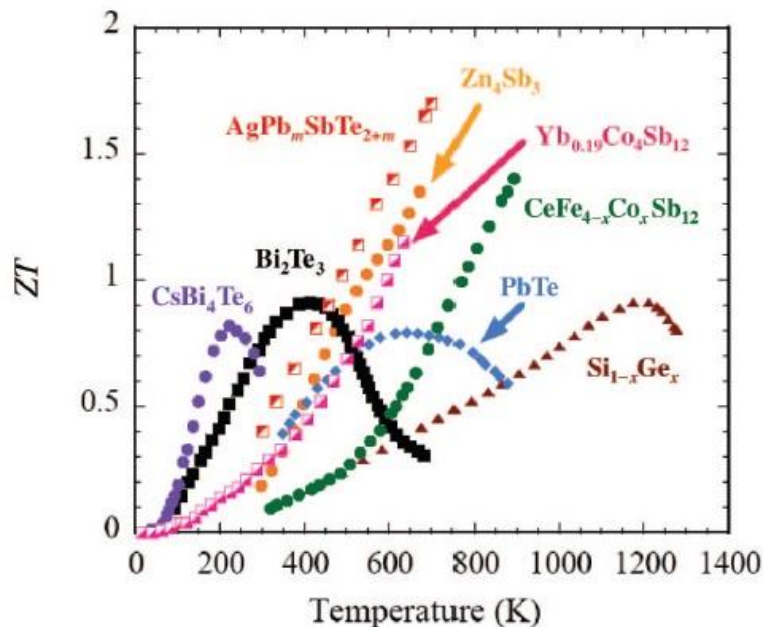
či jako bezrozměrný ekvivalent:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}. \quad (1.17)$$

Součin $\alpha^2 \sigma$ je označován jako tzv. výkonový faktor (*power factor*).

Limit, který by shora omezoval hodnoty parametru ZT , zatím nebyl nalezen. Z praxe víme, že za dobré TE materiály jsou považovány ty s hodnotou okolo 1.

K nalezení oblasti teplot, kde je účinnost daného materiálu nejvyšší, se používá teplotní závislosti parametrů Z a ZT . Každý materiál má maximum v jiném teplotním rozsahu, viz obr. 8. Obecnou snahou je posun tohoto maxima směrem k nižším teplotám, ideálně k teplotě místnosti.



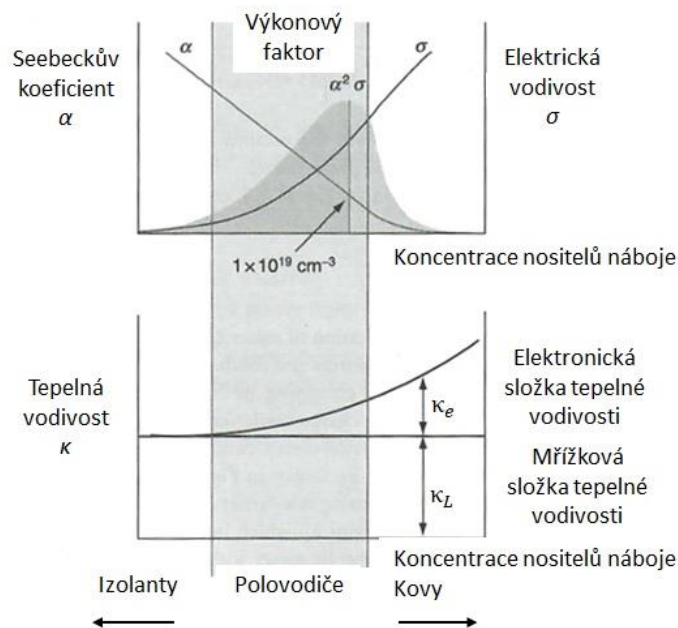
Obrázek 8 Závislost parametru ZT na teplotě pro vybrané TE materiály. Převzato z [48].

Z rovnice (1.17) plyne jaké vlastnosti jsou v prvním přiblížení u TE materiálů zkoumány. Je to elektrická vodivost a Seebeckův koeficient, které by měly být z hlediska Jouleova tepla a napětí na článku co nejvyšší. Naopak tepelná vodivost (zejména její mřížková složka) materiálu by měla z hlediska tepelných ztrát co nejnižší.

Jak již bylo zmíněno v úvodu, všechny tyto veličiny jsou mezi sebou propojeny přes koncentraci nositelů náboje a pásovou strukturu a nelze je tak nezávisle na sobě upravovat. Zatímco s rostoucí koncentrací nositelů náboje roste σ a také elektronická složka tepelné vodivosti κ_e (u TE materiálů zpravidla tvoří ~ 30 % celkové tepelné vodivosti), tak α klesá,

viz obr. 9. TE materiály tak obvykle hledáme v oblasti polovodičů, které mají vhodnou oblast koncentrace nositelů náboje.

Dle [9] můžeme materiály, které jsou používány v praxi, rozdělit do tří skupin podle oblastí jejich pracovní teploty. Nízkoteplotní materiály, které je možno použít do ~ 450 K a jsou založeny na Bi v kombinaci s Sb, Te a Se. Ve střední oblasti teplot do ~ 850 K jsou využívány materiály založené na PbTe a pro vysokoteplotní aplikace do ~ 1300 K se dosud používá roztoků SiGe.



Obrázek 9 Závislost elektrické vodivosti σ , Seebeckova koeficientu α , výkonového faktoru $\alpha^2 \sigma$ a tepelné vodivosti κ na koncentraci volných nositelů náboje. Převzato a přeloženo z [9].

Jedním ze způsobů, jak zvyšovat ZT je příprava materiálů s nízkou tepelnou vodivostí. Takovými materiály jsou například *phonon glass-electronic crystals*, které mají tepelnou vodivost jako sklo, ale elektrickou vodivost jako krystaly [9]. Mezi tyto materiály patří *skuterudity* a *klathráty* [49,50]. V poslední době jsou stále více připravovány tzv. *low-dimension* materiály, tedy nano materiály ve formě kvantových jám, kvantových drátů a teček [51]. Dalšími výzvami, na které by TE materiály měly reagovat je snižování jejich ceny (a tím pádem také zvýšení jejich konkurenceschopnosti) a také všeobecný důraz na rozvíjení materiálů šetrných k životnímu prostředí [9].

1.6 Transportní vlastnosti polovodičů

Kapitola 1.6 byla sepsána především za využití zdrojů [1,9,52].

1.6.1 Elektrická vodivost

Uvažujeme-li elektron pohybující se rychlostí v elektrickým polem o intenzitě E , pak na něj bude působit síla F , kterou můžeme zapsat jako:

$$F = m^* \frac{\Delta v}{\Delta t} = -eE, \quad (1.18)$$

kde m^* představuje efektivní hmotnost elektronu. Po čase bude mít elektron díky zrychlení vyšší rychlost $\dot{v} = v + \Delta v$. Přírůstek rychlosti Δv můžeme vyjádřit ze vztahu (1.18):

$$\Delta v = -\frac{eE\Delta t}{m^*}. \quad (1.19)$$

To však platí pouze pro jeden elektron. Budeme-li uvažovat více elektronů, pak musíme čas Δt nahradit střední dobou mezi dvěma srážkami (s příměsemi, nedokonalostmi mřížky a fonony) τ a přírůstek rychlosti její střední hodnotou $\langle v \rangle$. Rovnice (1.19) pak nabývá tvaru:

$$\langle v \rangle = -\frac{eE\tau}{m^*}. \quad (1.20)$$

Máme-li v jednotkovém objemu n elektronů s nábojem $-e$, pak v konstantním elektrickém poli získáme pro hustotu elektrického proudu:

$$j = nqv = \frac{ne^2\tau E}{m^*}. \quad (1.21)$$

Tu můžeme vyjádřit také pomocí Ohmova zákona:

$$j = \sigma E. \quad (1.22)$$

Za využití vzorců (1.21) a (1.22) získáváme známý vztah pro měrnou elektrickou vodivost σ :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (1.23)$$

U polovodiče jsou za dané teploty všechny veličiny konstantní, až na intenzitu elektrického pole E . Pohyblivost elektronů lze vyjádřit:

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{e\tau}{m^*}. \quad (1.24)$$

Kombinací rovnic (1.23) a (1.24) můžeme měrnou elektrickou vodivost vyjádřit jako:

$$\sigma = \mu en. \quad (1.25)$$

I když je elektrická vodivost v materiálu nejčastěji tvořena jedním druhem náboje, setkáváme se i s takovými případy, kdy se prosazují elektrony σ_n i díry σ_p současně. V takovém případě je elektrická vodivost dána součtem obou složek:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p . \quad (1.26)$$

1.6.2 Hallův koeficient

Jak již bylo zmíněno, účinnost TE materiálů závisí na koncentraci volných nositelů náboje. K tomu, abychom stanovili tuto koncentraci a také typ vodivosti daného materiálu, je využíváno měření Hallova koeficientu.

Pro zavedení tohoto koeficientu uvažujme homogenní vzorek, kterým ve směru osy x protéká elektrický proud I_x , viz obr. 10. Kolmo na elektrický proud (ve směru osy z) pak na tento vzorek působí magnetická síla o indukci B_z . Přiložíme-li ve směru osy x na vzorek napěťové kontakty, pak na nich naměříme úbytek napětí U_x . Ve směru kolmém jak na elektrický proud, tak na magnetickou indukci se objeví Hallovo napětí U_H . To naměříme, umístíme-li elektrody na vzorek ve směru osy y .

Napětí vyvolané na vzorku je přímým důsledkem Lorentzovy síly, která působí na pohybující se náboj v elektromagnetickém poli a mění směr jeho pohybu:

$$F = e \cdot (E + [v \times B]) , \quad (1.27)$$

kde v je driftová rychlost náboje. Ve směru osy x uděluje elektrické pole E_x elektronům rychlost v_x :

$$v_x = \mu_H E_x , \quad (1.28)$$

která je přímo úměrná intenzitě elektrického pole E_x a Hallově pohyblivosti μ_H .

Rychlost v_x vyvolává Lorentzovu sílu v ose y :

$$F_y = e v_x B_z = \mu_H E_x B_z = e E_y . \quad (1.29)$$

Hallovo napětí na vzorku získáme ze vzdáleností elektrod Δx , Δy :

$$U_H = \mu_H B_z \frac{\Delta y}{\Delta x} U_x , \quad (1.30)$$

či za využití Ohmova zákona:

$$U_H = R \cdot I = \frac{\rho}{w} \frac{\Delta y}{\Delta x} I , \quad (1.31)$$

kde ρ je měrný odpor a w je tloušťka vzorku.

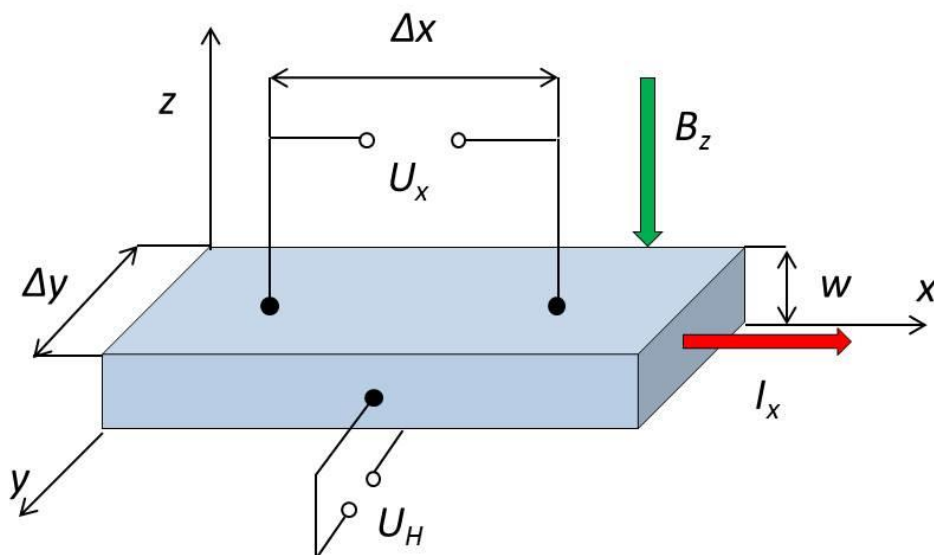
Kombinací vztahů (1.30) a (1.31) pak můžeme Hallovo napětí vyjádřit ve tvaru:

$$U_H = R_H \frac{IB_z}{w}, \quad (1.32)$$

kde

$$R_H = \pm \frac{1}{en} \quad (1.33)$$

je Hallův koeficient. Znaménko Hallova koeficientu určuje druh nositele náboje, podle něhož dosahuje R_H záporných (nositeli náboje jsou elektrony, polovodič typu n) či kladných (nositeli náboje jsou díry, polovodič typu p) hodnot. Z rovnice (1.33) vyplývá, že s klesající hodnotou koncentrace nositelů hodnota Hallova koeficientu roste. Jeho hodnoty mohou být výrazně závislé na teplotě.



Obrázek 10 K vysvětlení Hallova jevu.

Pokud se na transportních parametrech podílejí zároveň jak elektrony, tak díry lze Hallův koeficient vyjádřit jako:

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}, \quad (1.34)$$

kde μ_p , μ_n je pohyblivost děr/elektronů a p/n je jejich koncentrace.

1.6.3 Rozptylové mechanismy

Z teplotních závislostí Hallova koeficientu a elektrické vodivosti získáme tzv. pohyblivost volných nositelů náboje μ . Ta je ovlivněna tzv. rozptyly, tedy interakcemi nositelů náboje s „překážkami“ nacházejícími se v daném materiálu. Dva nejčastější typy rozptylu jsou rozptyl na fononech (tepelných kmitech mřížky) a rozptyl na ionizovaných příměsích (nabitých cizích částicích), viz obr. 11.

Využijeme-li pro volné nositele proudu Maxwellova-Boltzmannova rozdělení, pak každému stupni volnosti náleží kinetická energie o velikosti $\frac{1}{2}kT$, kde k je Boltzmannova konstanta. Úpravou rovnice:

$$\frac{1}{2}mv_T^2 = \frac{3}{2}kT, \quad (1.35)$$

pak můžeme střední tepelnou rychlost nositelů zapsat:

$$v_T = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}. \quad (1.36)$$

Tuto střední tepelnou rychlost poté využijeme k vyjádření střední volné dráhy nositelů l :

$$l = \tau v_T, \quad (1.37)$$

kde τ je tzv. relaxační doba, tedy čas, který uplyne mezi dvěma srážkami nositele proudu s překážkou. Jelikož v rovnici (1.36) jsou jak k , tak m konstanty, můžeme střední tepelnou rychlost uvažovat jako $v_T \approx T^{\frac{1}{2}}$ a díky tomuto zjednodušení můžeme rovnici (1.37) upravit do tvaru:

$$l \approx \tau T^{\frac{1}{2}}. \quad (1.38)$$

Dále vyjdeme z předpokladu, že l je nepřímo úměrná pravděpodobnosti rozptylu. Pravděpodobnost rozptylu nositele je naopak přímo úměrná energii fononu. Pak pro střední volnou dráhu dostáváme zjednodušení $l \approx T^{-1}$ a relaxační čas je pak roven:

$$\tau_{fonon} = lT^{\frac{1}{2}} = T^{-1}T^{\frac{1}{2}} = T^{-\frac{3}{2}}, \quad (1.39)$$

z čehož pro teplotní závislost pohyblivosti volných nositelů proudu pro rozptyl na fononech plyne:

$$\mu \approx T^{-\frac{3}{2}}. \quad (1.40)$$

Ke druhému typu rozptylu, tedy rozptylu na ionizovaných příměsích, dochází v tom případě, kdy jsou nositelé proudu tak blízko iontu, že jejich tepelná a elektrostatická energie je podobná. Za tohoto předpokladu můžeme vztah (1.35) zapsat ve tvaru:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r_s} = \frac{3}{2}kT, \quad (1.41)$$

kde Z je náboj ionizované příměsi, ϵ je permitivita prostředí a r_s je poloměr účinného průřezu rozptylu. Ten můžeme z rovnice (1.41) vyjádřit jako:

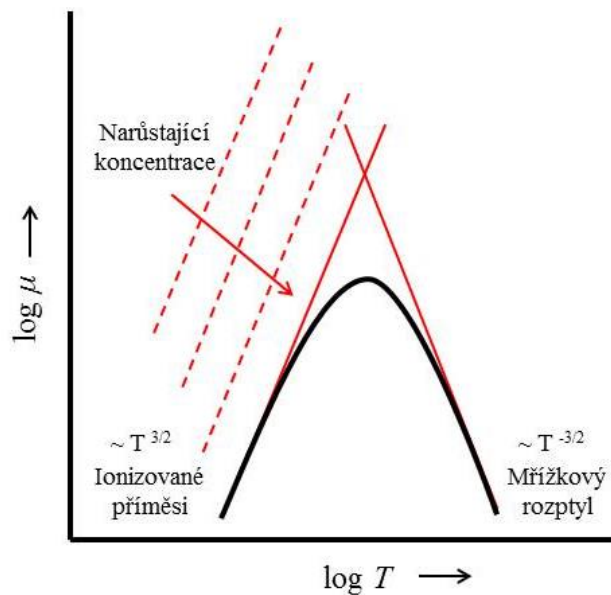
$$r_s = \frac{Ze^2}{6\pi\epsilon kT}. \quad (1.42)$$

Za využití zjednodušujícího předpokladu, že střední volná dráha volných nositelů proudu l je nepřímo úměrná účinnému průřezu rozptylu, pak můžeme střední volnou dráhu považovat za $l \approx T^2$ a relaxační čas je pak roven:

$$\tau_{\text{ionizovaná příměs}} \approx lT^{-\frac{1}{2}} = T^2T^{-\frac{1}{2}} = T^{\frac{3}{2}}. \quad (1.43)$$

Pro rozptyl volných nositelů proudu na ionizovaných příměsích můžeme teplotní závislost pohyblivosti vyjádřit jako:

$$\mu \approx T^{\frac{3}{2}}. \quad (1.44)$$



Obrázek 11 Závislost logaritmu pohyblivosti na logaritmu teploty pro volné nositele náboje. Upraveno z [53].

1.6.4 Tepelná vodivost

Máme-li tyč ze zvoleného materiálu v teplotním gradientu $\frac{dT}{dx}$ s ustáleným tepelným tokem podél osy x , pak koeficient tepelné vodivosti κ tohoto materiálu můžeme vyjádřit pomocí tepelného toku jako:

$$-j_x = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (1.45)$$

kde j_x je tepelný tok podél osy x . Z rovnice (1.45) plyne, že jde o množství energie, která projde za jednotku času elementem dx . Rovnice v tomto tvaru ukazuje, že přenos tepelné energie tyčí je děj statistický. Nemůžeme jednoduše říci, že tato energie do tyče vstupuje na jednom konci a přímočaře prochází ke konci druhému. Jedná se spíše o difuzi materiálem, která je doprovázená a neustálými srážkami.

Tepelná vodivost je za pomoci kinetické energie plynů definována jako [52]:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l, \quad (1.46)$$

kde C je měrné teplo na jednotkový objem a v je střední rychlost částice.

Pokud se v mřížce kromě interakcí harmonických vyskytují také interakce anharmonické, pak dochází k vzájemné interakci různých typů fononů, což vede ke zkrácení střední volné dráhy. Ta by v případě pouze harmonických interakcí byla omezena jenom rozptylem na povrchu krystalu a poruchách mřížky. Za zvýšených teplot je celkový počet excitovaných fononů přímo úměrný T . Množství interakcí fononu je přímo úměrné počtu excitovaných fononů a l je tak úměrná $1/T$.

Dále musíme popsat mechanismus, kterým se ustavuje skutečné rovnovážné rozdělení fononů [52]. Pouhé srážky fononů se statickými poruchami a povrchem krystalu nemohou ustavit tepelnou rovnováhu, jelikož energie fononů při nich zůstává zachována. K ustavení rovnováhy přispívají procesy, které zahrnují tři fonony [52]. K ustanovení rovnováhy tak dojde především u takových třífononových procesů, kde vystupuje vektor reciproké mřížky G :

$$K_1 + K_2 = K_3 + G. \quad (1.47)$$

Pokud je vektor G nulový, pak se jedná o tzv. normální N-procesy. Při procesech, kdy srážkou dvou fononů vznikne fonon, který se již nevejde do první Brillouinovy zóny, je k němu přičten nenulový vektor G , který jej do první Brillouinovy zóny vrátí. Tyto procesy jsou označovány jako U-procesy či *umklapp*.

1.6.5 Tepelná vodivost polovodičů a kovů

Měrné teplo elektronového plynu při teplotách, kdy je tepelná energie výrazně nižší než Fermiho energie ($kT \ll E_F$) můžeme vyjádřit jako [52]:

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 D(E_F) k^2 T, \quad (1.48)$$

kde $D(E_F) = 3N/2E_F$ je hustota stavů, tedy počet stavů na jednotkový interval energií. Fermiho energii E_F můžeme zapsat jako:

$$E_F = \frac{1}{2} m v_F^2. \quad (1.49)$$

Kombinací vztahů (1.48) a (1.49) dostaneme výraz pro elektronickou složku tepelné vodivosti:

$$\kappa_e = \frac{\pi^2 n k^2 T}{3} \frac{v_F l}{m v_F^2} = \frac{\pi^2 n k^2 T}{3m}. \quad (1.50)$$

Tepelná vodivost vodičů za pokojové teploty je až o dva řády vyšší než v případě dielektrik. Z toho plyne, že při těchto podmínkách jsou za tepelný tok zodpovědné především elektrony. Jejich příspěvek u kovů dominantní za všech teplot. Ovšem u takových kovů, které obsahují různé příměsi, vzrůstá příspěvek fononů, který může být v mnoha případech srovnatelný s příspěvkem elektronů.

Vztah mezi tepelnou vodivostí a měrnou elektrickou vodivostí kovů udává Wiedemannův-Franzův zákon. Ten říká, že při teplotách nad Debyeovou teplotou je u kovových materiálů poměr tepelné a elektrické vodivosti přímo úměrný teplotě a koeficient úměrnosti není závislý na materiálu. K vyjádření tohoto zákona vycházíme z rovnic (1.23) a (1.50):

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2 k^2 T n \tau / 3m}{n e^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (1.51)$$

Zmiňovaný koeficient přímé úměry se nazývá Lorentzovo číslo:

$$L \equiv \frac{\kappa_e}{\sigma T}, \quad (1.52)$$

jehož hodnota po vypočtení ze vztahu (1.51) činí:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} W \Omega K^{-2}. \quad (1.53)$$

Hodnota Lorentzova čísla při nižších teplotách klesá. Tento pokles je připisován rozdílu v množství interakcí, které jsou obsaženy v tepelné a elektrické vodivosti. Tepelné a elektrické relaxační doby totiž nejsou za těchto podmínek totožné. Při velmi nízkých teplotách má Lorentzovo číslo opět hodnotu danou vztahem (1.53), protože jak fonony, tak elektrony se rozptylují na bodových defektech.

U polovodivých materiálů se vyskytuje hned několik typů tepelné vodivosti. Hlavní složkou tepelné vodivosti je vodivost mřížková (*lattice*) κ_L , kterou vyvolávají kmity krystalové mříže. Dále je to vodivost elektronická κ_e , kterou vyvolává difúze volných nositelů. V případě, že jsou v materiálu přítomny jak záporně, tak kladně nabití nositelé náboje to je i vodivost bipolární κ_B . Celková tepelná vodivost materiálu je pak dána součtem všech příspěvků:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_B . \quad (1.54)$$

Mřížkovou složku tepelné vodivosti lze vyjádřit vztahem obdobným k (1.46):

$$\kappa_L = \frac{1}{3} cvl , \quad (1.55)$$

kde c je tepelná kapacita. Z toho plyne, že díky *umklapp* procesům mřížková složka vodivosti klesá se vzrůstající teplotou.

Elektronickou složku lze vyjádřit na základě Wiedemannova-Franzova zákona (1.52):

$$\kappa_e = \sigma LT . \quad (1.56)$$

Bipolární složku nalezneme především u polovodičů s velmi vysokou koncentrací volných nositelů náboje a malou šířkou zakázaného pásu. Projevuje se při teplotách, kdy je možné excitovat pár elektron-díra excitací přes pás zakázaných energií. Dle [49] lze tuto složku vyjádřit jako:

$$\kappa_B = \frac{2\sigma_p\sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n} \left(\frac{E_g}{kT} + 2s + 5 \right)^2 , \quad (1.57)$$

kde s značí způsob rozptylu.

1.7 Pozitronová anihilační spektroskopie

Tato kapitola byla sepsána především za využití zdrojů [54,55,56].

1.7.1 Základní princip metody

Pozitron je tzv. antičásticí k elektronu. To znamená, že obě částice mají stejnou hmotnost, ale jejich náboj (a ostatní parametry) mají opačné znaménko. Poprvé byl pozitron pozorován roku 1932 Carlem Andersonem v mlžné komoře [57].

Pozitronová anihilační spektroskopie je založena na interakci (anihilaci) pozitronu a elektronu v materiálu. Jedná se o nedestruktivní metodu, která nevyžaduje prakticky žádnou předchozí přípravu vzorku. Nejdůležitějšími veličinami, které měříme, je doba života pozitronu v materiálu a Dopplerův posun energie anihilačních fotonů.

Zdrojem pozitronů pro pozitronovou anihilační spektroskopii je β^+ rozpad izotopů, při kterém vzniká pozitron a neutrino:



Neutrino je částice s nulovým nábojem a velmi malou hmotností. Tyto částice prakticky nereagují se svým prostředím, a proto je jejich detekce složitá. Spektrum kinetických energií vznikajících pozitronů je spojitě. Po emisi prvního pozitronu následuje vyzáření prvního tzv. startovacího fotonu. Tento foton značí bod, od kterého lze začít měřit dobu života pozitronů.

1.7.2 Termalizace pozitronu

Po vstupu pozitronu do vzorku dojde k jeho termalizaci, tedy snížení jeho kinetické energie na hodnotu $\frac{3}{2} kT$ ($\sim 0,039$ eV). K termalizaci dochází interakcí pozitronu s materiálem. Konkrétně excitací vnitřních elektronů ($E > 100$ eV), excitací vodivostních či valenčních elektronů ($E > 1$ eV) a rozptylem na fononech ($E < 1$ eV) [58]. Doba, během které k termalizaci dojde, je zhruba o dva řády nižší než doba života pozitronu v materiálu.

Pravděpodobnost, že pozitron během termalizace pronikne do hloubky x od povrchu vzorku je dána vztahem [59]:

$$P(x) = \alpha e^{-\alpha x}, \quad (1.59)$$

kde člen α můžeme vyjádřit ze střední hloubky průniku $\frac{1}{\alpha}$, která závisí na maximální kinetické energii emitovaných pozitronů E_{max} a hustotě studovaného materiálu ρ :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{E_{max}^{1,4}}{16\rho}. \quad (1.60)$$

Střední hloubka průniku se v závislosti na studovaném materiálu pohybuje v rozmezí desítek až stovek μm . Získáváme tak informace z objemu materiálu, nikoli z jeho povrchu.

Termalizovaný pozitron se dále pohybuje materiálem (náhodný difuzní pohyb), dokud neanihiluje s elektronem za vzniku dvou kvant záření gama, která jsou emitována v opačném směru:



Každé z těchto kvant má energii $\approx 511 \text{ keV}$, což odpovídá energetickému ekvivalentu klidové hmotnosti elektronu a pozitronu. Tyto vyzářené fotony nám tak poskytují informace o procesu anihilace a vlastnostech materiálu.

1.7.3 Doba života pozitronu

Pokud pozitron pronikne do perfektního bezdefektního krystalu, pak v jeho mřížce nebude zachycen (delokalizované, tzv. volné pozitrony). Reálný materiál ovšem nikdy není bezdefektní. Defekty spojené s otevřeným objemem (např. vakance) představují pro pozitrony potenciálové jámy, jelikož mají nižší hustotu kladného náboje než jejich okolí. Tato místa označujeme jako tzv. záchyťová centra, jelikož v nich může dojít k zachycení pozitronu (přechod z delokalizovaného stavu do stavu lokalizovaného). Pozitrony zachycené v různých defektech mají i různou dobu života, která je delší než v případě delokalizovaného pozitronu. K přechodu pozitronů zpět do delokalizovaného stavu v podstatě nedochází. Všechny stavy pozitronu v materiálu představují exponenciální příspěvek do spektra dob života pozitronů. Pokud určíme doby života jednotlivých složek, pak můžeme určit typy defektů, které se v daném vzorku nachází. Z určení intenzit těchto složek můžeme následně určit i koncentraci příslušných defektů.

Doba života pozitronu v materiálu je časový úsek mezi detekcí prvního (startovacího) fotonu a fotonu, který je produktem anihilace pozitronu a elektronu. Doba života závisí na materiálu a jeho defektech. Většinou se řádově pohybuje okolo stovek ps. Doba života pozitronu v delokalizovaném stavu je dána:

$$\tau_B = \frac{1}{\lambda_B}, \quad (1.62)$$

kde λ_B představuje rychlost anihilace delokalizovaného pozitronu:

$$\lambda_B = \pi r_e^2 c \hat{n}_-, \quad (1.63)$$

kde r_e je poloměr elektronu a \hat{n}_- je efektivní hustota elektronů, kterou pozitron detekuje.

Budeme-li uvažovat polykrystalický vodivý materiál, který má velmi nízkou (zanedbatelnou) koncentraci záchyťových center, pak budou všechny pozitrony anihilovat v delokalizovaném stavu, a to se stejnou λ_B . Okamžik, kdy pozitron vstoupil do vzorku, označíme jako $t = 0$. Pravděpodobnost, že v čase t po proniknutí do materiálu nedošlo k anihilaci, označíme jako $n(t)$. Pravděpodobnost, že v čase $t = 0$ nenastane anihilace je $n(0) = 1$. Časový průběh této pravděpodobnosti je dán rovnicí:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\lambda_B n(t), \quad (1.64)$$

jejímž řešením je:

$$n(t) = e^{-\lambda_B t}. \quad (1.65)$$

Vidíme tedy, že pravděpodobnost, že nedojde k anihilaci, s časem exponenciálně klesá.

Ideální spektrum doby potřebné k anihilaci pozitronu v materiálu (pravděpodobnost, že v určitém časovém intervalu pozitron anihiloval) lze vyjádřit jako:

$$S_{id} = -\frac{dn(t)}{dt} = \lambda_B e^{-\lambda_B t}. \quad (1.66)$$

Střední hodnota S_{id} vyjadřuje dobu života pozitronu.

Pro popis anihilace pozitronu v materiálu, který obsahuje jeden typ defektů, používáme tzv. konvenční záchyťový model (*simple trapping model*, STM) [56]. Předpoklady tohoto modelu jsou:

- defekty jsou v materiálu rozloženy náhodně, avšak homogenně,
- v defektech se zachytávají pouze termalizované pozitrony,
- lokalizované pozitrony nepřecházejí zpět do delokalizovaného stavu.

Pravděpodobnost, že se pozitron bude v čase t vyskytovat v materiálu v delokalizovaném stavu je $n_B(t)$ ($n_B(0) = 1$). Pravděpodobnost, že se pozitron bude v čase t vyskytovat v materiálu v zachyceném stavu je $n_D(t)$ ($n_D(0) = 0$). Pravděpodobnost $n(t)$ je tak součtem pravděpodobností $n_B(t)$ a $n_D(t)$. Rychlost anihilace delokalizovaného pozitronu označíme jako λ_B (viz rovnice 1.63) a rychlost anihilace zachyceného pozitronu jako λ_D .

Pravděpodobnost, že pozitron bude zachycen v defektu, je určena záchytovou rychlostí K_D . Dostáváme tak soustavu dvou rovnic, které vychází z rovnice (1.64):

$$\begin{aligned}\frac{dn_B(t)}{dt} &= -(\lambda_B + K_D)n_B(t) \\ \frac{dn_D(t)}{dt} &= -\lambda_D n_D(t) + K_D n_B(t).\end{aligned}\tag{1.67}$$

Řešením soustavy rovnic (1.67) dostáváme pravděpodobnosti $n_B(t)$ a $n_D(t)$:

$$\begin{aligned}n_B(t) &= e^{-(\lambda_B + K_D)t}, \\ n_D(t) &= \frac{K_D}{\lambda_B + K_D - \lambda_D} (e^{-\lambda_D t} - e^{-(\lambda_B + K_D)t}).\end{aligned}\tag{1.68}$$

Ideální spektrum doby života se tak v tomto případě skládá ze dvou složek:

$$S_{id} = -\frac{d(n_B + n_D)}{dt} = \lambda_1 I_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 I_2 e^{-\lambda_2 t}.\tag{1.69}$$

Dosazením pravděpodobností (1.68) do rovnice (1.69) získáme doby života τ_1 a τ_2 volných a zachycených pozitronů a také jim příslušející intenzity I_1 a I_2 :

$$\begin{aligned}\tau_1 &= \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_B + K_D}, \\ \tau_2 &= \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_D}, \\ I_1 &= 1 - I_2, \\ I_2 &= \frac{K_D}{\lambda_1 - \lambda_D}.\end{aligned}\tag{1.70}$$

Doba života volných pozitronů τ_1 se se zvyšující se koncentrací defektů v materiálu snižuje. Doba života τ_2 zachycených pozitronů se zvyšující se koncentrací defektů zůstává konstantní, avšak narůstá její intenzita I_2 . Dojde-li k situaci, kdy je záchytová rychlost K_D mnohem vyšší než rychlost anihilace volného pozitronu, pak dochází k tzv. saturovanému záchytu pozitronů. Složka τ_1 a jí příslušející intenzita I_1 je v tomto případě prakticky nulová a nelze dále určit koncentraci defektů v materiálu.

Záchytová rychlost K_D je dána vztahem:

$$K_D = v_D c_D, \quad (1.71)$$

kde v_D je specifická záchytová rychlost pro konkrétní typ defektu a c_D je koncentrace tohoto defektu. Záchytovou rychlost lze také vyjádřit jako:

$$K_D = I_2 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (1.72)$$

Zda byly naplněny předpoklady konvenčního záchytového modelu ukazuje veličina τ_f :

$$\tau_f = \left\{ \sum_i \frac{I_i}{\tau_i} \right\}^{-1}. \quad (1.73)$$

Jestliže $\tau_f = \tau_B$, pak byly předpoklady modelu splněny a můžeme s ním dále pracovat. Koncentrace i -tého druhu defektu může být vypočtena z rovnice [60]:

$$c_i = \frac{I_i}{v_i} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_i} \right). \quad (1.74)$$

Reálné naměřené spektrum doby života $S(t)$ je dáno konvolucí $S_{id}(t)$ a rozlišovací funkce spektrometru $R(t)$:

$$S(t) = S_{id}(t) * R(t) + B, \quad (1.75)$$

kde B je pozadí (příspěvek náhodných koincidencí). Při zpracování naměřených dat je tedy třeba nejprve provést dekonvoluci výrazu (1.75), kterou dostaneme S_{id} (součet všech exponenciálních složek) a R . Počet složek, ze kterých je složeno spektrum S_{id} je většinou neznámý.

1.7.4 Koincidenční měření Dopplerova rozšíření anihilačního píku (CDB)

V případě nulové hybnosti pozitronu a elektronu by po jejich anihilaci byla obě kvanta záření gama (fotony) přísně antikolineární a měla by stejnou energii i hybnost. Jestliže ale mají částice před anihilací hybnost nenulovou, pak dojde k odchýlení od antikolinearity a také k Dopplerovu posuvu energií anihilačních fotonů, tedy k rozšíření anihilačního píku.

Termalizovaný pozitron má při měření (za pokojové teploty) nižší hybnost než elektrony nacházející se ve vzorku. Výchozí hybnost obou částic je tedy nenulová a u fotonů (produktů anihilace) dochází k Dopplerovu posuvu energie ΔE a frekvence $\Delta \nu$:

$$\Delta E = 2\pi\hbar\Delta\nu. \quad (1.76)$$

Celková energie obou fotonů je dána součtem jejich energií E_1 a E_2 :

$$E_1 + E_2 = \sqrt{m_0^2c^4 + p_+^2c^2} + \sqrt{m_0^2c^4 + p_-^2c^2} - E_B, \quad (1.77)$$

kde mc^2 je klidová energie elektronu, p_+ a p_- je hybnost pozitronu a elektronu a E_B je vazebná energie elektronu. Pokud je p_+c a p_-c výrazně menší než m_0c^2 , pak můžeme energii fotonů vyjádřit jako:

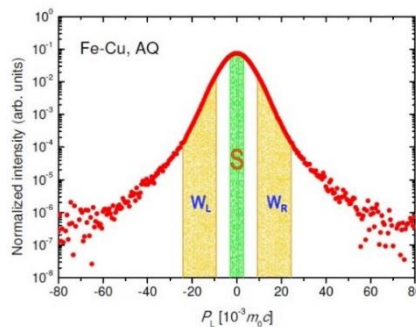
$$\begin{aligned} E_1 &= mc^2 - \frac{E_B}{2} + \Delta E \\ E_2 &= mc^2 - \frac{E_B}{2} - \Delta E, \end{aligned} \quad (1.78)$$

a Dopplerův posun energie pak je:

$$\Delta E = \frac{p_L c}{2}, \quad (1.79)$$

kde p_L je složka hybnosti elektronu, která je podélná se směrem emise fotonu.

Koincidenční měření Dopplerova rozšíření anihilačního píku (CDB) je využíváno pro určení chemického okolí místa, kde došlo k anihilaci pozitronu. Změřením energií obou fotonů vzniklých při anihilaci můžeme určit Dopplerův posun energie (rozšíření píku) ΔE . Za využití vztahu (1.79) tak můžeme určit hybnost elektronů, které se nacházejí v blízkosti místa, ve kterém došlo k anihilaci. Díky tomu, že každý prvek má specifickou elektronovou strukturu můžeme pomocí CDB určit chemické okolí místa anihilace. Každý prvek se ve spektru projeví charakteristickým píkem. Středová část píku (charakterizovaná plochou S) nese informace týkající se valenčních a vodivostních elektronů s nízkou hybností. Krajní části (charakterizované plochou W) poskytují informace o elektronech s vysokou hybností, viz obr. 12. Se zvyšujícím se počtem pozitronů zachycených v defektu se zmenšuje plocha W, a naopak zvětšuje plocha S.



Obrázek 12 Dopplerovo koincidenční rozšíření anihilačního píku. Středová část píku je charakterizována plochou S, krajní části jsou charakterizované plochou W. Převzato z [61].

1.8 Metody pro určení struktury a složení materiálů

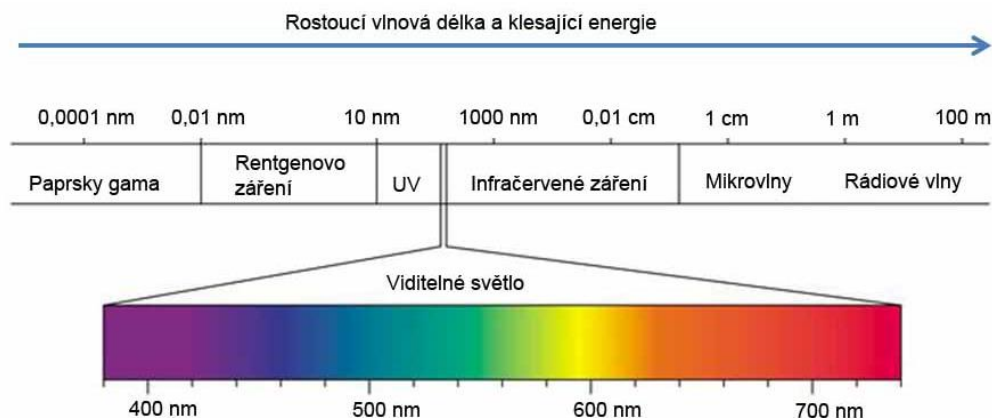
V této kapitole budou popsány principy metod, které byly použity k charakterizaci struktury a chemického složení připravených materiálů. Konkrétně zde bude popsána prášková rentgenová difrakce, rentgenová difrakce s vysokým rozlišením, emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem a difrakce zpětně odražených elektronů.

1.8.1 Prášková rentgenová difrakce (PXRD)

Spektrum elektromagnetického záření můžeme rozdělit do několika oblastí podle jeho vlnové délky (viz obr. 13). Rentgenové záření se pohybuje v oblasti vlnových délek ~ 10 nm – 0,1 nm. Vztah mezi vlnovou délkou záření a energií, kterou přenáší, vyjadřuje rovnice:

$$E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (1.80)$$

Každé vlnění má korpuskulární (částicový) a vlnový charakter. Rentgenodifrakční analýza využívá vlnového charakteru záření, konkrétně jeho difrakce na periodické krystalové mřížce studovaného materiálu. K difrakci dochází v případě, že je vlnová délka dopadajícího záření srovnatelná, nebo kratší než mřížková konstanta studovaného materiálu. Z difraktovaného záření potom můžeme vyčíst informace o materiálu [62].

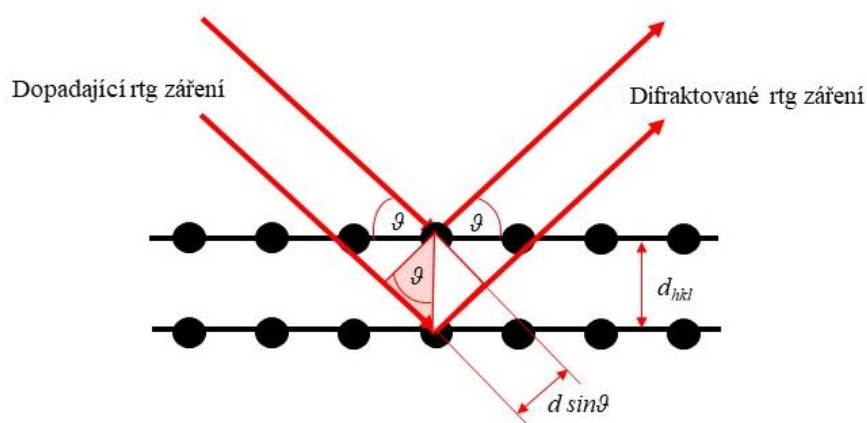


Obrázek 13 Spektrum elektromagnetického záření. Převzato z [63].

K difrakci záření na krystalu dojde v tom případě, že u odražených vln dochází ke konstruktivní interferenci. Tuto podmínku popsal Bragg, viz obr. 14:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (1.81)$$

kde d je vzdálenost atomových rovin hkl, θ je úhel, pod kterým dopadá záření na krystal, n vyjadřuje řád difrakce v celočíselných násobcích a λ je vlnová délka použitého (rentgenového) záření. Z rovnice (1.81) vyplývá, že dráhový rozdíl paprsků, které dopadají na krystalický materiál pod úhlem ϑ musí být roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření λ . Ke studiu krystalů můžeme použít pouze záření o takové vlnové délce, pro kterou platí $\lambda \leq 2d$.



Obrázek 14 Schéma Braggovy rovnice.

Vzorky pro práškovou rentgenovou difrakci obsahují velké množství náhodně orientovaných krystalů. Právě díky jejich vysokému počtu ve vzorku jsou vždy nějaké krystaly orientovány právě tak, že dojde k naplnění Braggovy podmínky. Hlavním využitím práškové rentgenostrukturní analýzy je zjišťování přítomnosti cizích fází v materiálu a určení mřížkových parametrů.

V praxi se jako zdroj rentgenového záření používají rentgenové lampy (rentgenky). Ze žhavené katody dochází k emisi elektronů, které jsou urychleny a dopadají na anodu. Při dopadu na anodu se energie elektronů přeměňuje na teplo a pouze zlomek na rentgenové záření, které má dvě složky – brzdné a charakteristické záření. V rentgenové difrakci se využívá charakteristické záření. Pro práškovou rentgenovou difrakci se používají nejčastěji goniometry s geometrií Bragg-Brentano.

1.8.2 Rentgenová strukturní analýza s vysokým rozlišením (HRXRD)

Stejně jako PXRD je i tato metoda založena na rentgenovém záření a jeho difrakci na krystalu. Využívá vysoce kolimované a monochromatické paprsky rtg záření a přesnou geometrii, která umožňuje zjišťovat již malé odchylky od ideální krystalové struktury.

1.8.3 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Optická/atomová spektroskopie se řadí mezi analytické metody, které umožňují stanovit prvky obsažené v analyzovaném vzorku. S její pomocí můžeme rozlišit více než 70 prvků. Využívá se především pro kapalně vzorky a roztoky. Zkoumaný roztok je ve zmlžovací zařízení převeden na aerosol. Ten je dále nosným plynem unášen do indukčně vázaného plazmového zdroje. Jako nosný plyn je nejčastěji používán argon. V plazmovém výboji dojde k vysušení aerosolu, jeho odpaření a zprerhání chemických vazeb mezi prvky. Sloučeniny tak jsou rozděleny na jednotlivé atomy. Ty jsou dále excitovány na vyšší energetické hladiny. Při deexcitaci valenčních elektronů dochází k uvolnění rozdílu energie ve formě fotonu. Získané emisní spektrum má čárový charakter. Vlnová délka čar (jejich poloha ve spektru) je pro každý prvek charakteristická a slouží k jeho určení. Intenzita čar pak udává koncentraci prvku ve vzorku. Výhodou této metody je použitelnost pro celou řadu prvků a jejich rychlé a simultánní určení.

1.8.4 Difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD)

Difrakce zpětně odražených elektronů (*electron back scattered diffraction*, EBSD) je vázána na použití skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Ten na rozdíl od světelné mikroskopie, která využívá proud fotonů, využívá ke zkoumání vzorku proud vysoce fokusovaných elektronů. K jejich fokusaci jsou využívány elektrostatické a elektromagnetické čočky. Proud elektronů nám umožňuje zkoumat povrch vzorku, jeho vnitřní strukturu i určit prvkové složení. Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu se pohybuje v řádu jednotek až desetin nanometrů.

Dvěma hlavními technikami elektronové mikroskopie jsou:

- skenovací elektronová mikroskopie (SEM) – analyzuje odražené a sekundární elektrony, zpravidla nižší rozlišovací schopnost, jednodušší příprava vzorků
- transmisní elektronová mikroskopie (TEM) – analyzuje elektrony prošlé vzorkem, vzorek s maximální tloušťkou 100 nm

SEM doplněný o detektor zpětně odražených elektronů umožňuje určení krystalové struktury a orientaci krystalů pomocí EBSD. K dosažení co nejvyšší intenzity je zkoumaný vzorek v komoře nakloněn cca o 70°, čímž se zvýší získaný počet elektronů. Metoda EBSD je schopna poskytnout informace především o typu krystalové mříže v konkrétním místě vzorku a její změny, jako je odlišná krystalová orientace.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité materiály

Jak polykrystalické, tak monokrystalické vzorky byly připraveny v horizontální odporové peci v křemenných ampulích. Ty byly několik dní před použitím zality zředěnou HNO_3 (~1:3). Těsně před navažováním byly několikrát vypláchnuty destilovanou vodou a vyžihány, čímž byla odstraněna zbytková vlhkost.

Do takto připravených ampulí byly naváženy prvky Se a Sn (čistoty 5 N) a dopanty v požadované stechiometrii. Přesnost navážek činila 0,0002 g. Navážka pro přípravu polykrystalů činila 5 g a pro přípravu monokrystalů 15 g.

V případě dopování As byla pro řady $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ a $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ jako dopant použita sloučenina SnAs. Tato sloučenina byla připravena zahříváním stechiometrické směsi Sn a As (tříkrát sublimovaný) na 933 K s výdrží 14 dní a následným zakalením na vzduchu.

Po navážení materiálu o požadované stechiometrii do křemenných ampulí byly tyto evakuovány ($p < 2 \times 10^{-3}$ Pa) a zataveny.

2.2 Příprava polykrystalických vzorků

Zatavené ampule s naváženým materiálem byly zahřívány rychlostí 1,7 K/min na teplotu 1223 K s výdrží 6 h. Následně byla pec vypnuta a ampule volně zchladly na pokojovou teplotu.

V dalším kroku byly ampule otevřeny a materiál byl pomlet ve vibračním mlýnku pod hexanem po dobu 1 min. Část získaného prášku byla odebrána pro práškovou rentgenovou difrakci. Vzorky pro měření byly vylisovány ze zbylého prášku za zvýšené teploty 713 K a tlaku 70 MPa s výdrží 1 h (metoda *hot-pressing*). Z materiálu byly vylisovány diskové ($12 \times 2 \text{ mm}^2$) a kvádrové ($10 \times 3,5 \times 10 \text{ mm}^3$) vzorky. Hustota všech vzorků činila ≥ 95 % teoretické hustoty.

V polykrystalické formě byly připraveny dvě řady vzorků:

- a) $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0-0,08$),
- b) $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ ($x = 0-0,1$)

2.3 Příprava monokrystalických vzorků

V monokrystalické podobě byly připraveny tyto řady vzorků:

- A) stechiometrický SnSe temperovaný a zakalený za různých teplot od 1073 K do 473 K (sledování vlivu teploty na koncentraci přirozených defektů),

B) SnSe dopovaný As: $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0-0,1$) a $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ ($x = 0-0,1$) (sledování interakce ambivalentního dopantu s hostitelskou strukturou),

C) nestechiometrické vzorky $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$ ($y = 0,99-1,01$) (posouzení vlivu nominální nestechiometrie na vlastnosti SnSe).

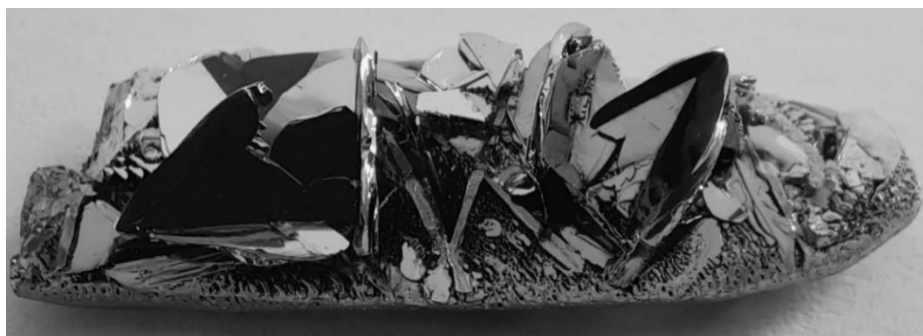
Všechny zkoumané monokrystaly byly připraveny výhradně metodou řízeného chladnutí taveniny (*free melt crystallization*, FMC).

Monokrystaly byly připraveny následujícími způsoby:

ad A) ampule se stechiometrickým SnSe byly najednou vloženy do pece a zahřívány (1,7 K/min) na teplotu 1223 K s výdrží 6 h. Následovalo pomalé chlazení (0,1 K/min) na teplotu 1073 K s výdrží 168 h. Poté byla jedna ampule zakalena na vzduchu. Zbylé ampule byly opět pomalu ochlazovány (0,1 K/min) na teplotu 973 K s výdrží 168 h. Poté byla opět jedna ampule zakalena na vzduchu. Tento proces se stále opakoval. Nakonec byly takto připraveny vzorky temperované a zakalené při teplotách 1073 K, 973 K, 873 K, 793 K, 773 K, 673 K, 623 K, 603 K, 573 K a 473 K. Předpokládáme, že takto připravené vzorky jsou ve stavu blízkém rovnováze pro dané teploty temperace,

ad B) + C) dopované krystaly z řad $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ a $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ stejně jako referenční vzorek SnSe (značený jako 293 K) a nestechiometrické vzorky $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$ byly připraveny zahříváním (1,7 K/min) požadovaných směsí na teplotu 1223 K s výdrží 6 h. 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.

Metodou FMC byly získány srostlice krystalů (viz obr. 15), z nichž byly vyřezány monokrystalické vzorky pro měření a charakterizaci vlastností daných materiálů. Vyřezané vzorky měly rozměry cca $10 \times 3 \times 0,1 \text{ mm}^3$.



Obrázek 15 Srostlice krystalů SnSe.

2.4 Metody strukturní a kompoziční analýzy

2.4.1 Prášková rentgenová difrakce (PXRD)

Za účelem detekování případných cizích fází obsažených v připravených materiálech a také pro stanovení mřížkových parametrů byly vzorky charakterizovány práškovou rentgenovou difrakcí (PXRD) s následnou Rietveldovou analýzou získaných difraktogramů.

Záznam difraktogramů polykrystalických vzorků probíhal na prášku, který byl připraven pomletím získaného materiálu, viz kapitola 2.2. Pro analýzu monokrystalů byly vybrány vnitřní části ingotů (tedy bez případně znečištěného povrchu) a následně byly v achátové misce rozdrceny na prášek. Získané prášky byly charakterizovány difraktometrem D8 Advance (Bruker, AXS, Německo), který je vybaven goniometrem typu Bragg-Brentano Θ - Θ (s poloměrem 217,5 mm), Ni-beta filtrem a LynxEye detektorem. Měření byla prováděna za teploty místnosti. Velikost jednoho kroku byla $0,01^\circ$ a při každém kroku bylo načítáno po dobu 1 s. Měření probíhala v rozmezí od 10° do 90° (2Θ). Výsledky byly zpracovány Le Bailovou metodou v programu FullProf.

2.4.2 Rentgenová difrakce s vysokým rozlišením (HRXRD)

Pro detailní analýzu vrstevnaté struktury arsenem dopovaných monokrystalů byla použita rentgenostrukturní difrakce s vysokým rozlišením (HRXRD). K této analýze byl použit difraktometr RIGAKU Smartlab, který je vybaven rotační Cu anodou (45 kV, 200 mA) a 2×200 Ge monochromátorem.

2.4.3 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Pro stanovení koncentrace arsenu v monokrystalech musely být krystalické vzorky převedeny do roztoku. Za tímto účelem byly opět vnitřní části ingotů potřeny v achátové misce. Potřebné množství prášku bylo napočítáno na nominální koncentraci 10 mg As/l a převedeno do 50 ml odměrné baňky. Poté bylo přidáno 15 ml koncentrované HNO_3 a 5 ml koncentrované HCl. Po rozpuštění vzorků byly baňky doplněny po rysku destilovanou vodou.

Analýza probíhala na spektrometru INTEGRA 6000 (GBC, Dandenong, Austrálie), vybaveném koncentrickým zmlžovacím zařízením a skleněnou cyklonickou sprejovou komorou (obě Glass Expansion, Austrálie). Ke stanovení obsahu arsenu byla použita analytická čára 193,696 nm. Kalibrace přístroje byla provedena na sérii vzorků o koncentraci 10; 5; 1; 0,5 a 0,1 mg As/L. Tyto standardy byly připraveny za použití komerčně dostupného

zásobního roztoku s koncentrací 1 g/dm^3 (SCP, Baie D'Urfé, Kanada). Detekční limit přístroje byl $0,5 \text{ mg/l}$. Opakovatelnost měření zpravidla činí 1-2 %.

2.4.4 Orientace vzorků

Vzhledem ke 2D struktuře SnSe je snadné nalézt směr krystalografické osy a monokrystalického vzorku (kolmo na štěpné plochy). Orientace zbývajících orthorombických os b a c byla provedena pomocí difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD) na elektronovém mikroanalyzátoru JXA-733 (JEOL, Japonsko). Tento přístroj je vybaven energiově-disperzním rentgenovým EBSD detektorem. Získaná data byla analyzována softwarem TSL OIM.

2.5 Transportní měření

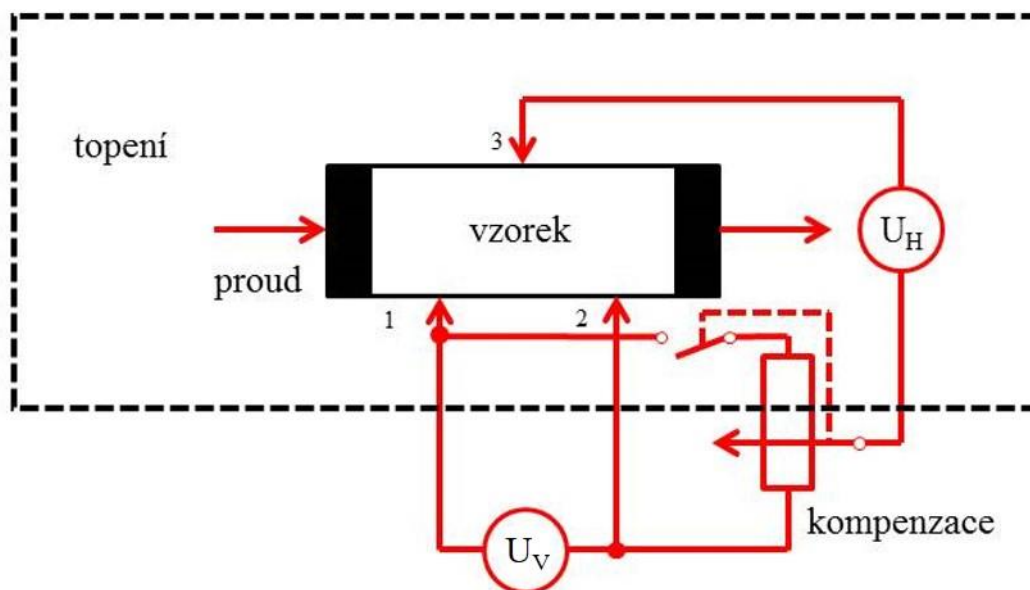
Elektrická vodivost polykrystalických vzorků byla měřena zároveň se Seebeckovým koeficientem na diskových vzorcích v teplotním rozsahu od 300 K do 725 K na přístroji LSR-3 (Linseis) v heliové atmosféře. K určení elektrické vodivosti byla použita čtyřbodová metoda. K měření Seebeckova koeficientu byla použita statická DC metoda. Teplotní gradient mezi dvěma body byl měřen dvěma termočlánky typu K přitlačenými na vzorek. Rozdíl potenciálů ΔU odpovídající teplotnímu gradientu ΔT byl měřen pomocí stejných větví obou připojených termočlánků. Absolutní Seebeckův koeficient byl určen ze směrnice $\Delta U/\Delta T$.

Na monokrystalických vzorcích byl měřen Seebeckův koeficient $\alpha (\Delta T||b)$, Hallův koeficient $R_H (i||b, B||a)$ a elektrická vodivost $\sigma (i||b)$. Všechna měření byla prováděna v teplotním intervalu od 80 K do 470 K.

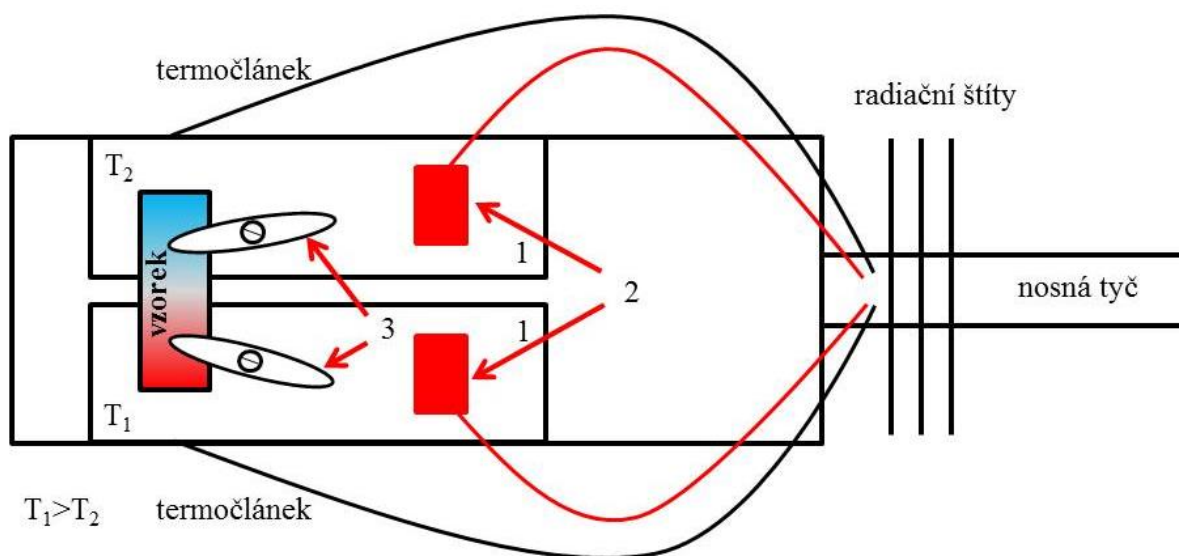
Proudové kontakty pro měření Hallova koeficientu a elektrické vodivosti byly ke vzorku připevněny za pomoci grafitové vodivé pasty Aquadag. Vzhledem k vysokému odporu vzorků nebylo možné kontakty pro měření úbytku napětí (Pt drátky, průměr $50 \mu\text{m}$) realizovat termokompresí. Proto byly ke vzorkům připevněny taktéž pastou Aquadag.

Měření Hallova koeficientu a elektrické vodivosti probíhalo současně (viz obr. 16), a to za pomoci nanovoltmetru s fázovým závěsem („lock-in“) při frekvenci proudu 29 Hz. Pro měření Hallova koeficientu bylo použito statické magnetické pole o indukci 0,6 T.

Měření Seebeckova koeficientu bylo realizováno v evakuované sondě podélnou metodou v kvazi-ustáleném stavu (viz obr. 17). Teplotní gradient se pohyboval v rozmezí 3 až 3,5 K. Tyto gradienty byly stanoveny termočlánky měď-konstantan.



Obrázek 16 Sonda pro současné měření elektrické vodivosti a Hallova koeficientu monokrystalických vzorků. U_H je měřené Hallovo napětí a U_V je měřený rozdíl napětí mezi kontakty 1 a 2.



Obrázek 17 Sonda pro měření Seebeckova koeficientu monokrystalických vzorků: 1. měděné bloky s povrchovou vrstvou rhodia, 2. odporový ohřev, 3. přítlačná pérka.

2.6 Tepelná vodivost

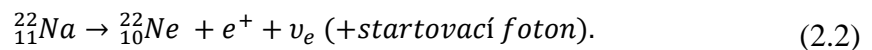
Tepelná difuzivita k a tepelná kapacita c_p polykrystalických vzorků byly měřeny v teplotním rozsahu 300-725 K na přístroji LFA 457 (NETZSCH-Gerätebau, Selb, Německo). Ze získaných hodnot byla následně vypočtena tepelná vodivost za použití vzorce:

$$\kappa = k \times c_p \times \rho, \quad (2.1)$$

kde ρ je experimentální hustota materiálu. Předpokládáme, že experimentální hodnoty c_p by se v závislosti na složení neměly lišit. Rozptyl hodnot tak reprezentuje především statistické a systematické chyby. Proto byla pro výpočty tepelné vodivosti (rovnice 2.1) použita průměrná hodnota $c_p = f(T)$, která byla určena na základě měření všech vzorků v obou sériích. Standardem pro výpočet c_p byl INCONEL.

2.7 Pozitronová anihilační spektroskopie

Jako zdroj pozitronů byl použit radioaktivní izotop $^{22}_{11}\text{Na}$, jehož poločas rozpadu je 2,6 roku s aktivitou ≈ 1 MBq. Střední kinetická energie vznikajících pozitronů je ~ 270 keV a $E_{max} \sim 0,54$ MeV [54]. Zářič byl připraven nanesením roztoku $^{22}\text{NaCl}$ na Mylarovu fólii o tloušťce 2 μm . Po odpaření byl překryt druhou fólií. Na každou stranu takto připraveného zářiče byl umístěn monokrystalický vzorek. Izotop $^{22}_{11}\text{Na}$ se rozpadá β^+ rozpadem za vzniku pozitronu a neutrina:



Po emisi pozitronu došlo během několika pikosekund k vyzáření startovacího fotonu o energii 1274 keV.

Všechna měření byla prováděna za teploty místnosti. Měření dob života pozitronů bylo prováděno na digitálním spektrometru, který je popsán v [64]. Časové rozlišení spektrometru činí 145 ps (pološířka rozlišovací funkce pro zářič ^{22}Na). Jeho součástí jsou scintilační detektory z krystalů BaF_2 a fotonásobiče Photonis XP2020/Q. Signály z detektorů byly dále zpracovány rychlou elektronikou (diferenciální diskriminátory konstantní frakce FAST-COM 7029A, převodník čas-amplituda ORTEC 567, A-D převodník CANBERRA 8877). LT spektra, která vždy obsahovala nejméně 10^7 pozitronových anihilačních událostí, byla rozložena na základě maximální pravděpodobnosti (*maximum likelihood code*) [65].

Výsledky rozšíření anihilačních energií v důsledku Dopplerova jevu byly získány za použití spektrometru popsaného v [66]. Tento spektrometr je vybaven dvěma Ge detektory vysoké čistoty a je charakterizován energiovým rozlišením 0,9 keV při anihilační čáře 511 keV. Poměr (odstup) signál-šum je 10^5 . Výsledky CDB měření jsou prezentovány jako křivky v poměru ku standardu, kterým je hliník vysoké čistoty 99,9999 %.

2.8 Výsledky a diskuse

Výsledky a jejich diskuse budou rozděleny do jednotlivých kapitol dle systémů, kterým se tato práce věnuje. Prvním probíraným systémem je nedopovaný SnSe v monokrystalické formě, který byl temperován a zakalen při různých teplotách. Poté následují kapitoly věnované vyšetření vlivu As jako ambivalentního dopantu na vlastnosti nejprve polykrystalického a poté monokrystalického SnSe.

2.8.1 Nedopovaný monokrystalický SnSe temperovaný a zakalený při různých teplotách

Jak bylo naznačeno již v úvodu, tato série byla připravena primárně za účelem vyšetření teplotní závislosti koncentrace vakancí přítomných v SnSe. Celkem bylo připraveno 10 vzorků temperovaných a zakalených v rozmezí teplot od 1073 K do 473 K. Teploty temperace a zakalení jsou dále v textu využity pro označení jednotlivých vzorků (*annealing temperature*, AT). Jako referenční vzorek pro tuto sérii byl použit vzorek chlazený rychlostí 0,1 K/min z 1223 K až na pokojovou teplotu. Tento vzorek je označován jako 293 K. Výsledky této studie byly publikovány v práci [22].

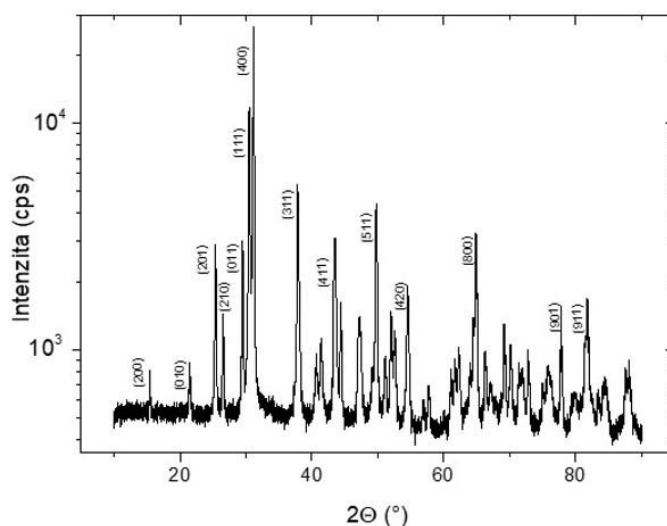
2.8.1.1 Prášková rentgenová difrakce (PXRD)

Typický difraktogram pro sloučeninu SnSe je uveden na obr. 18. Žádný ze vzorků v této sérii nevykazoval přítomnost cizí fáze. Vývoj objemu elementární buňky v závislosti na teplotě temperace ukazuje zajímavý průběh, viz obr. 19. Tento teplotní průběh kopírují také všechny tři mřížkové parametry a , b a c . Teplotní závislost mřížkových parametrů a objemu elementární buňky odráží koncentraci nativních defektů (vakancí) v SnSe a velmi dobře koresponduje s výsledky pozitronové anihilační spektroskopie a transportních měření na monokrystalech, které budou diskutovány dále v textu.

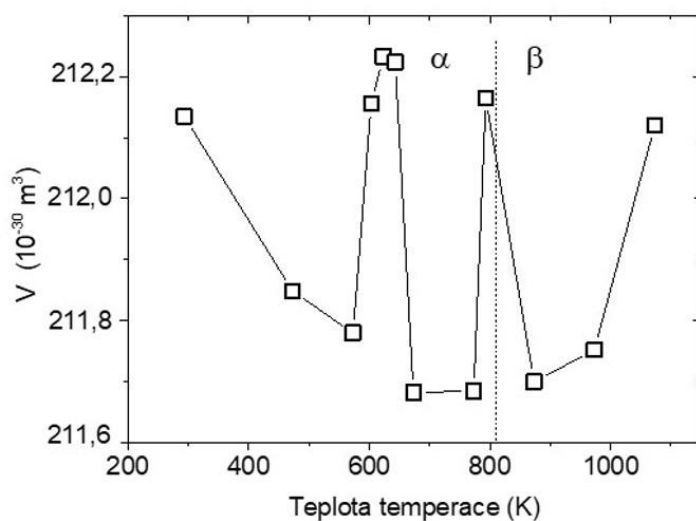
Ohledně vlivu vakancí na mřížku obecně nepanuje jednoznačný názor. Se vzrůstajícím počtem vakancí se připouští jak její kontrakce, tak expanze. Z obr. 19 je zřejmé, že objem elementární buňky dosahuje lokálního minima u vzorku, který byl temperován a zakalen při teplotě 573 K. Tento vzorek má současně dle výsledků pozitronové anihilační spektroskopie nejnižší koncentraci cínových (a zřejmě veškerých) vakancí (viz obr. 24). Na základě našich výsledků se tedy přikláníme k možnosti, kdy vysoký počet cínových vakancí ve vzorku má za následek expanzi mřížky.

Stejný vliv na mřížku mají i selenové vakance a klastry $V_{Sn} + nV_{Se}$. To vyplývá ze současného nárůstu objemu elementární buňky (viz obr. 19) a nárůstu koncentrace selenových vakancí a klastrů (viz obr. 24) okolo teploty 600 K. Při teplotě 673 K však nacházíme absolutní minimum objemu elementární buňky, přestože dle výsledků PAS má tento vzorek velmi vysokou koncentraci vakancí (viz obr. 24). Tento pokles je pravděpodobně způsoben již příliš vysokou koncentrací vakancí a zejména klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$, které mají oproti monovakancím velký objem. Výsledkem je nejspíše kolaps mřížky.

Nárůst objemu elementární buňky okolo teploty 793 K není zcela jasný. Jelikož se tento vzorek pohybuje na hranici fázového přechodu, jedním z vysvětlení je fázový přechod, který nastal při nižší teplotě, než uvádí literatura ($T = 810$ K). Tento závěr podporuje i práce [67].



Obrázek 18 Typický difraktogram pro sloučeninu SnSe neobsahující žádné cizí fáze.



Obrázek 19 Vývoj objemu elementární buňky v závislosti na teplotě vzorků. Tento teplotní průběh kopírují také mřížkové parametry a , b a c . Prerušovaná čára značí přechod $\alpha \rightarrow \beta$ při ≈ 810 K.

2.8.1.2 Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS)

Tabulka 2 shrnuje teoretické doby života (*lifetime*, LT) pozitronů zachycených v různých defektech získané pomocí *ab initio* výpočtů [68]. Z tabulky vyplývá, že doba života pozitronu v objemu materiálu, tedy volného pozitronu, který je delokalizovaný v perfektní bezdefektní mřížce fáze *Pnma* (objem) činí $\tau_B = 217$ ps.

Jak cínové, tak selenové vakance představují pro pozitron záchyťová místa (potenciálové jámy), která jsou charakterizována vazebnou energií 1,5 a 1,29 eV. Cínová vakance má větší objem než vakance selenová. To se také odráží na odlišné době života pozitronů, které jsou v nich zachyceny, viz tabulka 2. Zatímco doba života pozitronu zachyceného v cínové vakanci činí 308 ps, tak doba života pozitronu zachyceného v selenové vakanci je zhruba o 10 % kratší a činí 279 ps.

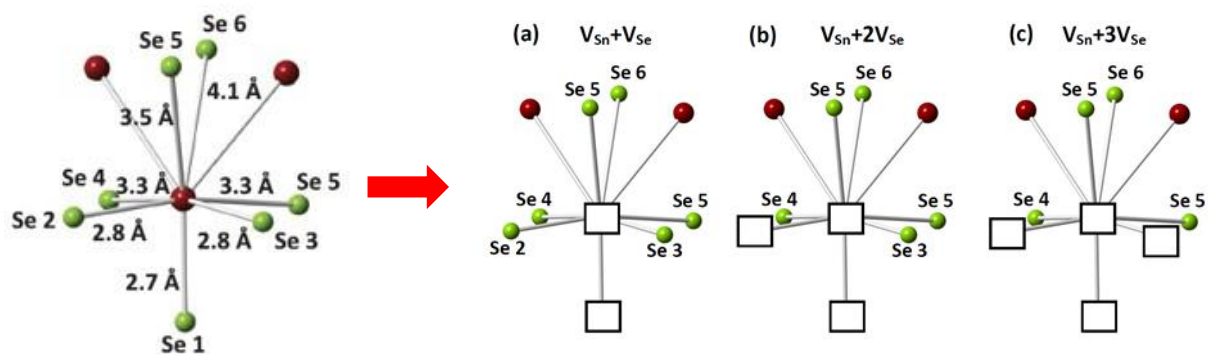
Z obr. 20 je patrné, že atom cínu je ve struktuře SnSe obklopen třemi atomy selenu ve velmi podobné vzdálenosti 2,7; 2,8 a 2,8 Å. Tyto atomy jsou na obr. 20 označeny jako Se1, Se2 a Se3. Další tři selenové atomy se nachází v podstatně větší vzdálenosti od cínového atomu a jsou značeny jako Se4, Se5 a Se6. Selenová vakance byla v našem modelu vytvořena odebráním atomu Se1, tedy odebráním nejbližšího souseda atomu cínu ve vzdálenosti 2,7 Å. Rozdíl v době života pozitronů zachycených ve vakancích, vzniklých odebráním atomů Se1 a Se2, tedy selenových atomů jejichž vzdálenost od atomu cínu se liší o 0,1 Å, činí 0,5 ps a můžeme jej zanedbat.

Tabulka 2 Doba života pozitronu v objemu monokrystalického materiálu SnSe a pozitronu zachyceného v různých bodových defektech získaná z *ab initio* výpočtů.

Stav pozitronu (místo zachycení)	τ (ps)
Bezdefektní monokrystalický materiál (objem)	217
V_{Sn}	308
V_{Se}	279
$V_{Sn} + V_{Se}$	358
$V_{Sn} + 2 V_{Se}$	396
$V_{Sn} + 3 V_{Se}$	431

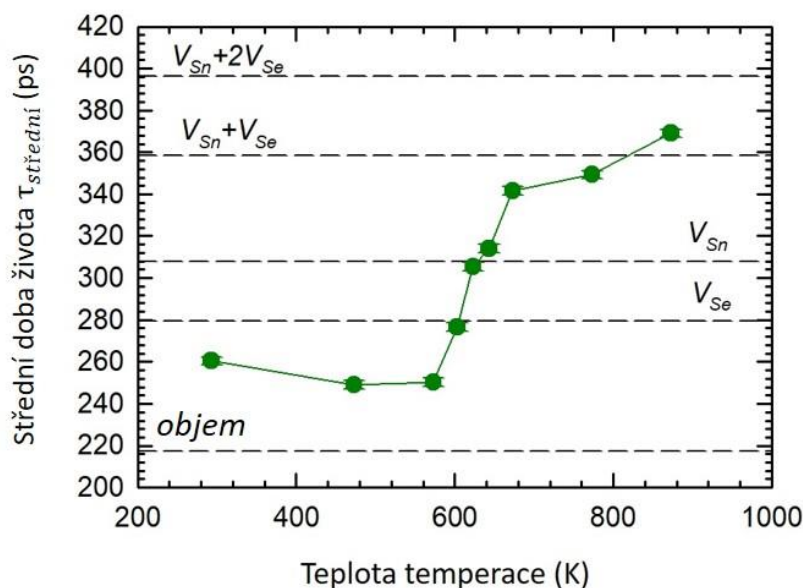
Spolu s monovakancemi byly jako potenciálové jámy pro záchyt pozitronu uvažovány také komplexy vakancí sestávající z cínové vakance spojené s jednou či více vakancemi selenovými. Jejich přítomnost lze předpokládat především při zvýšených teplotách. Vznik těchto klastrů znázorňuje obr. 20. Dvojvakance $V_{Sn} + V_{Se}$ vznikla odstraněním atomů Sn

a Se1 ve vzdálenosti 2,7 Å (obr. 20(a)). Klastř $V_{Sn} + 2V_{Se}$ vznikl odstraněním atomů Sn, Se1 a Se2 ve vzdálenosti 2,7 a 2,8 Å (obr. 20(b)). Poslední klastř $V_{Sn} + 3V_{Se}$ vznikl odstraněním atomů Sn, Se1, Se2 a Se3 ve vzdálenosti 2,7; 2,8 a 2,8 Å (obr. 20(c)). Vypočtené doby života pro pozitrony zachycené v jednotlivých klastrech jsou uvedeny v tabulce 2. Je zřejmé, že spolu se zvětšováním objemu vakancí roste také doba života pozitronů v nich zachycených.



Obrázek 20 Struktura SnSe a tvorba klastřů vakancí (a) $V_{Sn} + V_{Se}$, (b) $V_{Sn} + 2V_{Se}$, (c) $V_{Sn} + 3V_{Se}$. Atomy cínu jsou značeny červeně, atomy selenu zeleně.

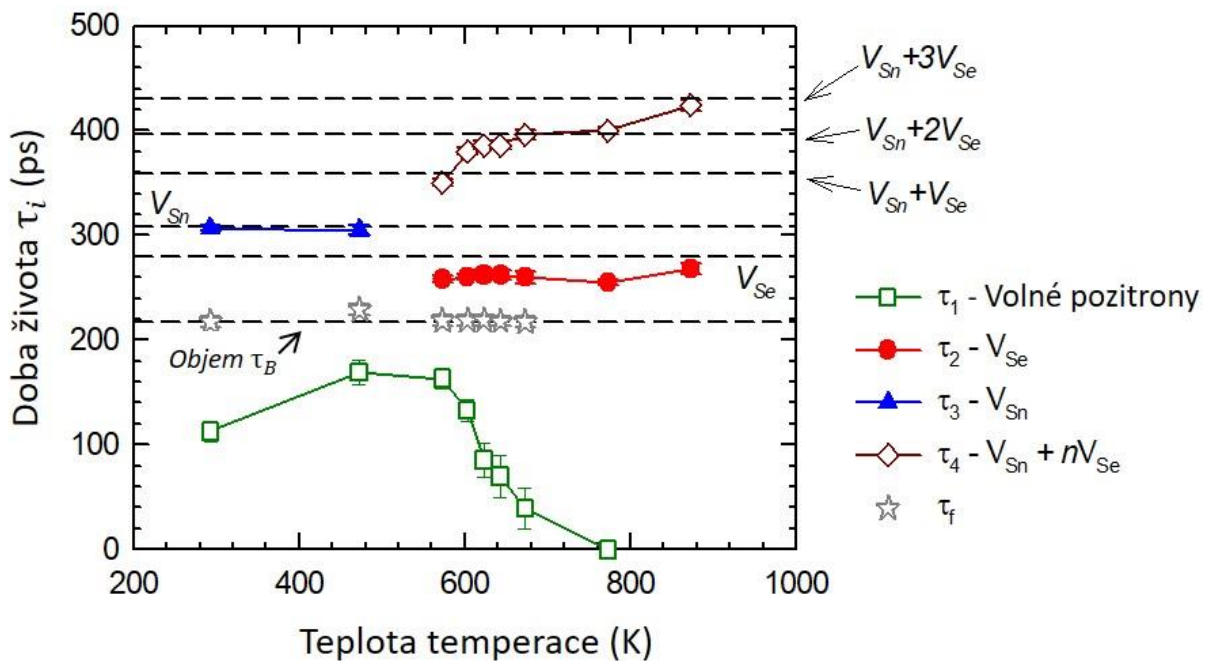
Vývoj střední doby života pozitronů $\tau_{střední}$ v závislosti na teplotě temperace vzorků shrnuje obr. 21. Průběh tohoto parametru nám poskytuje představu o teplotním vývoji typu a koncentrace defektů (vakancí) v monokrystalech SnSe.



Obrázek 21 Průběh střední doby života pozitronů $\tau_{střední}$ v monokrystalech SnSe v závislosti na jejich teplotě temperace. Přerušovanou čarou jsou označeny vypočtené doby života pro záchyt v konkrétních defektech.

Je zřejmé, že v rozmezí teplot od 300 K do 600 K jsou hodnoty $\tau_{střední}$ vyšší, než je teoretická hodnota pro pozitron zachycený v bezdefektním materiálu. Zároveň jsou však hodnoty $\tau_{střední}$ nižší, než ty stanovené pro záchyt pozitronu v cínových a selenových monovakancích. To znamená, že určitá část pozitronů je zachycena a anihiluje ve vakancích, zatímco zbytek pozitronů anihiluje bez zachycení v defektech (v objemu). Při teplotách nad 300 K nejprve $\tau_{střední}$ mírně klesá a nejnižší hodnoty dosahuje při teplotě ~ 500 K. To znamená, že při ~ 500 K dosahuje svého minima i koncentrace vakancí v SnSe. Při teplotách nad 600 K se průběh $\tau_{střední}$ výrazně mění. Dochází k jejímu prudkému nárůstu i nad hodnoty pro záchyt v jednotlivých monovakancích. To znamená, že se jednak v materiálu zvyšuje koncentrace defektů s volným objemem a jednak se začínají vytvářet vakance s větším objemem, než mají monovakance. Vznikají tak klastry vakancí popsané na obr. 20(a)-20(c).

Rozložením LT spektra na jednotlivé složky dostaneme detailnější informace o defektech přítomných v materiálu. Obr. 22 ukazuje vývoj doby života τ_i pozitronů zachycených v různých defektech v závislosti na teplotě, které byly nalezeny v LT spektru.

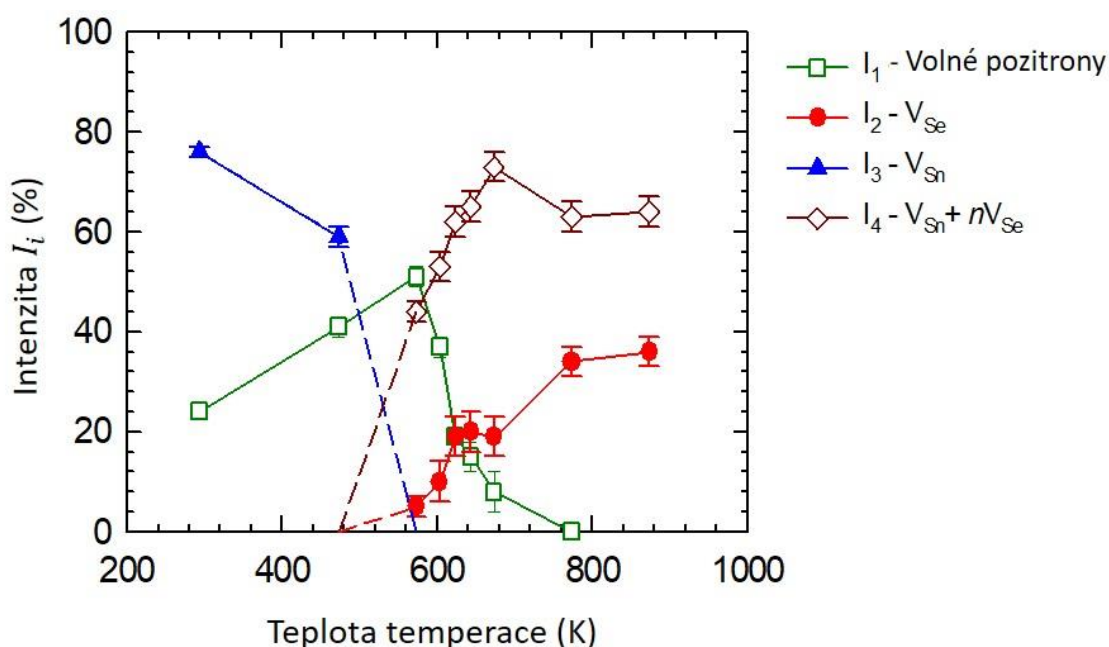


Obrázek 22 Závislost doby života pozitronů zachycených v různých defektech rozlišitelných v LT spektru na teplotě temperace vzorků. Přerušovanou čarou jsou označeny vypočtené doby života pro záchyt v konkrétních defektech a bezdefektním krystalu.

V teplotním intervalu od 300 K do 500 K můžeme v LT spektru rozlišit dvě složky. První složku s krátkou dobou života τ_1 můžeme přiřadit volným pozitronům, které anihilovaly v delokalizovaném stavu, tj. bez záchytu v defektu. Hodnoty τ_1 jsou nižší, než

hodnoty teoreticky vypočtené pro anihilaci pozitronu v objemu materiálu τ_B (217 ps), tedy pro pozitron nacházející se v perfektní mřížce. Tento rozdíl je způsoben přítomností defektů v materiálu [60]. Druhá složka nacházející se v tomto teplotním intervalu τ_3 má delší dobu života, než je τ_1 . Můžeme ji přiřadit cínovým vakancím, jelikož hodnoty τ_3 velmi dobře souhlasí s hodnotami vypočtenými pro pozitron zachycený v tomto typu defektu.

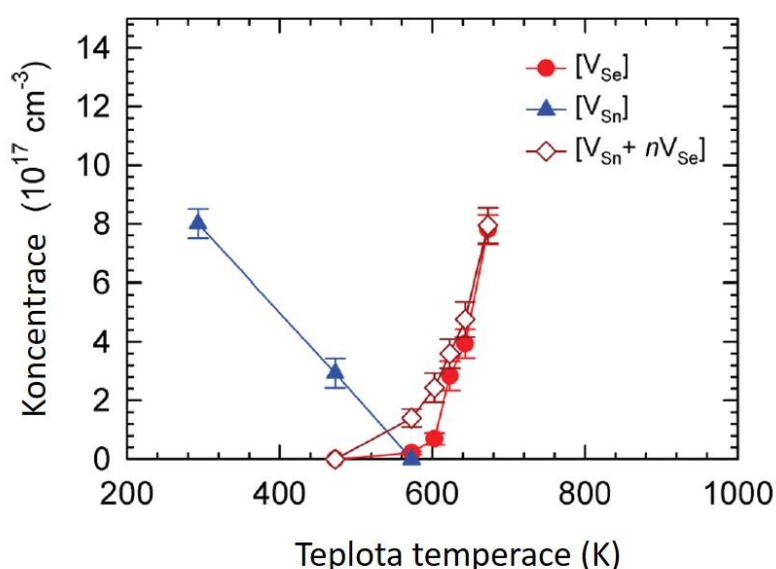
Po překročení teploty 600 K pozorujeme změnu ve složení přítomných defektů. Cínové vakance již ve spektru nejsou dále rozlišitelné, a naopak se objevují dva nové druhy defektů s dobou života τ_2 a τ_4 , viz obr. 22. Složka s dobou života τ_2 (~ 270 ps) může být přiřazena pozitronům zachyceným v selenových vakancích. Složka s delší dobou života τ_4 (≥ 350 ps) zjevně patří pozitronům zachyceným ve větším volném objemu, tedy v klastru vakancí. Z obr. 22 je zřejmé, že spolu se zvyšující se teplotou od 573 K do 873 K dochází také k nárůstu složky τ_4 z ~ 350 ps na ~ 430 ps, což naznačuje, že objem vakancí spolu s teplotou temperace roste. Na základě teoretických výpočtů můžeme tuto složku přiřadit klastrům vakancí $V_{Sn} + nV_{Se}$, kde n se pohybuje mezi 1 a 3. Z obr. 23 plyne, že koncentrace selenových vakancí a klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$ v teplotním intervalu od 600 K do 800 K narůstá a nad teplotou 800 K dochází k saturaci. Docházíme tedy k závěru, že při teplotách $T > 600$ K představují v SnSe dominantní typ defektů selenové vakance spolu s klastry vakancí $V_{Sn} + nV_{Se}$.



Obrázek 23 Intenzita jednotlivých složek rozlišitelných v LT spektru v závislosti na teplotě temperace. Přerušované čáry značí extrapolaci na nulovou intenzitu v případě, že daná složka již nebyla ve spektru dále rozlišitelná.

Teplotní závislost intenzit I_i , které odpovídají jednotlivým defektům nalezeným v LT spektru shrnuje obr. 23. Intenzity jsou normalizovány tak, že $\sum_i I_i = 100\%$. Z obr. 23 je patrné, že od ~ 300 K jsou hlavním typem defektů v SnSe cínové vakance označené jako I_3 . S narůstající teplotou teploty jejich koncentrace v materiálu prudce klesá, čemuž odpovídá pokles dané intenzity

Koncentrace bodových defektů V_{Sn} a V_{Se} a také klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$ určená LT spektroskopii může být vypočtena z LT výsledků za použití konvenčního záchytového modelu (STM) [60]. Z obr. 22 je jasné, že veličina τ_f vypočtená za použití rovnice (1.73) se shoduje s vypočtenou střední dobou života pozitronu v objemu bezdefektního SnSe τ_B . To potvrzuje, že předpoklady STM modelu jsou naplněny a model může být dále použit k určení koncentrace jednotlivých defektů (viz kapitola 1.7.3). Koncentrace jednotlivých defektů tak byla vypočtena za využití rovnice (1.74). Jelikož přesné hodnoty specifické rychlosti záhytu pozitronu v cínových a selenových vakancích jsou pro systém SnSe neznámé, byla použita rychlost záhytu $v_v = 10^{15} s^{-1}$. Tato rychlost řádově odpovídá rychlosti pro neutrální monovakance v polovodiči [60]. Specifická rychlost záhytu pozitronu pro malé klastry vakancí (skládající se maximálně z 10 vakancí) je přímo úměrná počtu vakancí v klastru [60]. Specifická rychlost záhytu pozitronu pro klastry $V_{Sn} + nV_{Se}$ byla tedy stanovena jako $(n + 1)v_v$. Teplotní závislost koncentrace defektů $[V_{Sn}]$, $[V_{Se}]$ a $[V_{Sn} + nV_{Se}]$ vypočtená z LT spekter je uvedena na obr. 24.

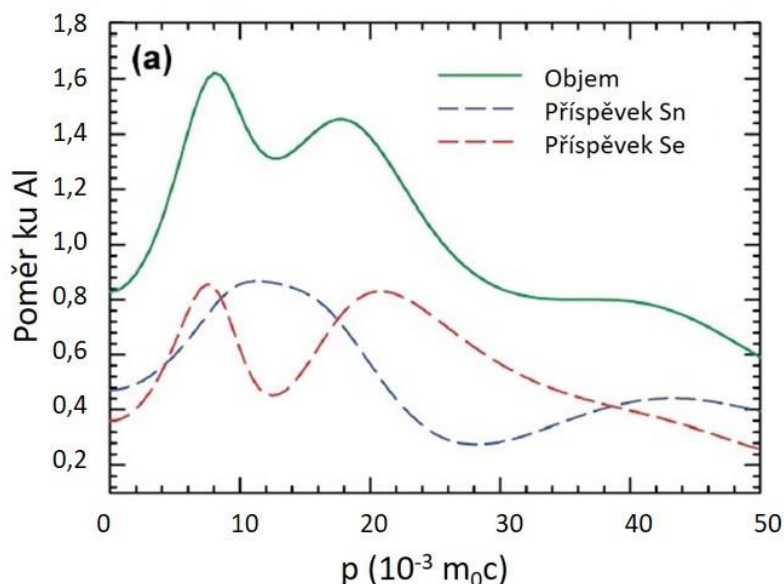


Obrázek 24 Závislost koncentrace bodových defektů určených z LT dat na teplotě teploty.

Po podrobnějším prozkoumání této závislosti je patrné, že se zvyšující se teplotou $[V_{Sn}]$ klesá a při ~ 600 K tento defekt ze spektra zcela zmizí. Nad touto teplotou se naopak

začínají objevovat V_{Se} a $V_{Sn} + nV_{Se}$, jejichž koncentrace spolu se zvyšující se teplotou prudce stoupá. Určení koncentrace defektů z LT dat je možné pouze v případě, že je ve spektru stále rozlišitelná složka volných pozitronů τ_1 (viz obr. 22). Při teplotách $T > 700$ K dochází k nasycení, tzn., že počet vakancí V_{Se} a klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$ je již tak vysoký, že prakticky všechny pozitrony jsou anihilovány v zachyceném stavu, a koncentrace defektů nad touto teplotou tak nemůže být dále stanovena.

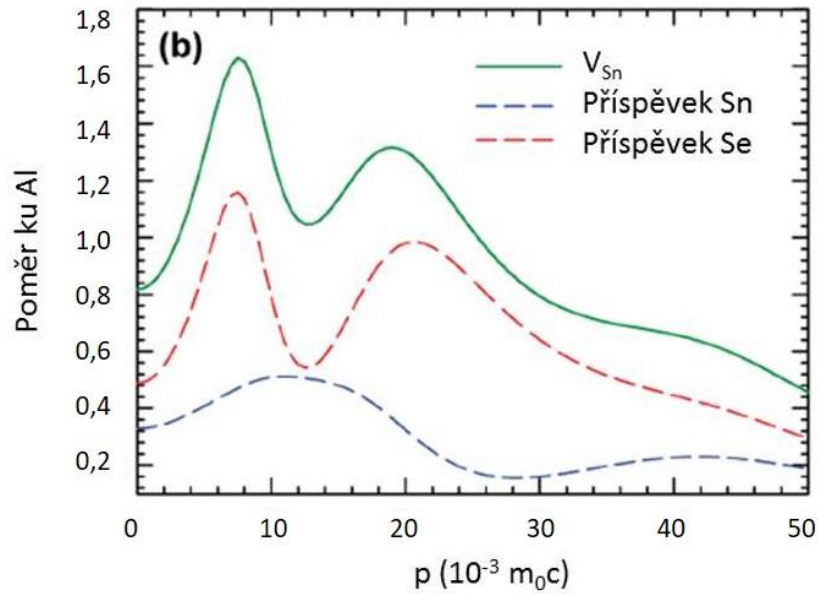
Vypočtené křivky poměru rozšíření anihilačních energií v důsledku Dopplerova jevu (CDB křivky) pro bezdefektní krystal SnSe vztažené k čistému hliníku jsou vyneseny na obr. 25(a). Pozitrony v SnSe jsou anihilovány buď elektrony, které patří atomu cínu, nebo atomu selenu. Částečné příspěvky pozitronů anihilovaných elektrony patřícími Sn a Se atomům jsou na obrázku 25(a) zobrazeny přerušovanými čarami. Příspěvek od pozitronů, které byly anihilovány elektrony patřícími atomům Se má dva píky při $p \approx 8 \times 10^{-3} m_0c$ a $p \approx 18 \times 10^{-3} m_0c$. Příspěvek od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími atomům Sn je charakterizován širokým píkem při $p \approx 12 \times 10^{-3} m_0c$, který je vystřídán širokým minimem při $p \approx 28 \times 10^{-3} m_0c$. Výrazný rozdíl mezi oběma příspěvky umožňuje poměrně jednoznačnou analýzu CDB. Počty pozitronů anihilovaných elektrony patřícími atomům Sn a Se v perfektním krystalu SnSe jsou srovnatelné, konkrétně je to 53 a 47 %.



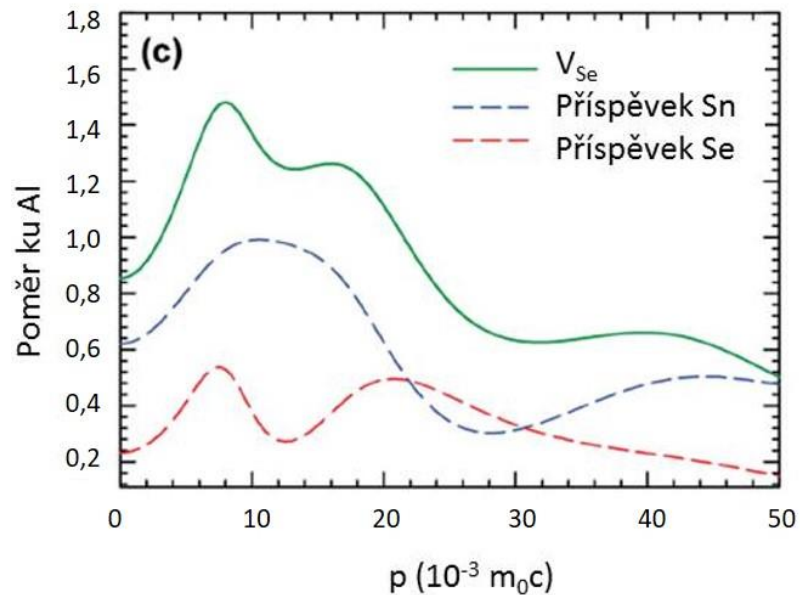
Obrázek 25(a) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro bezdefektní krystal SnSe. Částečné příspěvky od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími Sn a Se atomům jsou znázorněny přerušovanou čarou.

CDB křivky vypočtené pro cínové a selenové monovakance jsou uvedeny na obrázcích 25(b) a 25(c). Cínová vakance má jako své nejbližší sousedy atomy selenu. Z toho

plyne, že většinu (63 %) pozitronů zachycených v cínové vakanci anihilují elektrony patřící Se atomům. Naopak selenová vakance má za nejbližší sousedy atomy cínu a tudíž většina (67 %) pozitronů zachycených v selenové vakanci je anihilována elektrony patřícími Sn atomům.

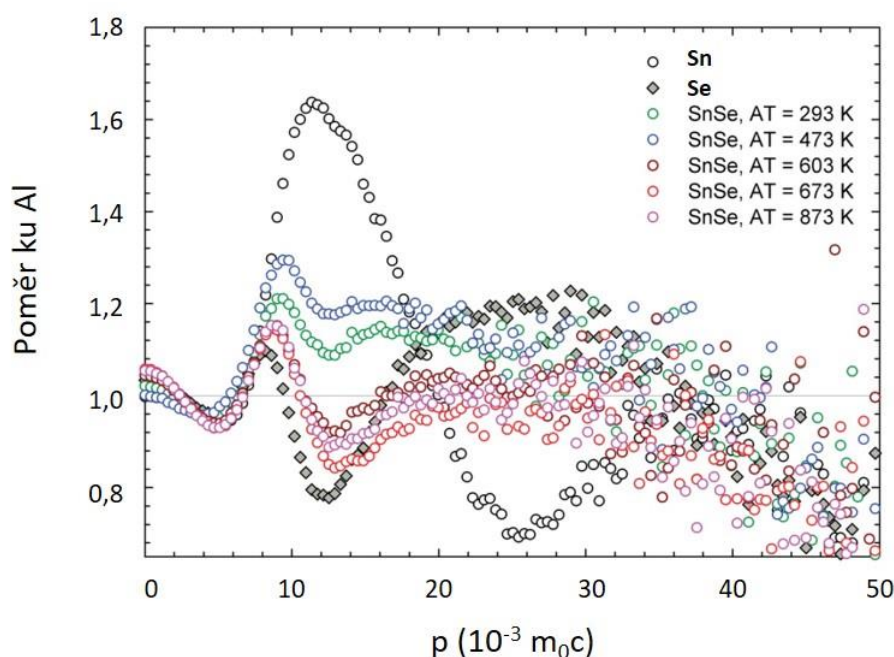


Obrázek 25(b) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro cínové vakance. Parciální příspěvky od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími Sn a Se atomům jsou znázorněny přerušovanou čarou.



Obrázek 25(c) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro selenové vakance. Parciální příspěvky od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími Sn a Se atomům jsou znázorněny přerušovanou čarou.

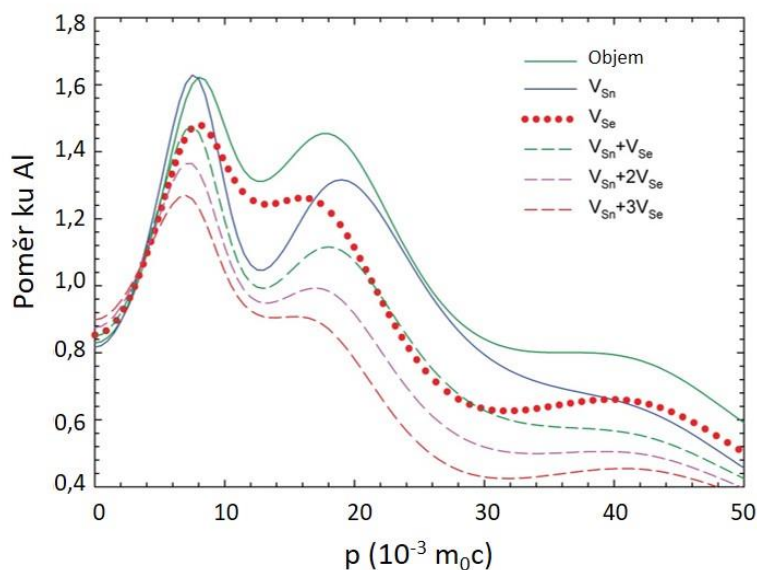
Experimentální CDB křivky naměřené na monokrystalech SnSe jsou zobrazeny na obr. 26, kde jsou vyneseny i CDB křivky referenčních vzorků čistého cínu a selenu. Tvary CDB křivek v oblasti vysokých hybností pro čistý cín a selen jsou v dobré shodě s jejich teoreticky vypočtenými příspěvky. Porovnání experimentálních CDB křivek pro referenční vzorky cínu a selenu a vypočtených příspěvků cínu a selenu v monokrystalu SnSe má smysl pouze v oblasti vysokých hybností. V této oblasti je totiž dominantní příspěvek od vnitřních elektronů, které si ponechávají svůj atomový charakter a nejsou ovlivněny vazbami v krystalu.



Obrázek 26 Experimentální CDB křivky (vztahované ku Al čistoty 6 N) pro monokrystaly SnSe temperované za různých teplot. Křivky pro referenční vzorky čistého cínu a selenu jsou v grafu taktéž uvedeny.

Z obr. 26 je patrné, že CDB křivky pro monokrystaly SnSe temperované při $T < 600$ K vykazují stejné rysy. Konkrétně u nich nalezneme pík při $p \approx 9 \times 10^{-3} m_0c$ následovaný širokým píkem při vyšší hybnosti ($\sim 20 \times 10^{-3} m_0c$). CDB křivka pro vzorek temperovaný při 473 K je pouze vertikálně posunuta s ohledem na křivku pro vzorek temperovaný při 293 K. Z toho lze usoudit, že u vzorků s teplotou temperace $T < 600$ K pozitrony anihilovaly v podobném chemickém prostředí. To znamená, že část pozitronů, která anihilovala v blízkosti cínových a selenových iontů je srovnatelná. Naopak u vzorků s teplotou temperace $T \geq 600$ K se tvar CDB křivek podstatně mění, což naznačuje změnu dominantního typu defektů. Vypočtené CDB křivky pro různé defekty v SnSe jsou zobrazeny na obr. 27. CDB křivky pro všechny uvažované defekty se vyznačují dvěma

charakteristickými píky při $p \approx 8 \times 10^{-3} m_0c$ a $p \approx 18 \times 10^{-3} m_0c$, které reprezentují příspěvek od pozitronů anihilovaných elektrony Se atomů.



Obrázek 27 Vypočtené CDB křivky (vztažené ku Al čistoty 6 N) pro bezdefektní krystal SnSe a různé defekty, které se v SnSe mohou vyskytovat.

Ze srovnání grafů na obr. 26 a 27 vyplývá, že mezi naměřenými CDB křivkami pro monokrystal SnSe temperované při $T < 600$ K a vypočtenou CDB křivkou pro cínové vakance panuje relativně dobrá shoda, pokud jde o charakter i velikost. To dále podporuje závěr, že při teplotách $T < 600$ K v SnSe dominují cínové vakance. Nárůst experimentální CDB křivky (viz obr. 26) v oblasti vysokých hybností způsobený změnou teploty temperace ze 293 K na 473 K je v souladu s poklesem koncentrace cínových vakancí. Dochází tedy k posunu CDB křivky směrem ke křivce pro bezdefektní materiál (objem).

Pro vzorky temperované při teplotách nad 600 K experimentální CDB křivky v oblasti vysokých hybností klesají, viz obr. 26. Tento pokles ukazuje na přítomnost defektů s větším otevřeným objemem, než mají cínové vakance. To je v souladu s představou o tvorbě klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$, viz obr. 24. Tvar experimentálních CDB křivek pro teploty temperace $T \geq 600$ K je v dobré shodě s vypočtenými křivkami pro klastry $V_{Sn} + nV_{Se}$. Pokles experimentálních CDB křivek v oblasti vysokých hybností je zřejmý při porovnání vzorků temperovaných při 603 K a 873 K, viz obr. 26. To odpovídá narůstající koncentraci klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$. CDB výsledky tedy jednoznačně podporují scénář, ve kterém cínové vakance

představují dominantní typ defektů v SnSe při teplotách $T < 600$ K, zatímco při teplotách $T \geq 600$ K se dominantními stávají selenové vakance a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$.

Zvýšená koncentrace o cín ochuzených domén o velikosti několika nanometrů, které byly interpretovány jako cínové vakance, byla nalezena v [69] u polykrystalického materiálu, který byl připraven mechanosyntézou (*mechanical alloying*, MA) a následným sintrováním plazmovým výbojem (*spark plasma sintering*, SPS). SPS proces je dost rychlý na to, aby usnadnil „zamrznutí“ těchto defektů. Ty by byly z TE hlediska výhodné, avšak bohužel za nižších teplot nejsou termodynamicky stabilní a s vysokou pravděpodobností po teplotním cyklování zmizí. Navíc vysoká podstechiometrie cínu (až do $x = 0,1$ pro Sn_{1-x}Se) vyšetřovaná v [69] by rozhodně v rovnovážném stavu vedla ke vzniku směsi SnSe a SnSe₂ [24].

Na rozdíl od [69] u vzorků zkoumaných v této práci dochází se zvyšující se teplotou k poklesu koncentrace izolovaných cínových vakancí a jejich kompletnímu vymizení mezi 500 K a 600 K, viz obr. 24. Místo cínových vakancí se nad teplotou 520 K tvoří selenové vakance a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$. Klastry $V_{\text{Sn}} + 2V_{\text{Se}}$ byly dokonce pozorovány pomocí skenovací transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HR-STEM) [6].

Z našich výsledků vyplývá, že selenové vakance a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$ se chovají jako akceptory. To je ovšem v rozporu s publikací [6], kde bylo na základě DFT výpočtů publikováno, že jak selenové vakance, tak klastry $V_{\text{Sn}} + 2V_{\text{Se}}$ produkují pouze lokalizované elektrony a nepřispívají k pásovému transportu v SnSe. Naopak v publikaci [70] se připouští, že zatímco selenové vakance se mohou chovat jako donor i jako akceptor v závislosti na Fermiho hladině, tak komplexní defekty $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$ mají tendenci být pouze akceptory. To souhlasí s našimi výsledky transportních měření, např. s nárůstem koncentrace děr (viz kapitola 2.8.1.3).

Výsledky pozitronové anihilační spektroskopie ukazují, že při teplotách $T > 600$ K nejsou ve struktuře SnSe přítomny žádné izolované cínové vakance. To je v rozporu se závěry prací [5,6]. Naopak, na základě našich výsledků můžeme říci, že při teplotách $T > 600$ K jsou v materiálu přítomny selenové vakance a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$ (viz obr. 22). Tvorba komplexních defektů je doprovázena tvorbou precipitátů druhé fáze SnSe₂. Tvorbou selenových vakancí se z mřížky uvolňují atomy Se, které dále reagují s SnSe za vzniku SnSe₂. To ale znamená, že zvyšující se koncentrace děr může být částečně připisována také přenosu elektronů z SnSe do precipitátů SnSe₂, jak je naznačeno v [24].

Později u analýzy Hallova a Seebeckova koeficientu (viz kapitola 2.8.1.3) uvidíme, že vysoká koncentrace komplexních defektů jako jsou klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$ může imitovat energetické filtrování volných nositelů, které jsou v materiálu přítomny díky ionizovaným

bodovým defektům [71]. To by bylo výhodné z hlediska TE vlastností. Energetické filtrování by totiž mohlo bránit jakémukoli náhlému poklesu Seebeckova koeficientu či výkonového faktoru spolu s narůstající koncentrací volných nositelů, jak je diskutováno v kapitole 2.8.1.3.

Je třeba podotknout, že klastry $V_{Sn} + nV_{Se}$ navíc mohou pozměnit pásovou strukturu ve prospěch vyšších efektivních hmotností [69], což by rovněž mohlo mít pozitivní vliv na TE vlastnosti. Vedle toho přítomnost komplexních vakancí v mřížce velmi účinně snižuje tepelnou vodivost krystalů. Komplexy vakancí přirozeně vysvětlují zřetelnou anharmonicitu a změkčování fononů [72,73]. Tvorba komplexních vakancí také podněcuje tvorbu druhé fáze $SnSe_2$ za zvýšených teplot. Poměr V_{Se}/V_{Sn} se totiž v klastrech vakancí pohybuje mezi 1 a 3, což v systému vyvolává tvorbu fáze bohaté na selen. To naznačuje, že struktura $SnSe$ za zvýšených teplot ($T > 600$ K) upřednostňuje selenovou podstechiometrii a že za těchto teplot je v materiálu velká snaha segregovat selen. Tento proces pak vede k tvorbě $SnSe_2$, i když v přechodném stavu může vést k vysoké koncentraci selenových intersticiálů Se_i , které byly pozorovány v [23]. Tvorba selenových vakancí a klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$ při teplotách $T > 600$ K a tvorba $SnSe_2$ a Sn je zřejmě příčinou rozporů v TE vlastnostech monokrystalického a polykrystalického $SnSe$. Vakance a jejich komplexy se mohou v polykrystalických materiálech rozptýlit a anihilovat na okrajích jednotlivých zrn. V monokrystalických materiálech však velká část zůstává zachována v objemu krystalu. Podobně se tak u polykrystalů mohou částice druhé fáze $SnSe_2$ segregovat na hranicích zrn, zatímco u monokrystalů zůstanou v materiálu zachovány jako nanoinkluze. To považujeme za velmi významnou hypotézu z hlediska výjimečných TE vlastností $SnSe$.

Na druhou stranu, při teplotách $T < 500$ K $SnSe$ preferuje nadstechiometrii selenu, které je dosaženo tvorbou cínových vakancí, viz obr. 22. To má za následek segregaci kovového Sn . Přítomnost nanoinkluzí cínu byla zjištěna u draslíkem dopovaného $SnSe$ [32] a uvolňování cínu bylo pozorováno i u našich vzorků. Další intrinsické defekty (Sn_{Se} , Se_{Sn} , Sn_i) se do teploty ≈ 600 K zřejmě neprojevují díky vysokým energiím tvorby [70].

2.8.1.3 Výsledky transportních měření

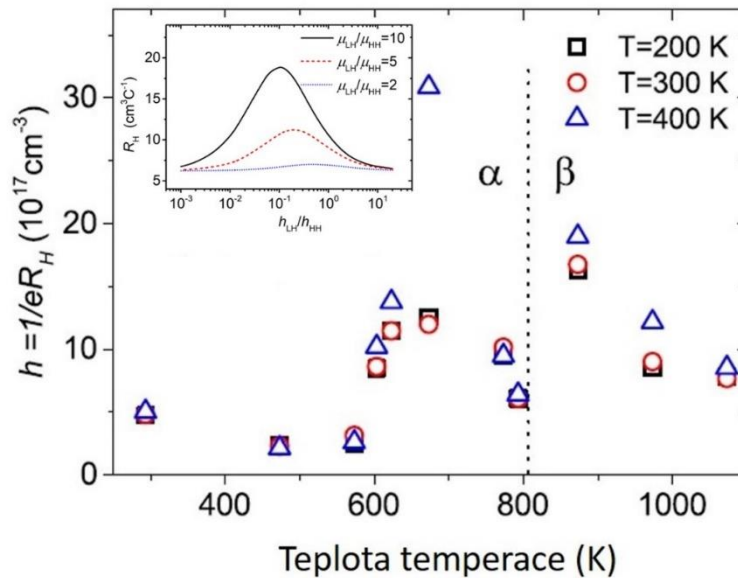
Průběh Hallovy koncentrace volných nositelů (děr) $h = 1/R_H e$ v závislosti na teplotě temperace popisuje obr. 28. Nejnižší koncentraci děr okolo $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mají vzorky temperované v rozmezí teplot 473 K až 573 K. Tento výsledek je v souladu s nejnižší koncentrací cínových vakancí zjištěnou pozitronovou anihilační spektroskopií.

Při teplotách $T > 600$ K koncentrace děr významně narůstá a dosahuje maxima při 673 K. Tento nárůst byl v literatuře [5,69] doposud mylně připisován vzniku cínových

vakancí s energií tvorby 0,67 eV (to by znamenalo, že rychlost jejich vzniku je velmi vysoká). Kromě toho, že hodnota 0,67 eV byla považována za energii tvorby těchto defektů, objevil se i názor, že se jedná o jejich excitační energii.

Naše výsledky naopak ukazují, že p-tygová vodivost SnSe při teplotách $T > 600$ K není důsledkem přítomnosti cínových vakancí, ale vzniku selenových vakancí a klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$, viz obr. 24.

U vzorku temperovaného při 673 K dochází při zvyšování teploty ze 300 K na 400 K k prudkému nárůstu koncentrace děr, což naznačuje tepelnou excitaci, viz obr. 28. To je v rozporu s výsledky DFT výpočtů v publikaci [6]. Jednak se v [6] tvrdí, že selenové vakance a klastry $V_{Sn} + nV_{Se}$ produkují pouze elektrony a nikoliv díry. Dále zůstávají podle výpočtů [6] elektrony lokalizovány, to znamená, že nejsou zapojeny do pásového transportu. Naše výsledky vedou k právě opačnému závěru.



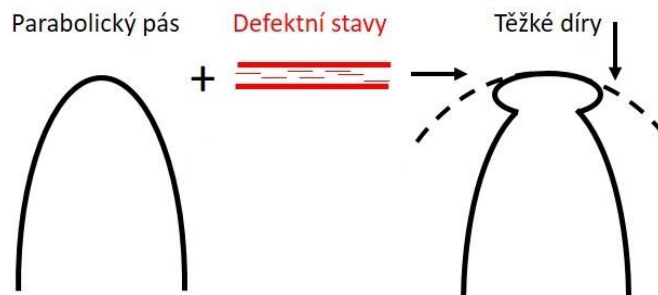
Obrázek 28 Hallova koncentrace děr h v monokrystalech SnSe v závislosti na teplotě temperace pro teploty 200 K, 300 K a 400 K. Přerušovaná čára představuje fázový přechod $\alpha \rightarrow \beta$ při ≈ 810 K. Vložený obrázek popisuje vliv různého poměru pohyblivosti lehkých a těžkých děr na výsledky Hallova koeficientu.

Pokles Hallovy koncentrace u vzorků temperovaných při $T > 673$ K je méně zřejmý. Jedním z vysvětlení může být tvorba pásu defektů, který buď přispívá k samotnému transportu či rezonuje s valenčním pásem [69]. Předpokládáme, že koncentrace defektů je dostatečně vysoká na to, aby se stavy defektů mohly překrývat a vytvořit tak pás, který se překrývá s valenčním pásem. Výsledkem takového překryvu je změna hmotnosti nositelů na hraně valenčního pásu, tedy přítomnost těžkých nositelů, viz obr. 29. Tato myšlenka je podpořena Pisarenkovým grafem, který bude diskutován dále (viz obr. 32). Pokles Hallovy

koncentrace může být vysvětlen právě přítomností těžkých děr (*heavy holes*, HH). Obrázek vložený na obr. 28 dokumentuje případný vliv těžkých děr a jejich různého poměru ku lehkým díram (*light holes*, LH) na pohyblivost volných nositelů náboje a Hallův koeficient. Křivky byly vypočteny za pomocí vzorce:

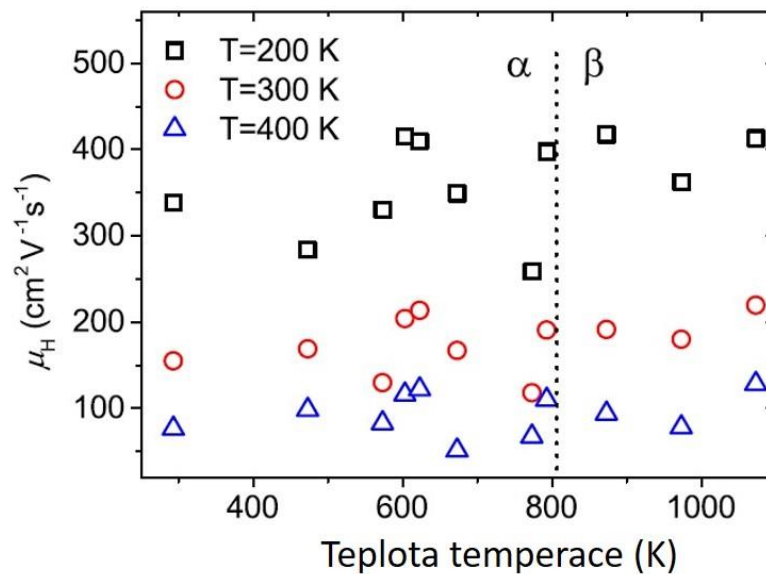
$$R_H = \frac{1}{|e|} = \frac{(h_{HH}\mu_{HH}^2 + h_{LH}\mu_{LH}^2)}{(h_{HH}\mu_{HH} + h_{LH}\mu_{LH})^2}, \quad (2.3)$$

kde h a μ jsou příslušné koncentrace děr a pohyblivosti.



Obrázek 29 Schéma překryvu parabolického a defektního pásu a následného vzniku těžkých děr v důsledku zvýšení hustoty stavů u hrany valenčního pásu (schéma je kvůli ozřejmění efektu přehnané).

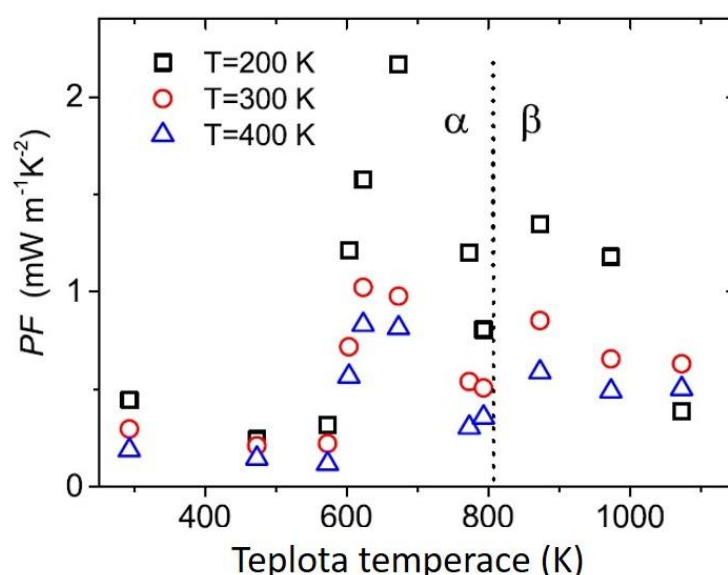
Je tedy zřejmé, že zjednodušená rovnice pro výpočet koncentrace děr $h = 1/R_H e$ u vzorků temperovaných při $T \geq 700$ K neodpovídá realitě. Rovněž přenos náboje z SnSe do druhé fáze SnSe₂ může hrát jistou roli a v konečném výsledku vést k tvorbě děr [24]. Z tohoto důvodu za daných okolností nejsme schopni tento problém jednoznačně diskutovat.



Obrázek 30 Hallova pohyblivost μ_H jako funkce teploty temperace pro teploty 200 K, 300 K a 400 K. Přerušovaná čára představuje přechod $\alpha \rightarrow \beta$ při ≈ 810 K.

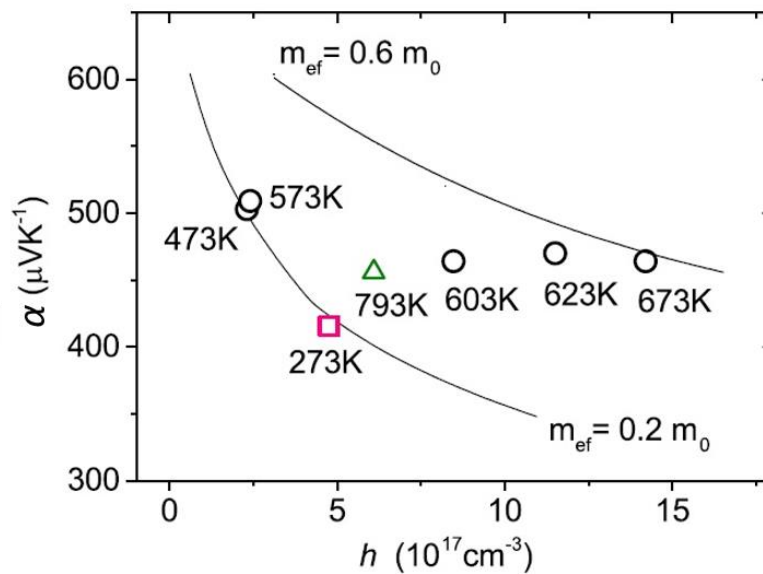
Hallova pohyblivost μ_H (viz obr. 30) je řádově srovnatelná s daty publikovanými v [46]. Pohyblivost volných nositelů náboje se s teplotou temperace zvyšuje a maxima dosahuje okolo ≈ 600 K, tedy blízko teploty s nejnižší koncentrací defektů (dle výsledků Hallovy koncentrace i pozitronové anihilační spektroskopie). Zajímavý mírný pokles pohyblivosti (a částečně i výkonového faktoru) se objevuje přibližně při 773 K, viz obr. 30. Tento pokles naznačuje, že při 773 K je koncentrace defektů v materiálu vyšší než při 793 K, což je teplota na hranici fázového přechodu. Pokles koncentrace defektů (konkrétně klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$) při 793 K potvrzuje také pozitronová anihilační spektroskopie (viz pokles I_4 na obr. 23). Tento jev však může mít jiné vysvětlení. Může naznačovat, že teplota fázového přechodu v SnSe je nižší než 810 K, jak je uvedeno v [67].

Závislost výkonového faktoru PF na teplotě temperace je uvedena na obr. 31. Monokrystal temperovaný při 673 K dosahuje vysokých hodnot $PF \approx 2 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ při poměrně nízké teplotě 200 K. Maximum výkonového faktoru tak nastává u vzorku temperovaného při teplotě, která koresponduje s přítomností selenových vakancí a klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$, viz obr. 2. Výsledky pozitronové anihilační spektroskopie na obr. 22, 23 a 24 dokládají, že nad teplotou 673 K koncentrace selenových vakancí dále vzrůstá a u klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$ se zvyšuje n . Koncentrace obou těchto defektů zůstává vysoká i ve fázi β , tj. nad teplotou ~ 800 K. Nelze tedy vyloučit, že fázový přechod $\beta \rightarrow \alpha$, ke kterému dochází během kalení ampulí, může mít vliv na koncentraci těchto defektů. Výsledky pro krystaly temperované nad 800 K by tak měly být posuzovány s opatrností.



Obrázek 31 Výkonový faktor monokrystalů SnSe v závislosti na teplotě temperace pro teploty 200 K, 300 K a 400 K. Přerušovaná čára představuje přechod $\alpha \rightarrow \beta$ při ≈ 810 K.

Koncentrace volných nositelů náboje pro krystaly temperované mezi teplotami 573 K a 673 K roste o řád, což by se mělo projevit odpovídající změnou (poklesem) Seebeckova koeficientu. Avšak Seebeckův koeficient se snižuje pouze o $\approx 15\%$. To naznačuje nezvyklé chování, které bude dále diskutováno. U krystalů temperovaných při $T > 673$ K dochází k poklesu pohyblivosti jak v důsledku nárůstu koncentrace defektů, tak zřejmě v důsledku přítomnosti těžkých děr. Je zajímavé, že ani selenové vakance ani klastry $V_{Sn} + nV_{Se}$ nevyvolávají při teplotě temperace 673 K výrazný pokles Hallovy pohyblivosti, viz obr. 30.



Obrázek 32 Pisarenkův graf pro vzorky temperované za různé teploty až do fázového přechodu. Plné čáry představují fity jednoduchého parabolického modelu za předpokladu rozptylu volných nositelů náboje na akustických fononech. Vzorek temperovaný při 793 K označený zeleným trojúhelníkem je na pomezí fázového přechodu. Červený čtverec představuje referenční netemperovaný vzorek. Hodnoty byly naměřeny při teplotě 200 K.

Graf na obr. 32 ukazuje Seebeckův koeficient jako funkci koncentrace děr pro vzorky temperované při různých teplotách, tzv. Pisarenkův graf. Plné čáry znázorňují fity jednoduchého parabolického modelu, za předpokladu rozptylu volných nositelů náboje na akustických fononech [71]. Při nárůstu teploty temperace z 473 K na 673 K dochází ke zdánlivému nárůstu DOS a efektivní hmotnosti volných nositelů náboje. Je zřejmé, že takovéto chování je v rozporu s modelem. Tyto výsledky se však shodují s našimi závěry vyvozenými z pozitronové anihilační spektroskopie a analýzy transportních měření, tedy že s narůstající koncentrací defektů dochází k nárůstu efektivní hmotnosti nositelů [69].

V literatuře je takovéto neobvyklé chování připisováno prudké změně efektivní hmotnosti [69,74,75], transportu uskutečněnému více pásy (vícepásový transport) [24], nebo

kvazi-2D termoelektrickým vlastnostem SnSe [76,77]. Na základě našich výsledků se nabízí další možnost, která by mohla pomoci vysvětlit neobvyklé vlastnosti SnSe. Je jí energetické filtrování volných nositelů náboje selenovými vakancemi a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$, které napodobuje nárůst DOS efektivní hmotnosti a Seebeckova koeficientu. Seebeckův koeficient by tedy neodrážel změnu hmotnosti nositelů, ale změnu mechanismu rozptylu. Nárůst DOS efektivní hmotnosti tak může být vyvolán posunem rozptylového mechanismu směrem k více energeticky závislému, a může být pouze zdánlivý. Například při stejné koncentraci volných nositelů náboje vyvolá rozptyl na ionizovaných příměsích mnohem vyšší hodnoty Seebeckova koeficientu, než rozptyl na akustických fononech. Dostaneme tak zdánlivě vyšší DOS efektivní hmotnosti volných nositelů náboje. Rozptyl volných nositelů náboje ionizovanými selenovými vakancemi byl nedávno navržen pro materiál Bi_2Se_3 [71] až do neobvykle vysokých teplot.

V porovnání s monovakancemi mohou větší defekty způsobovat výraznější energetické filtrování. Je třeba podotknout, že DOS efektivní hmotnosti $m_{\text{ef}} = 0,2 m_0$ (viz obr. 32) je nižší než hodnota publikovaná v literatuře. Pro vzorky s velmi nízkou koncentrací děr $h \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ je při 200 K do transportu zahrnuta pouze hrana nejbližšího pásu lehkých děr, což má za následek nižší hustotu stavů a efektivní hmotnost [78].

DOS efektivní hmotnost horního valenčního pásu je dle DFT výpočtů $m_{\text{ef}} \approx 0,5 m_0$ [78]. Na druhou stranu hmotnost odvozená ze Shubnikova-de Haasova efektu činí $m_{\text{ef}} \approx 0,3 m_0$ [24]. Z analýzy fotoemisního spektra byly získány hodnoty $m_{\text{ef}} \approx 0,35 m_0$ [79]. Navíc stavy odvozené od přítomných defektů mohou rezonovat s pásovými stavy a zvýšit tak hustotu stavů (viz obr. 29) [69]. Na rozdíl od jiných publikací jsou v této práci studovány krystaly SnSe ve stavu blízkém rovnováze, což také znamená nižší rovnovážnou koncentraci defektů. Ačkoli hodnoty Hallovy koncentrace nemusí být zcela přesné, trend odráží správně.

2.8.1.4 Shrnutí

Naše výsledky ukazují, že monokrystalický SnSe má ve stavu blízkém rovnováze velmi výrazně defektní strukturu za všech teplot. Do 500 K ve struktuře převládají cínové vakance V_{Sn} , zatímco nad touto teplotou struktuře dominují selenové vakance V_{Se} a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$. To ukazuje, že SnSe za nižších teplot upřednostňuje složení bohatší na selen $\text{SnSe}_{1+\delta}$ a za vyšších teplot složení na selen chudší $\text{SnSe}_{1-\delta}$. Z toho vyplývá, že skutečná stechiometrie SnSe je teplotně závislá. Navíc selen, který je ze struktury stechiometrického SnSe se zvyšující se teplotou uvolňován, reaguje s SnSe za vzniku druhé fáze SnSe_2 . Naopak při nižších teplotách, kdy struktura SnSe preferuje složení bohaté na selen, dochází k tvorbě

cínových vakancí, která dále vede k segregaci cínu v materiálu. Při teplotním cyklování stechiometrického SnSe se tedy periodicky tvoří SnSe₂ při vyšších teplotách a kovový Sn při teplotách nižších.

Selenové vakance, a především klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$ významně zlepšují termoelektrické vlastnosti SnSe. To platí jak pro fázi α , tak pro fázi β . Obecně všechny strukturní defekty vedou ke snížení tepelné vodivosti, jelikož do struktury vnášejí další rozptylová centra a silnou anharmonicitu. Defekty také pomáhají zvýšit výkonový faktor materiálu buď díky lokálnímu nárůstu DOS efektivní hmotnosti či zvýšení energetické závislosti rozptylu. Konkrétně analýza závislosti Seebeckova koeficientu na koncentraci děr naznačuje, že výskyt selenových vakancí a klastrů $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$ je spojen s nárůstem DOS efektivní hmotnosti. Tento nárůst může být reálný, či zdánlivý. Ve druhém případě může být tento nárůst způsoben změnou rozptylového mechanismu volných nositelů náboje na mechanismus více energeticky závislý. Tato změna by byla spojena také s vyššími hodnotami Seebeckova koeficientu než u rozptylu na akustických fononech při stejné koncentraci volných nositelů náboje. Dostávali bychom tak virtuálně vyšší DOS efektivní hmotnosti volných nositelů náboje. Přítomnost selenových vakancí a klastrů $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$ by mohla být jednou z příčin tohoto jevu v případě SnSe.

Naše výsledky nabízí rovněž vysvětlení toho, proč jsou termoelektrické vlastnosti monokrystalů SnSe mnohem lepší než v případě polykrystalů. Vycházíme z hypotézy, že koncentrace defektů je u monokrystalů vyšší než u polykrystalů. Předpokládáme, že defekty vzniklé drobnými změnami rovnovážné stechiometrie v závislosti na teplotě se u polykrystalů mohou postupně nahromadit na hranicích zrn, díky malému objemu jednotlivých krystalů. V případě monokrystalů, které mají oproti polykrystalům mnohem větší objem, zůstávají defekty zejména při teplotním cyklování z větší části stále v objemu materiálu a zachovávají si nanoskopickou povahu. Proto mohou jednotlivé typy defektů při teplotním cyklování monokrystalů mizet a znovu se vytvářet.

U polykrystalů vede shlukování vakancí na hranicích zrn k jejich vymizení. To má za následek snižování skutečné koncentrace vakancí ve struktuře a s tím spojené zvýšení tepelné vodivosti polykrystalů. Navíc takováto anihilace vakancí vylučuje eventuální nárůst DOS efektivní hmotnosti volných nositelů náboje či energeticky závislý rozptyl elektronů. Podobnou situaci můžeme předpokládat také u případných cizích fází. U polykrystalů se může například SnSe₂ hromadit na hranicích zrn a zhoršovat elektronický transport. Na druhou stranu u monokrystalů se mohou vyskytovat nanoskopické inkluze SnSe₂, které mohou být prospěšné pro jejich TE vlastnosti.

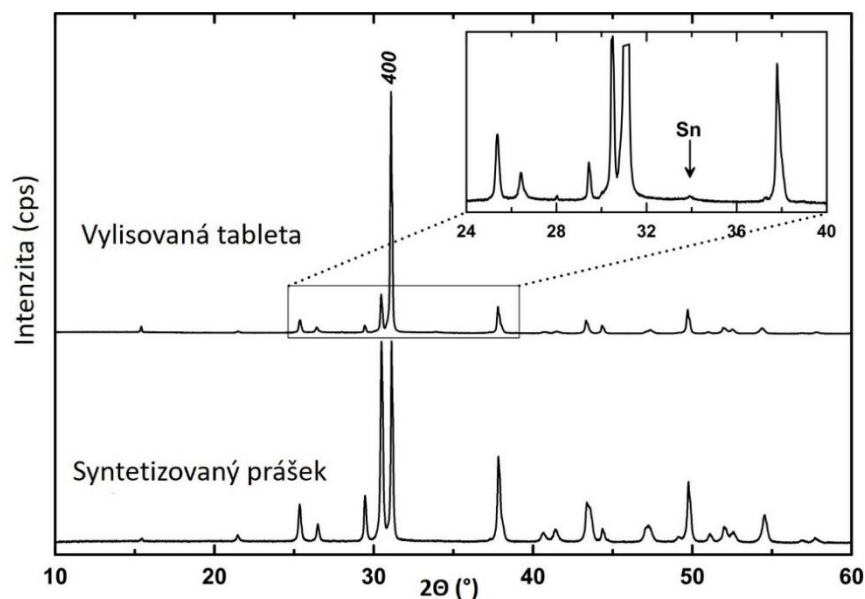
2.8.2 Ambivalentní dopování polykrystalických vzorků SnSe arsenem

Na základě literární rešerše a výsledků dosažených u temperovaných a zakalovaných vzorků byl hledán dopant, který by vedl ke stabilizaci struktury SnSe. Tato stabilizace má z hlediska termoelektrických a fotovoltaických aplikací rozdílný význam. Z termoelektrického hlediska se jedná o stabilizaci defektů, jejichž přítomnost je prospěšná pro TE aplikace, např. klastry vakancí. Z fotovoltaického hlediska jde o stabilizaci bezdefektní struktury a zamezení tvorby cizích fází, které jsou pro PV aplikace SnSe nežádoucí.

Jako vhodný dopant byl vytipován arsen, který v periodické tabulce prvků leží mezi cínem a selenem. Vzhledem k jeho ambivalentní povaze bylo snahou zjistit, zda se arsen bude do struktury zabudovávat spíše na místě po cínu (kationtu), či na místě po selenu (aniontu) a jak bude interagovat s nativními defekty. Výsledky dopovací studie na polykrystalech jsou shrnuty v článku [80]. Studii dopování na polykrystalech uvádíme pro porovnání s obdobnou studií na monokrystalech níže. Domníváme se, že porovnání závěrů pro oba systémy může být pro čitatele zajímavé.

2.8.2.1 Prášková rentgenová difrakce (PXRD)

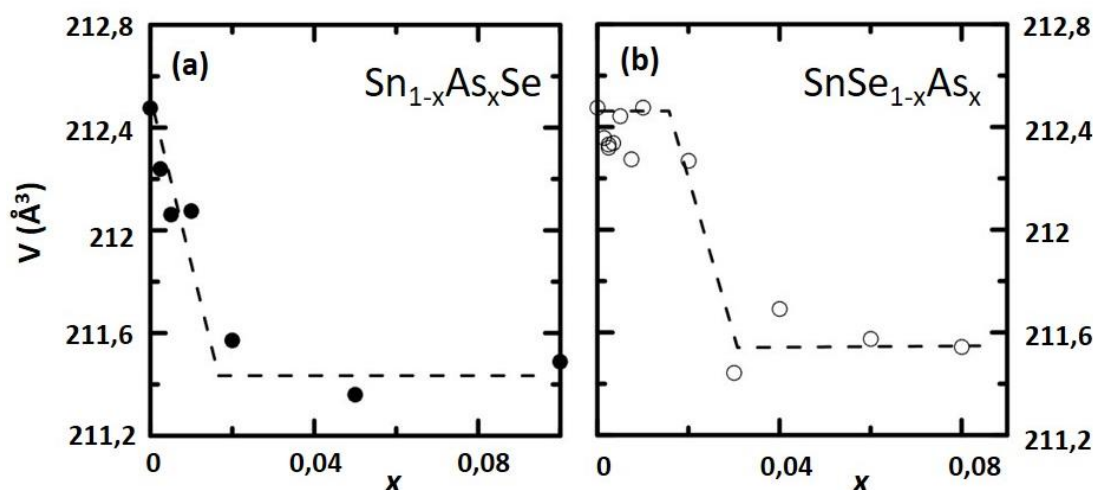
Jak připravené prášky, tak vylisované tablety byly zkoumány rentgenovou difrakcí, viz obr. 33. U prášků s nízkými koncentracemi arsenu nebyla zjištěna přítomnost cizích fází. U systému $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ byly pro $x \geq 0,05$ nalezeny stopy elementárního arsenu a u systému $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ byla pro $x \geq 0,03$ nalezena kubická sloučenina SnAs.



Obrázek 33 Difraktogram připraveného prášku SnSe a tablety vylisované z téhož materiálu metodou *hot-pressing*. Vložený obrázek dokumentuje přítomnost elementárního cínu ve vylisovaných tabletách.

Analýza vylišovaných tablet z obou sérií navíc ukázala přítomnost elementárního cínu. Jelikož byly tablety lisovány při nižší teplotě, než při které byl syntetizován výchozí materiál, tak předpokládáme, že volné atomy cínu se během procesu lisování shlukly a vytvořily větší částice detekovatelné rentgenovou difrakcí, jak bylo zmíněno také v [31]. Tyto atomy jsou v materiálu přítomny díky posunu stechiometrie vlivem dopování. Jak bylo ukázáno v kapitole 2.8.1, z našich výsledků vyplývá, že při nižších teplotách struktura SnSe preferuje složení bohaté na selen, které vede k uvolnění atomů Sn ze struktury a vzniku cínových vakancí jako dominantních defektů.

Změnu objemu elementární buňky v závislosti na x pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ popisuje obr. 34(a). Mřížkové parametry až do $x \leq 0,02$ mírně klesají. Tento pokles může být způsoben rozdílem v iontovém poloměru Sn^{2+} (118 pm) a As^{3+} (58 pm) [81]. Rozdíl iontových poloměrů také vysvětluje omezenou rozpustnost As v tomto systému, kterou dokládají stopy elementárního arsenu nalezené v práscích. Navíc od $x \geq 0,02$ zůstávají parametry téměř konstantní.



Obrázek 34 Objem elementární buňky v závislosti na x (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. Přerušované čáry jsou pouze vodítkem. Nemají žádný fyzikální význam.

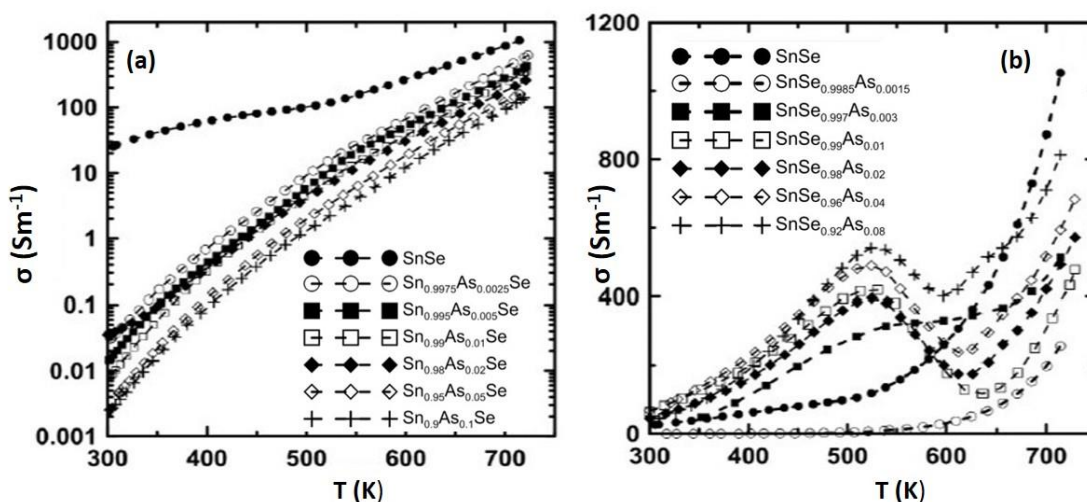
Druhý připravený systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ se chová obdobně, viz obr. 34(b). Díky malému rozdílu v iontovém poloměru As^{3-} (222 pm) a Se^{2-} (198 pm) jsou objem elementární buňky i všechny mřížkové parametry až do $x \leq 0,02$ v podstatě konstantní. Přítomnost sloučeniny SnAs u vzorků s vyšší koncentrací As naznačuje, že buďto část atomů arsenu vstupuje na místo po atomech cínu, nebo že je ve výsledném materiálu cínu nedostatek, jak je popsáno v [69]. U vzorků se složením $0,02 \leq x \leq 0,03$ dochází k poklesu parametrů. Pro $x \geq 0,03$ je

objem elementární buňky téměř konstantní, což opět naznačuje omezenou rozpustnost As v matici.

2.8.2.2 Výsledky transportních měření

V průběhu lisování tablet dochází k určité přednostní orientaci zrn. Díky této orientaci jsou transportní vlastnosti tablet anizotropní. Uváděné výsledky byly měřeny ve směru kolmém na směr lisování, tedy v rámci preferenční orientace podél os b a c , kde jsou TE vlastnosti SnSe lepší, než podél osy a .

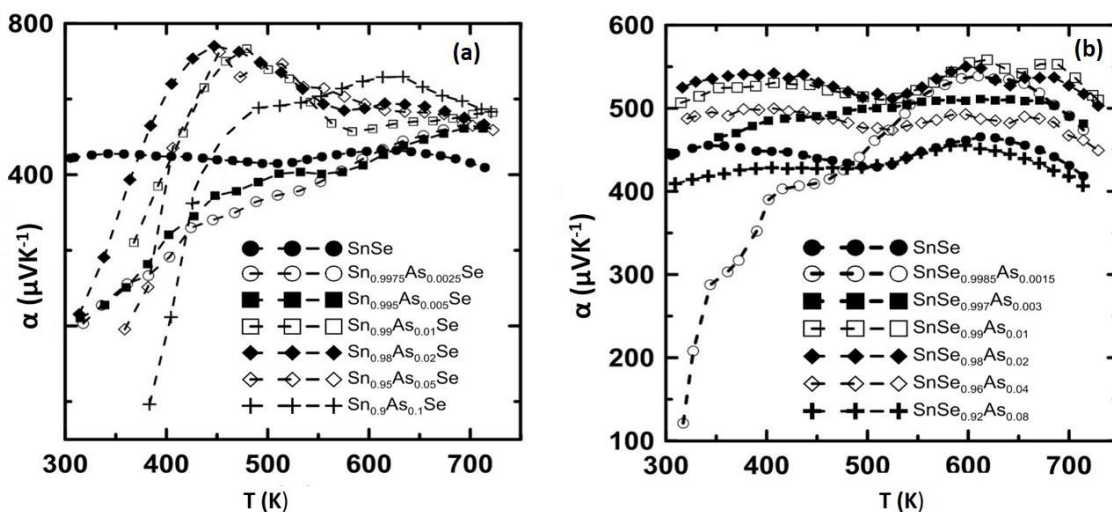
Systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ se v celém měřeném teplotním rozsahu chová jako polovodič. Z obrázku 35(a) je patrné, že již velmi nízké koncentrace arsenu vedou k prudkému poklesu elektrické vodivosti. U vzorků druhé série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ dochází oproti nedopovanému materiálu ke zvýšení elektrické vodivosti, která roste až do teploty 520 K. V oblasti od 520 K do 650 K mají vzorky kovový charakter, který nad 650 K střídá opětovný nárůst elektrické vodivosti. Tento nárůst může být vysvětlen tepelnou excitací nositelů přes pás zakázaných energií. Jediným vzorkem v sérii, který se od tohoto chování odlišuje je vzorek $\text{SnSe}_{0,9985}\text{As}_{0,0015}$, u kterého naopak dochází k poklesu elektrické vodivosti oproti čistému SnSe v celém měřeném teplotním rozsahu, což bude dále diskutováno v kapitole 2.8.3 zabývající se dopováním monokrystalických vzorků arsenem.



Obrázek 35 Elektrická vodivost vzorků (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$.

Seebeckův koeficient nedopovaného materiálu je kladný a teplotně prakticky nezávislý až na malou odchylku při ~ 520 K. Již velmi nízká koncentrace arsenu vede u systému $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ spolu s klesající teplotou k prudkému poklesu Seebeckova koeficientu, a dokonce změně znaménka, viz obr. 36(a). Tento přechod z p-typy na n-typ naznačuje, že se

atomy As chovají jako donory (i když velmi málo efektivní): $As_{Sn} \rightarrow As_{Sn}^+ + e^-$. Není ale zcela jasné, zda defekty As_{Sn} kompenzují nositele díky jejich n-typové povaze, nebo zda jejich přítomnost pouze vede k poklesu koncentrace nativních defektů. Systém $SnSe_{1-x}As_x$ kopíruje průběh nedopovaného materiálu až na vzorek $SnSe_{0,9985}As_{0,0015}$, jehož hodnoty Seebeckova koeficientu také prudce klesají s klesající teplotou, viz obr. 36(b).



Obrázek 36 Teplotní závislost Seebeckova koeficientu (a) pro systém $Sn_{1-x}As_xSe$ (b) pro systém $SnSe_{1-x}As_x$.

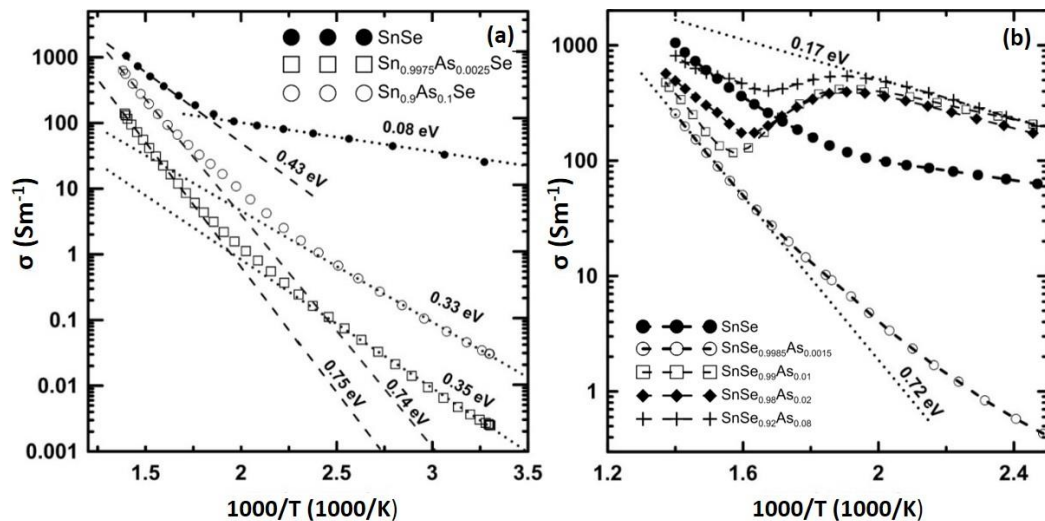
K vysvětlení odchylek transportních vlastností systému $Sn_{1-x}As_xSe$ byla sestavena Arrheniova závislost, tedy závislost logaritmu elektrické vodivosti na $1000/T$, viz obr. 37(a). Exponenciální nárůst elektrické vodivosti za vyšších teplot u nedopovaného SnSe odpovídá tepelné aktivaci volných nositelů. Arrheniovu závislost lze chápat tak, že cínové vakance se chovají jako mělké akceptory s nízkou aktivační energií, které tvoří akceptorové hladiny v blízkosti valenčního pásu. To je ve shodě s aktivační energií 0,08 eV v extrinsické části grafu následované tepelnou excitací. V grafu jsou kromě nedopovaného SnSe uvedeny dva další vzorky, a to s nejnižším a nejvyšším x . Je zřejmé, že již nejnižší koncentrace arsenu významně snižuje elektrickou vodivost materiálu.

Z toho lze usoudit, že atomy As na místě po Sn zabraňují tvorbě cínových vakancí. Pokles koncentrace záporně nabitých vakancí je spojen s poklesem koncentrace děr a tím i elektrické vodivosti. Seebeckův koeficient naznačuje, že kladně nabitě defekty kompenzované elektrony začínají hrát roli v oblasti nižších teplot ($\sim T < 450$ K).

Na základě omezené rozpustnosti As v SnSe nabízíme následující vysvětlení. Část atomů As se zabudovává do struktury na místě atomů Sn a vytváří kladně nabitý substituční defekt As_{Sn}^+ , který je kompenzován elektrony. Potlačení cínových vakancí může případně vést také k odhalení přítomnosti jiných kladně nabitých bodových defektů, které hrají roli

v transportních vlastnostech. Těmito defekty mohou být selenové vakance. Na základě našich výsledků lze očekávat, že v materiálu jsou přítomny oba druhy defektů a že právě díky potlačení cínových vakancí budou v systému dominantní selenové vakance. Vypočtené aktivační energie jak v oblasti nižších teplot ($\sim 0,35$ eV), tak v oblasti vyšších teplot ($\sim 0,75$ eV) korespondují s DFT výpočty pro přechody elektronů $V_{Se}(-1/0)$ a $V_{Se}(0/+1)$. Změna směrnice tak může být vysvětlena jako excitace elektronů, které byly původně zachyceny v selenových vakancích na pohyblivé extrinsické elektrony spolu se zvyšující se teplotou.

V Arrheniově závislosti pro druhý systém $SnSe_{1-x}As_x$, viz obr. 37(b), je u vzorku s nejnižším x opět patrný velký pokles elektrické vodivosti. Teplotní závislosti elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu spolu se závěry učiněnými pro systém $Sn_{1-x}As_xSe$ ukazují, že i malý počet atomů As substituovaných za Se silně potlačuje vznik cínových vakancí v SnSe.



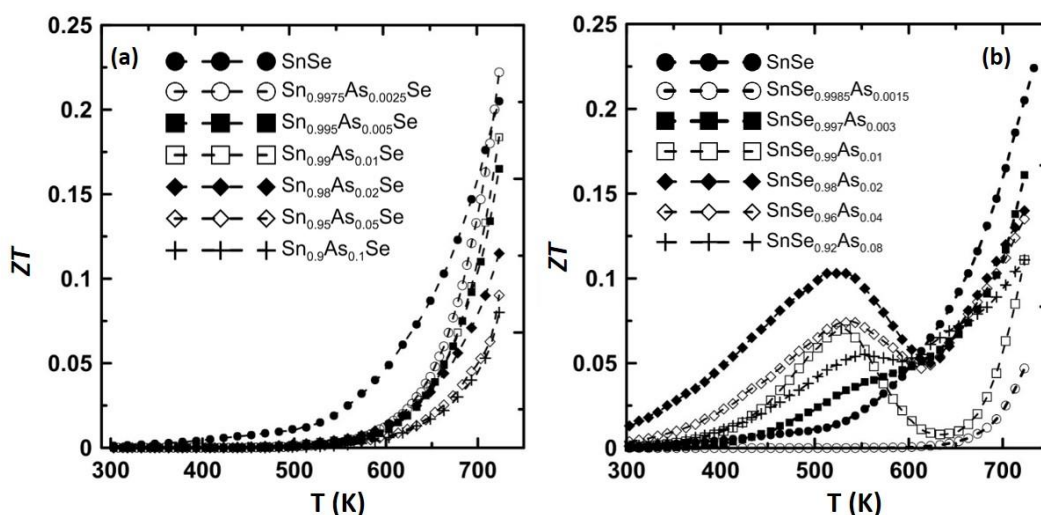
Obrázek 37 Arrheniova závislost elektrické vodivosti na $1000/T$ (a) pro systém $Sn_{1-x}As_xSe$, (b) pro systém $SnSe_{1-x}As_x$.

Další dopování ovšem vede ke zvýšení elektrické vodivosti. Seebeckův koeficient pro vzorky s $x \geq 0,03$ je kladný a má stejný průběh jako nedopovaný SnSe. U vzorků s $x \geq 0,01$ ukazuje Arrheniova závislost aktivační energii $0,17$ eV v oblasti nižších teplot. Tyto hodnoty mohou být spojeny se vznikem defektů As_{Se}^- , které v pásu zakázaných energií vytváří akceptorovou hladinu. Tato myšlenka se shoduje se změnami mřížkových parametrů a malým rozdílem v iontovém poloměru As^{3-} a Se^{2-} . Pokles elektrické vodivosti okolo 520 K může být spojen s úplnou ionizací defektů, tedy nasycením akceptorových hladin. K následujícímu zvýšení elektrické vodivosti za vyšších teplot dochází již v důsledku excitace přes pás zakázaných energií.

Dalším vysvětlením poklesu elektrické vodivosti a odchylky v Seebeckově koeficientu může být tání cínu, jak je naznačeno v [82]. Z fázového diagramu Sn-Se [83] plyne, že při 504 K se nachází eutektikum ($L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{SnSe}$). Přítomnost kovového cínu byla pozorována na všech našich vylisovaných tabletách (viz kapitola 2.8.2.1). Nesmíme opomenout ani přítomnost fáze SnAs, která byla pozorována u vzorků s $x \geq 0,03$. Tato fáze má při pokojové teplotě elektrickou vodivost $2 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ [84]. Přítomnost této sloučeniny a pokles mřížkových parametrů vedou k závěru, že malá část atomů As substituuje atomy Se za vzniku defektů As_{Se} , zatímco zbylá část As reaguje s cínem za vzniku SnAs. Defekty As_{Se} u nízkých x brání vzniku cínových vakancí. Se zvyšujícím se obsahem arsenu se však As_{Se} stávají hlavním zdrojem děr, které jsou příčinou nárůstu elektrické vodivosti a “obnovení” kladných hodnot Seebeckova koeficientu. Po dosažení limitu rozpustnosti v tomto systému reaguje As s Sn za vzniku druhé fáze SnAs, což bylo také potvrzeno PXRD analýzou (viz kapitola 2.8.2.1).

2.8.2.3 Tepelná vodivost a parametr ZT

U všech vzorků činí elektronická složka tepelné vodivosti pouze okolo 0,5 % z celkové tepelné vodivosti, a proto ji tedy můžeme zanedbat. Spolu se zvyšujícím se x tepelná vodivost u obou systémů klesá až do $x \leq 0,02$ pro $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $x \leq 0,01$ pro $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. U vyšších obsahů arsenu dochází k jejímu opětovnému nárůstu. S ohledem na výsledky rentgenové difrakce je tento nárůst pravděpodobně spojen s tvorbou dalších fází (As respektive SnAs). Série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, která obsahuje vysoce vodivou fázi SnAs tak logicky vykazuje mnohem vyšší nárůst tepelné vodivosti než série obsahující As.



Obrázek 38 Teplotní závislost parametru termoelektrické účinnosti ZT (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$.

Parametr ZT u série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ je u všech dopovaných vzorků nižší než u vzorku nedopovaného (viz obr. 38(a)), zřejmě v důsledku poklesu koncentrace děr, a tedy i elektrické vodivosti. Se zvyšující se teplotou se prudce zvyšuje i parametr ZT . Vzorky s obsahem arsenu $0,0025 \geq x \geq 0,01$ v oblasti nejvyšších měřených teplot dosahují stejných hodnot jako vzorek nedopovaný. Vzorek $\text{Sn}_{0,9975}\text{As}_{0,0025}\text{Se}$ dokonce dosahuje hodnot o něco vyšších. Takto nízké koncentrace arsenu by jen těžko mohly změnit pásovou strukturu materiálu. Pravděpodobněji As usnadňuje při vyšších teplotách tvorbu defektů, které jsou výhodné pro termoelektrické vlastnosti SnSe. Prudký nárůst ZT by sliboval jeho další zlepšení za vyšších teplot, než které byly měřeny v této studii. Stabilita vzorků za zvýšených teplot je ovšem diskutabilní. ZT u vzorků druhého systému $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ značně převyšuje nedopovaný vzorek do ~ 520 K, viz obr 38(b). Za touto teplotou prudce klesá a je nižší než u vzorku nedopovaného, díky saturaci defektů, viz obr. 35(b).

V obou sériích atomy arsenu efektivně potlačují vznik cínových vakancí. Rozpustnost As je v obou systémech velmi podobná ($x \leq 0,02$ u $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $x \leq 0,03$ u $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$). Studie polykrystalických vzorků tedy vede k závěru, že se arsen chová jako amfoterní dopant, který do matrice vstupuje na místo kationtů (As_{Sn^+}) i aniontů (As_{Se^-}). Žádný z těchto defektů však významně nepřispívá k elektronickému transportu. Termoelektrické vlastnosti jsou ovlivněny tvorbou dalších fází (inkluze As a amorfní As-Se fáze u $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a SnAs u $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$). Termoelektrická účinnost se tak buďto vůbec nezvyšuje ($\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$), nebo se zvyšuje pouze ve středním intervalu měřených teplot ($\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$). Abychom mohli blíže určit charakter interakce arsenu se strukturou SnSe a především intrinsickými defekty, byly obě dopovací řady následně připraveny v monokrystalické formě.

2.8.3 Ambivalentní dopování monokrystalických vzorků SnSe arsenem

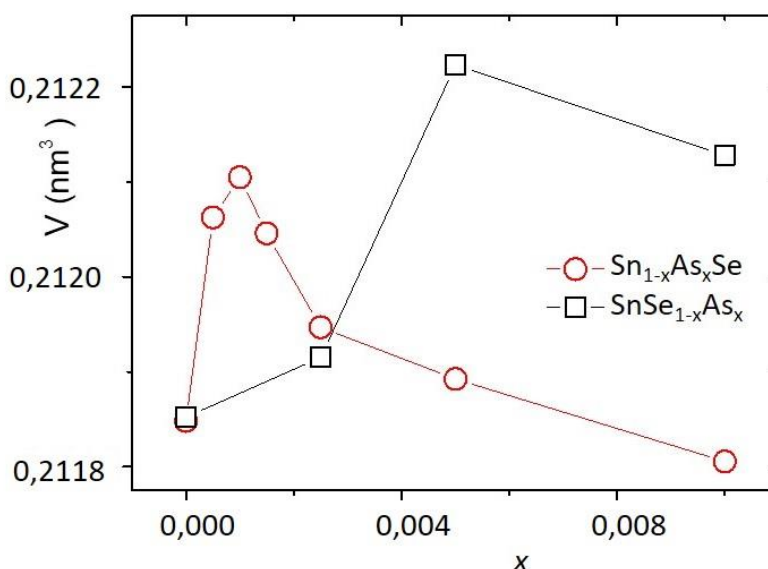
Na základě výsledků dopovací studie polykrystalických vzorků byly pro důkladnější prozkoumání zabudovávání a vlivu arsenu na strukturu a vlastnosti SnSe připraveny obě série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ také v monokrystalické podobě. Vzhledem k omezené rozpustnosti arsenu v SnSe jsme se omezili na nízké koncentrace. Výsledky dopovací studie na monokrystalech jsou shrnuty v článku [85].

2.8.3.1 Analýza struktury a složení

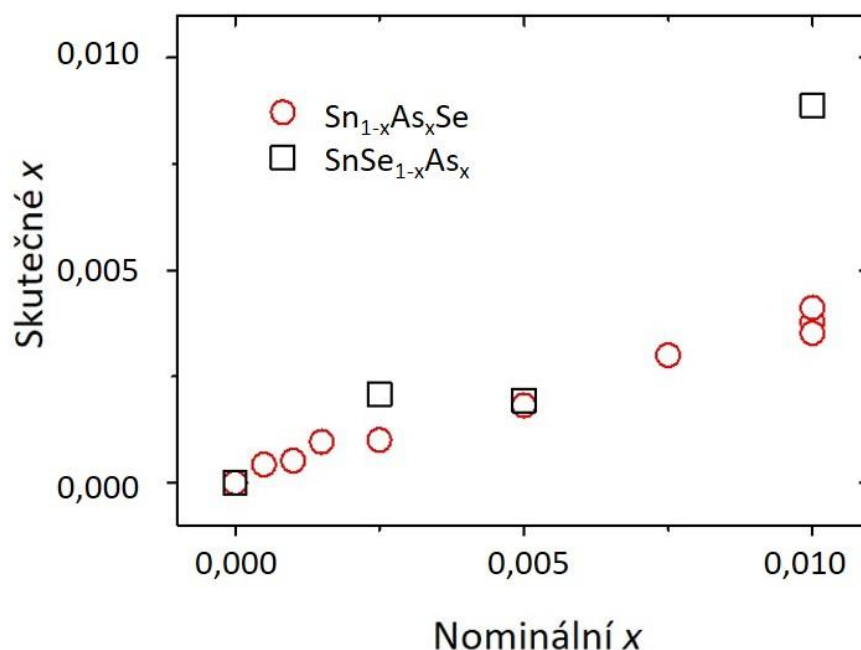
Z výsledků práškové rentgenové difrakce vyplývá, že všechny připravené monokrystaly jak v sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, tak v sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ neukazují na přítomnost cizí fáze až do $x = 0,01$.

Velikost změny mřížkových parametrů a a b je u série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ pouze v rámci experimentální chyby. Naopak parametr c a objem elementární buňky spolu se zvyšující se koncentrací arsenu významně rostou až do složení $x = 0,005$, kde dosahují maxima, viz obr. 39. To naznačuje, že limit rozpustnosti arsenu se v této sérii pohybuje ve skutečnosti okolo $x \approx 0,005$.

U série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ je průběh mřížkových parametrů složitější. Všechny parametry dosahují maxima u vzorku $x = 0,001$ a pro vyšší obsahy arsenu společně s objemem elementární buňky klesají. Především, že maximum mřížkových parametrů odpovídá minimu koncentrace cínových vakancí nalezeným pozitronovou anihilační spektroskopií, jak bude diskutováno dále.



Obrázek 39 Objem elementární buňky V v závislosti na obsahu arsenu x pro monokrystaly $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. Chyba činí $\pm 0,0001 \text{ nm}^3$.



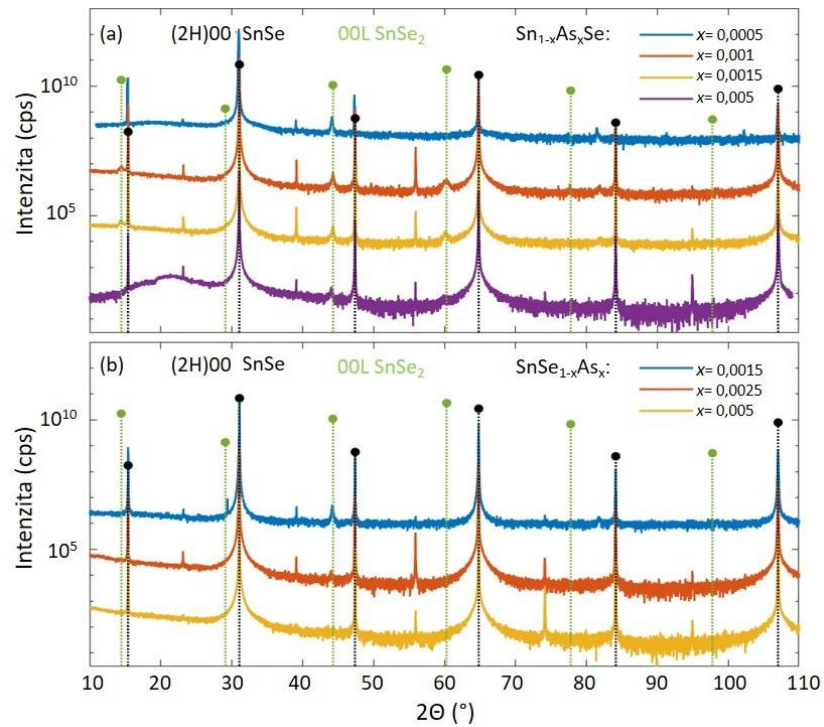
Obrázek 40 Skutečný obsah arsenu v monokrystalech $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ stanovený metodou ICP-OES.

Abychom přesněji určili rozpustnost As v SnSe, byly připravené monokrystaly zkoumány metodou ICP-OES. Výsledky shrnuje obr. 40. V sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ je skutečný obsah arsenu podstatně nižší, než je jeho nominální hodnota. To naznačuje, že při růstu krystalů dochází k segregaci arsenu. V případě druhé série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ je nominální a skutečný obsah arsenu srovnatelný. Z těchto výsledků lze usuzovat, že atomy As v SnSe preferují substituci za atomy Se, což je v rozporu se studií polykrystalů.

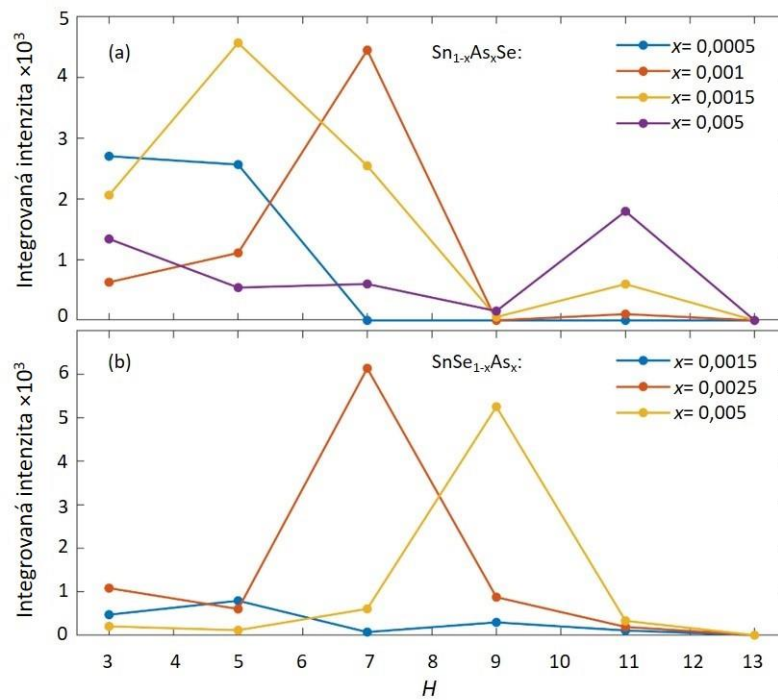
Detailní studium struktury monokrystalických vzorků bylo provedeno rentgenovou difrakcí s vysokým rozlišením. Na vzorcích byla provedena série dlouhých $2\Theta/\omega$ symetrických 00H skenů (povrch SnSe měl orientaci (100)), ve kterých bylo difraktované záření integrováno v laterálním (ω) směru v rozmezí $\pm 1^\circ$. Za použití tohoto přístupu byly do spektra přidány intenzity pocházející z různě pootočených zrn, takže mozaicita má na výslednou křivku zanedbatelný vliv, viz obr. 41.

Kromě píků H00 se sudým H se v materiálech vyskytují i píky H00 s lichým H, které jsou pro centrosymetrickou strukturu SnSe zakázané. Ačkoli jsou tyto píky velmi slabé, přesto můžeme pozorovat posun maxima obalové křivky pro kvazi-zakázané píky spolu se zvyšujícím se obsahem arsenu směrem k vyšším 2Θ , viz obr. 42. Ačkoliv interpretace tohoto jevu zatím není zcela jasná, jeho příčinou je zřejmě uspořádání bodových defektů. Množství druhé fáze SnSe_2 klesá spolu se zvyšujícím se množstvím arsenu v materiálu, což je patrné zejména u série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, viz obr. 41. V této sérii nejsou ve spektru přítomny žádné čáry

SnSe₂ od $x \geq 0,005$. Průměrná vertikální velikost inkluzí SnSe₂ byla určena ze šířek difrakčních maxim na 10 ± 2 nm (~ 25 monovrstev).



Obrázek 41 Symetrické $2\Theta/\omega$ skeny (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. Pro lepší orientaci jsou křivky vertikálně posunuty. Pozice a relativní výšky píků H00 SnSe (sudé H) a 00L SnSe₂ jsou označeny černými a zelenými čarami.



Obrázek 42 Intenzity kvazi-zakázaných píků H00 SnSe (liché H) v relativním poměru ku nejintenzivnějšímu maximu 400 SnSe (a) pro systém $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$, (b) pro systém $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$.

2.8.3.2 Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS)

Doby života pro pozitrony zachycené v různých defektech v arsenem dopovaných monokrystalech SnSe získané *ab initio* výpočty shrnuje tabulka 3. Kromě doby života pozitronu v bezdefektním SnSe a v cínové a selenové vakanci jsou zde uvedeny také vypočtené doby života pozitronu zachyceného v komplexních defektech.

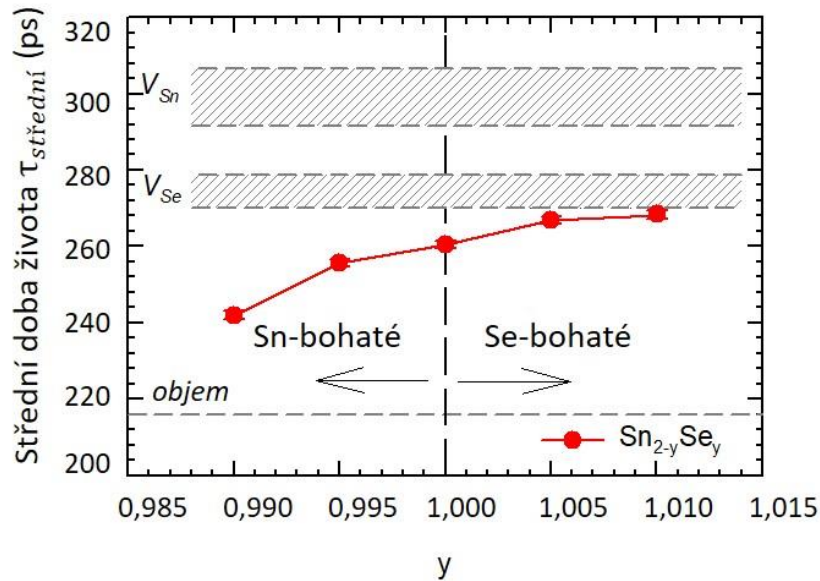
Tabulka 3 Vypočtené doby života pozitronu zachyceného v různých defektech v arsenem dopovaném SnSe (fáze *Pnma*).

Stav pozitronu (místo zachycení)	τ (ps)
Bezdefektní monokrystalický materiál (objem)	217
V_{Sn}	308
V_{Se}	279
$V_{Sn} + V_{Se}$	358
$V_{Sn} + 2 V_{Se}$	396
$V_{Sn} + 3 V_{Se}$	431
$AS_{Se} + V_{Sn}$	307
$AS_{Se} + 2V_{Sn}$	315
$AS_{Se} + 3V_{Sn}$	322
$AS_{Se} + 4V_{Sn}$	331
$AS_{Sn} + V_{Se}$	284
$AS_{Sn} + 2V_{Se}$	301
$AS_{Sn} + 3V_{Se}$	314
$V_{Sn} + AS_{Se} + V_{Se}$	357

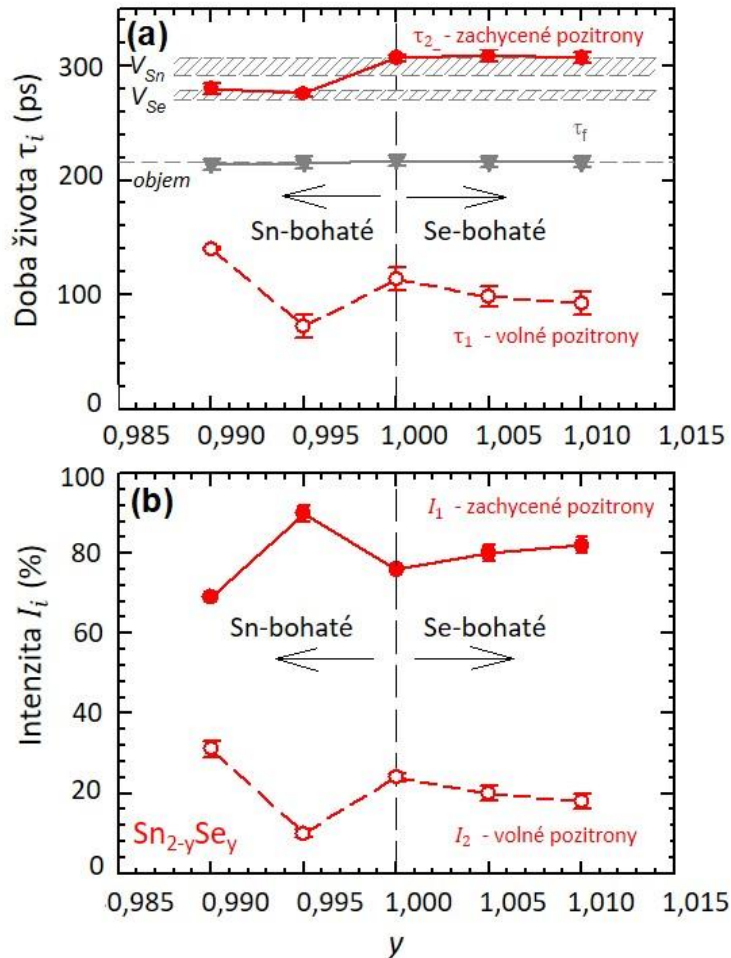
Jak již bylo diskutováno v kapitole 2.8.2 týkající se dopování polykrystalického SnSe, atomy arsenu reagují s intrinsickými defekty v SnSe, v důsledku čehož dochází ke změně stechiometrie. Pro posouzení vlivu nestechiometrie na vznik bodových defektů tak nejprve byla zkoumána řada nestechiometrických vzorků $Sn_{2-y}Se_y$ ($y = 0,99-1,01$). Vývoj střední doby života pozitronů v závislosti na stechiometrii vzorků ukazuje obr. 43. Z grafu lze vyčíst, že střední doba života pozitronů ve stechiometrickém SnSe činí ≈ 260 ps. U vzorků bohatých na selen ($y > 1$) je $\tau_{střední}$ vyšší, u vzorků bohatých na cín ($y < 1$) je nižší.

LT spektra byla dále rozložena na dvě složky, viz obr. 44(a). Složka τ_1 , která je nižší, než vypočtená doba života pozitronu v objemu materiálu může být přiřazena volným

pozitronům. Složka τ_2 , která je naopak vyšší, než vypočtená hodnota představuje pozitrony zachycené v defektech. Odpovídající intenzity znázorňuje obr. 44(b).

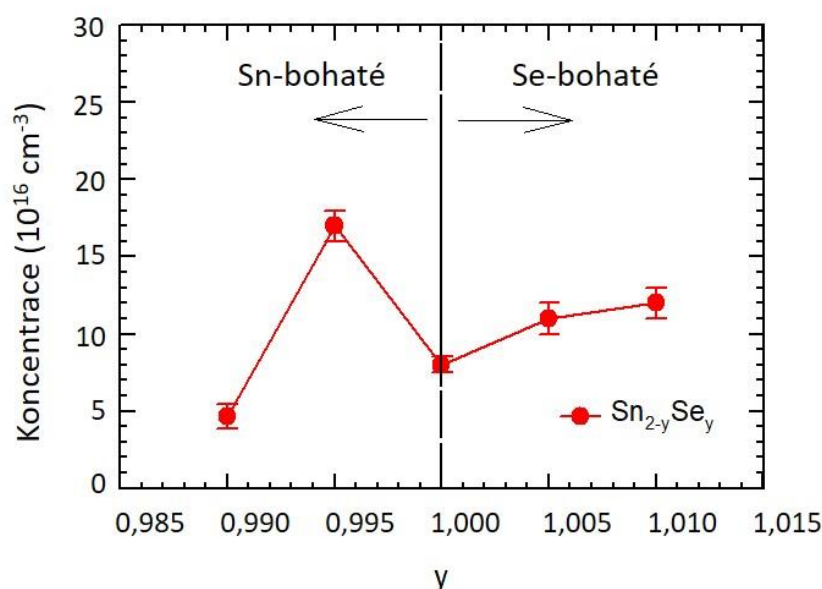


Obrázek 43 Střední doba života pozitronu v závislosti na stechiometrii vzorků ze série $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$.



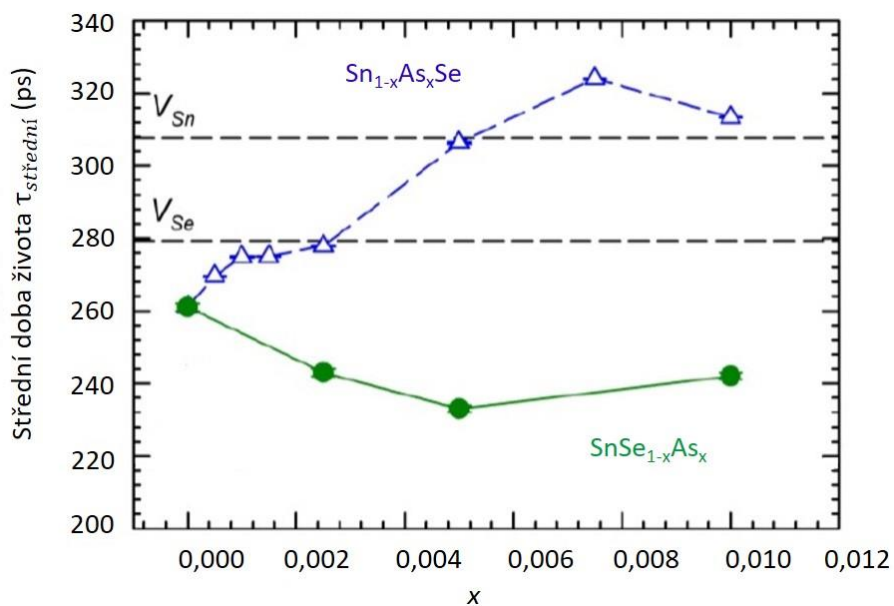
Obrázek 44 Doby života pozitronů v nestechiometrických krystalech $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$: (a) vývoj složek τ_1 a τ_2 rozlišitelných ve spektru v závislosti na složení krystalů, (b) příslušné relativní intenzity I_1 a I_2 .

Z obr. 44(a) je patrné, že veličiny τ_f a τ_B jsou srovnatelné, tudíž byly naplněny předpoklady STM modelu. Zároveň je jasné, že pozitrony zachycené ve vzorcích bohatých na selen mají vyšší dobu života τ_2 , která je srovnatelná s vypočtenou dobou života pozitronů zachycených v cínových vakancích. Naopak pozitrony zachycené ve vzorcích bohatých na cín mají kratší dobu života τ_1 , která je srovnatelná s vypočtenou dobou života pozitronů zachycených v selenových vakancích. Z toho vyplývá, že krystaly bohaté na selen obsahují cínové vakance, stejně jako stechiometrický SnSe. Krystaly bohaté na cín naopak obsahují selenové vakance. Koncentrace těchto vakancí byla vypočtena za využití vzorce (1.74) a její závislost na y je znázorněna na obr. 45. Experimentálně nalezená doba života pozitronů v objemu SnSe je 217 ps.

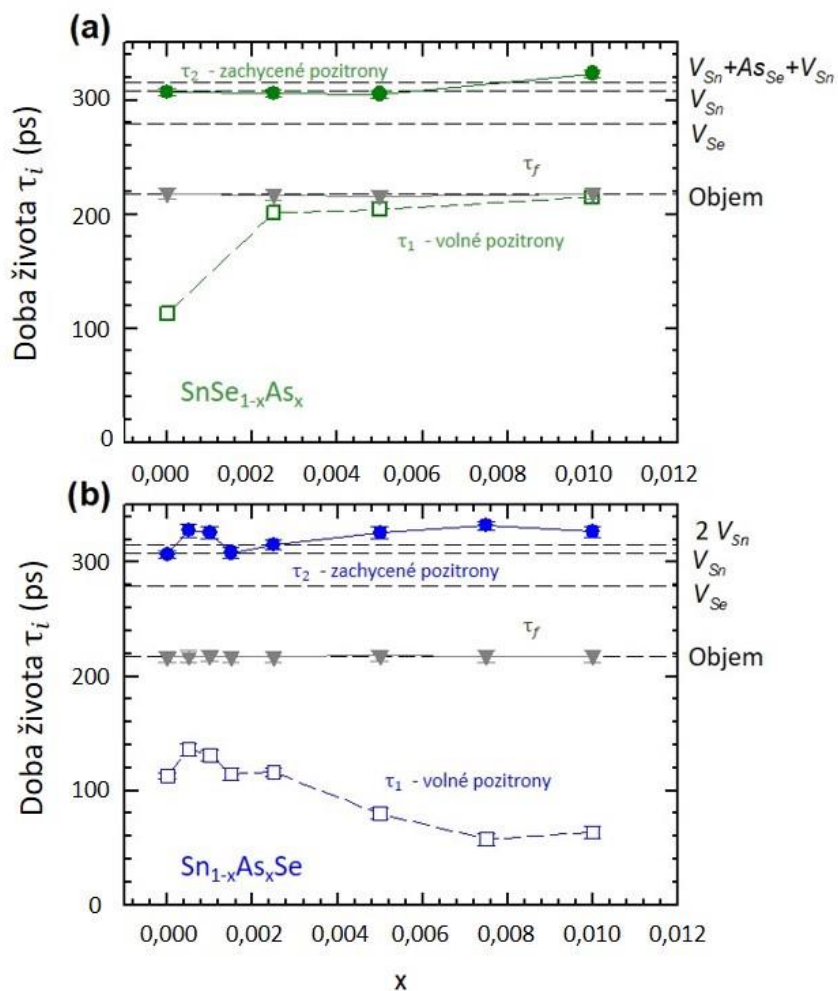


Obrázek 45 Koncentrace bodových defektů nalezených v LT spektru nestechiometrických vzorků $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$.

Obrázek 46 shrnuje vývoj $\tau_{střední}$ v závislosti na obsahu arsenu. Je zřejmé, že u obou sérií je průběh výrazně odlišný. U série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ se $\tau_{střední}$ s narůstajícím obsahem arsenu snižuje a přibližuje se k hodnotám pro pozitron zachycený v objemu bezdefektního krystalu SnSe. Tento pokles naznačuje, že se počet pozitronů, které anihilují v zachycených stavech, snižuje. Nejnižší koncentraci defektů v této sérii nalézáme u vzorku se složením $x = 0,005$, což odráží nestechiometrii formálně stechiometrického SnSe (viz obr. 46). Z rentgenové difrakce vyplývá, že tento vzorek má z celé série největší objem elementární buňky, viz obr. 39. Naopak u série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ se s narůstajícím obsahem arsenu $\tau_{střední}$ zvyšuje až nad hodnoty 300 ps. To znamená, že v této sérii dochází k anihilaci pozitronů především v zachycených stavech.



Obrázek 46 Střední doba života pozitronu $\tau_{střední}$ v závislosti na obsahu arsenu pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ a $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$.

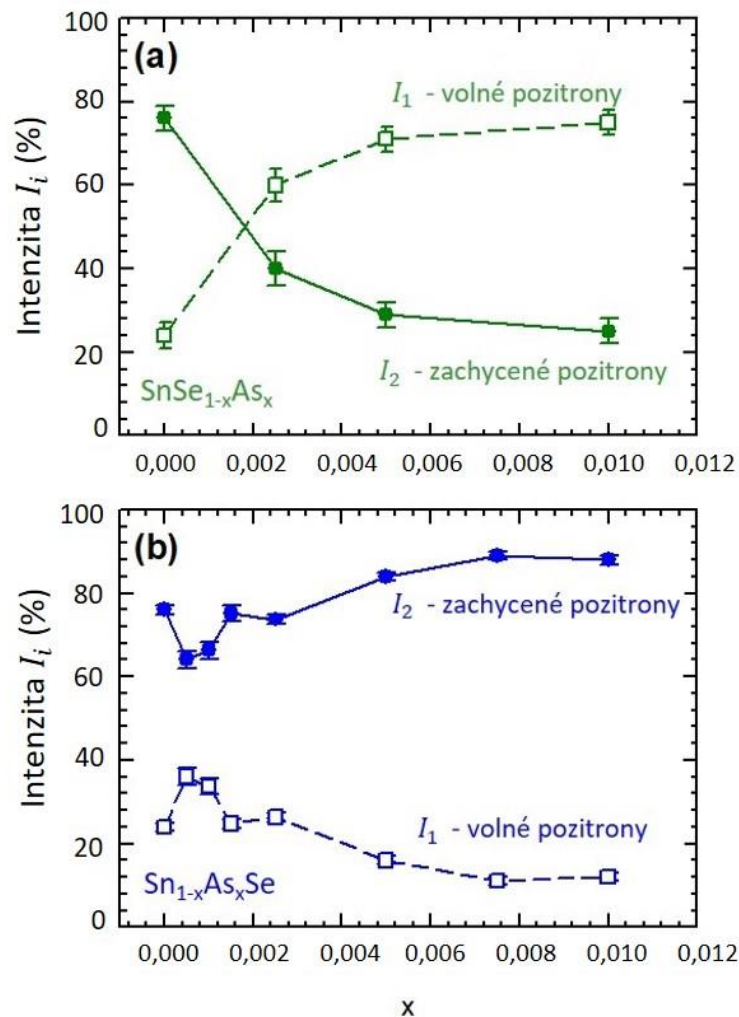


Obrázek 47 Vývoj doby života τ_i jednotlivých složek rozlišitelných v LT spektru v závislosti na obsahu arsenu (a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, (b) pro sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. Veličina τ_f byla vypočtena za pomoci rovnice (1.73).

Obrázek 47 ukazuje doby života τ_i jednotlivých složek rozlišených v LT spektru v závislosti na obsahu arsenu pro obě série. U série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ (viz obr. 47(a)) se doba života volných pozitronů τ_1 s narůstajícím obsahem arsenu blíží době života v bezdefektním krystalu SnSe ($\tau_B = 217$ ps). Důvodem je úbytek cínových vakancí, které, jak jsme viděli, za pokojové teploty představují v SnSe dominantní typ defektů. Doba života zachycených pozitronů τ_2 se pohybuje okolo 307 ps a pro vzorek o složení $x = 0,01$ se zvyšuje až na ≈ 315 ps.

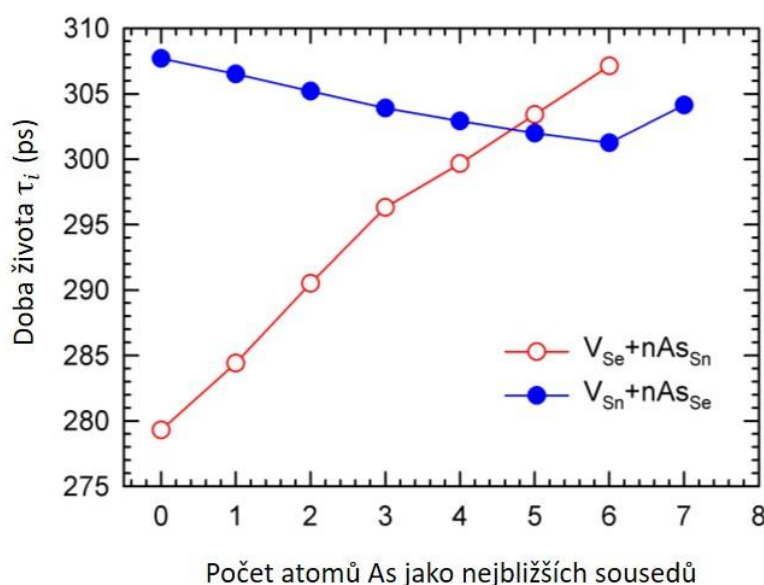
U série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ (viz obr. 47(b)) se doba života volných pozitronů τ_1 s narůstajícím obsahem arsenu naopak snižuje, což naznačuje výrazný záchyt pozitronů v defektech. Doba života τ_2 zachycených pozitronů se pohybuje okolo hodnoty ≈ 320 ps.

Vývoj odpovídajících intenzit I_i jednotlivých složek τ_i rozlišitelných v LT spektru v závislosti na obsahu arsenu shrnuje obr. 48. Z průběhu této závislosti lze vyvodit, že koncentrace míst, kde se mohou pozitrony zachytit, s narůstajícím obsahem arsenu u série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ klesá, zatímco u série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ stoupá.



Obrázek 48 Vývoj intenzit I_i jednotlivých složek rozlišitelných v LT spektru v závislosti na obsahu arsenu (a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, (b) pro sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. Intenzity jsou normalizovány, takže $\sum_i I_i = 100$ %.

Abychom mohli posoudit blízké okolí jednotlivých defektů, uvádíme na obr. 49 vypočtené doby života pozitronů zachycených v cínových a selenových vakancích v závislosti na počtu atomů arsenu v jejich nejbližším okolí (*nearest neighbour*, NN). Z grafu je patrné, že doba života pozitronů zachycených v selenové vakanci výrazně narůstá spolu s narůstajícím počtem arsenových atomů jako nejbližších sousedů. Na druhou stranu, doba života pozitronů zachycených v cínové vakanci s narůstajícím počtem arsenových atomů v nejbližším okolí klesá, a to až do počtu 6. Pro komplex $V_{Sn} + 7As_{Se}$ se doba života pozitronu opět mírně zvyšuje.



Obrázek 49 Vývoj vypočtených dob života τ_i selenových a cínových vakancí v závislosti na počtu atomů arsenu As_{Sn} a As_{Se} oklopujících tyto vakance na pozicích jejich nejbližších sousedů.

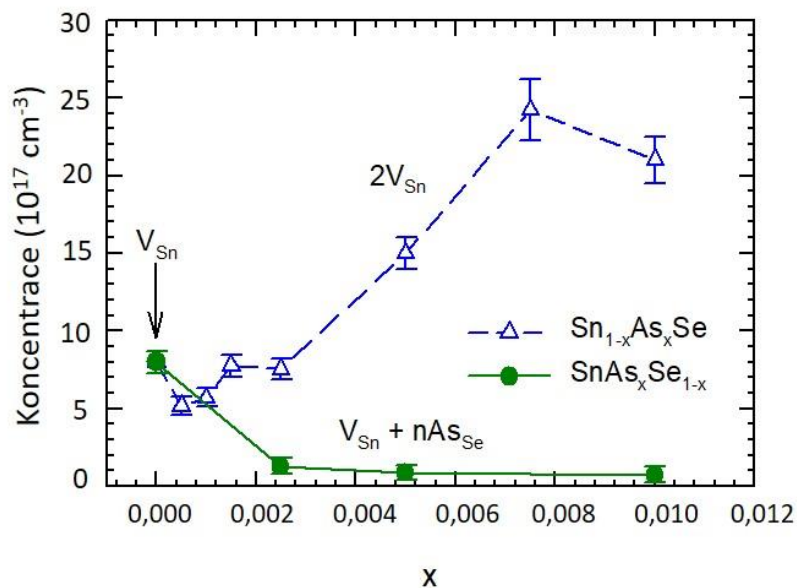
Doba života zachycených pozitronů u nedopovaného vzorku ($x = 0$) činí $\tau_2 \sim 307$ ps. Tato hodnota je v souladu s vypočtenou dobou života pro pozitron zachycený v cínové vakanci. V nedopovaném vzorku, který se nachází v rovnovážném stavu při 293 K, jsou tedy dominantním typem defektů cínové vakance, jak bylo diskutováno již v kapitole 2.8.1.2.

Vývoj koncentrace vakancí v závislosti na obsahu arsenu se u obou sérií výrazně liší. U série $SnSe_{1-x}As_x$ vede dopování arsenem k výraznému poklesu koncentrace cínových vakancí. V této sérii atomy arsenu v mřížce přednostně obsazují místa po atomech selenu a vytváří tak bodové defekty As_{Se} (jak bude diskutováno dále). Přitom se mírně zvyšuje energie tvorby cínových vakancí. To vede ke snížení jejich koncentrace v materiálu. Zbývající cínové vakance jsou přednostně koordinovány atomy arsenu. Tento proces koordinace cínových vakancí a bodových defektů As_{Se} je podpořen výsledky CDB analýzy, které budou rovněž diskutovány dále v textu.

Nárůst doby života zachycených pozitronů τ_2 u vzorku o složení $x = 0,01$ (viz obr. 47(a)) může být vysvětlen vznikem komplexů $2V_{Sn}$, které se mohou dále obklopovat As_{Se} . Tyto defekty mají dobu života okolo 315 ps. Selenové vakance mohou být z pravděpodobných defektů v sérii $SnSe_{1-x}As_x$ vyloučeny, jelikož doba života pozitronů zachycených v těchto defektech činí ≈ 279 ps, což je značně kratší doba než doba života τ_2 naměřená v experimentu. Navíc doba života pozitronů zachycených v selenové vakanci se výrazně zvyšuje se zvyšujícím se počtem atomů arsenu v jejím okolí (viz obr. 49). Tento jev ovšem v experimentu nebyl pozorován.

U série $Sn_{1-x}As_xSe$ naopak koncentrace míst, kde se může pozitron zachytit, spolu s rostoucím obsahem arsenu roste. To se projevuje nárůstem intenzity I_2 zachycených pozitronů s dobou života ≈ 320 ps, viz obr. 48(b). Tato složka může být opět přiřazena pozitronům zachyceným v komplexech tvořených několika cínovými vakancemi, nejpravděpodobněji $2V_{Sn}$. Doba života volných pozitronů τ_1 se zkracuje v souladu s STM modelem [86].

Koncentrace cínových vakancí $[V_{Sn}]$ nedopovaného vzorku a komplexů $[V_{Sn} + nAs_{Se}]$ pro sérii $SnSe_{1-x}As_x$ a $[2V_{Sn}]$ pro sérii $Sn_{1-x}As_xSe$ vypočtená z LT dat je uvedena na obrázku 50. Z grafu vyplývá, že koncentrace defektů spolu s narůstajícím obsahem arsenu u série $SnSe_{1-x}As_x$ klesá, zatímco u série $Sn_{1-x}As_xSe$ naopak stoupá. Pro velmi nízké obsahy arsenu ($x \leq 0,001$) se koncentrace cínových vakancí ovšem snižuje i u série $Sn_{1-x}As_xSe$. To naznačuje, že $SnSe$ není zcela přísným daltonidem, ale dovoluje ve své struktuře malou nestechiometrii. Jak již bylo diskutováno v kapitole 2.8.1, při teplotě místnosti se v $SnSe$ přirozeně vyskytují cínové vakance. Domníváme se, že část atomů As i v sérii $Sn_{1-x}As_xSe$ vytváří bodové defekty As_{Se} , které, jak víme, zvyšují energii tvorby cínových vakancí. Tím pádem zřejmě i u vzorků ze série $Sn_{1-x}As_xSe$ s velmi nízkým obsahem arsenu dochází ke snížení koncentrace cínových vakancí. Přestože preferenční substituce atomů As za atomy Se zvyšuje energii tvorby cínových vakancí, posunutí stechiometrie směrem ke složení chudému na Sn však vede ke vzniku cínových vakancí. To potvrzují výsledky získané pro nestechiometrickou sérii $Sn_{2-y}Se_y$, viz obr. 46 a 50. Tato situace nastává u série $Sn_{1-x}As_xSe$, kde malá část atomů As substituují atomy Se místo atomů Sn , což vede při vyšším obsahu As k posunu ve stechiometrii (nedostatku cínu) a tedy i ke tvorbě cínových vakancí. Jejich tvorba je patrná především u vyšších koncentrací arsenu. Ve skutečnosti by tedy měla být série $Sn_{1-x}As_xSe$ vnímána spíše jako $Sn_{1-x}(As,Se)_{1+x}$. Naopak v sérii $SnSe_{1-x}As_x$ dopant substituují téměř výlučně atomy Se a případný malý posun ve stechiometrii hraje zanedbatelnou roli.

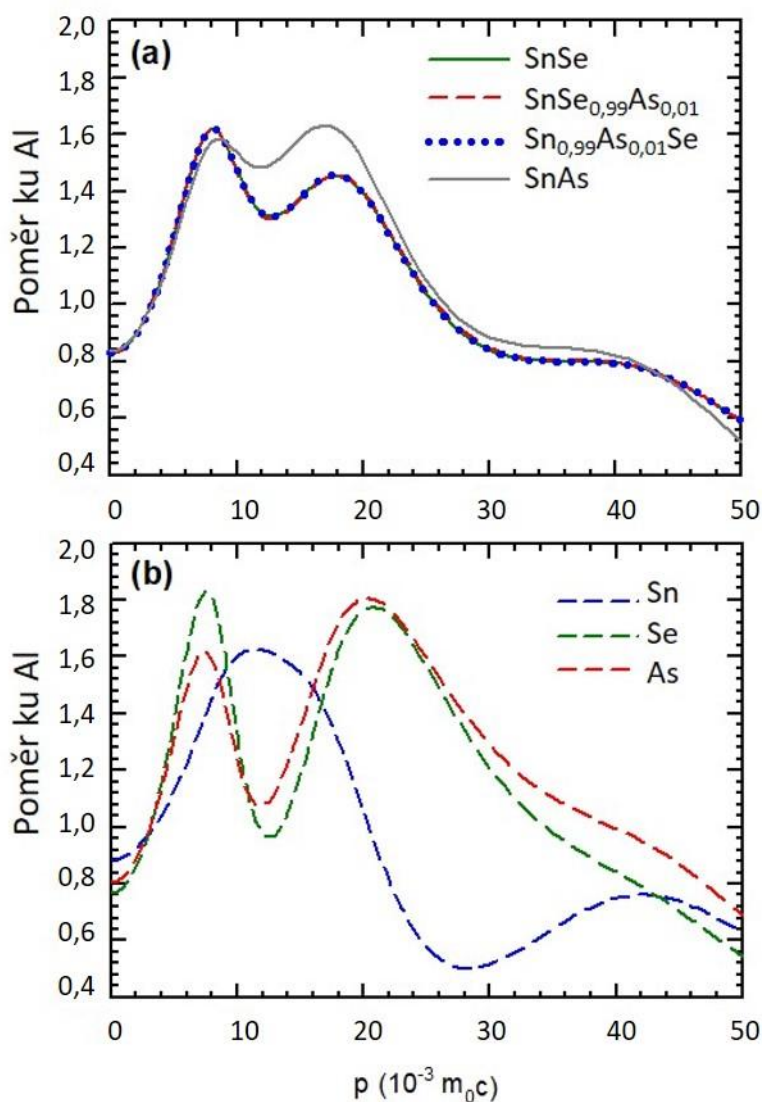


Obrázek 50 Koncentrace defektů určená LT spektroskopií pro obě série arsenem dopovaných monokrystalů SnSe v závislosti na obsahu arsenu.

Výše nastíněné závěry podporují také CDB křivky. Oblast vysokých hybností ($p \sim 10 \times 10^{-3} m_0c$) představuje především příspěvek od pozitronů anihilovaných vnitřními elektrony, které nejsou ovlivněny účastí ve vazbě. Analýza této oblasti hybností tak poskytuje informaci o lokálním chemickém okolí míst, kde dochází k anihilaci pozitronů.

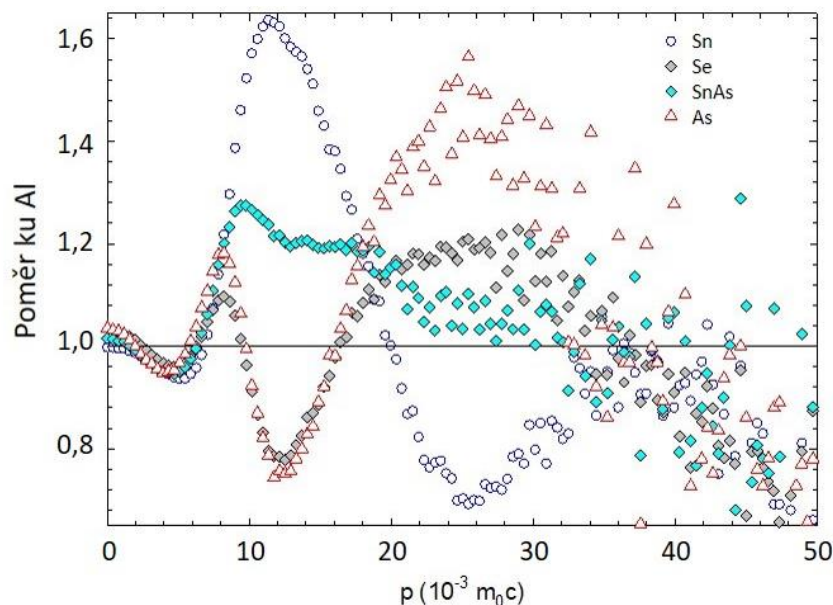
Vypočtené CDB křivky (vztažené ku čistému temperovanému Al) pro bezdefektní monokrystal SnSe jsou uvedeny na obrázku 51(a). V arsenem dopovaném SnSe jsou pozitrony anihilovány buď elektrony, které náleží atomům Sn, Se nebo As. Množství pozitronů anihilovaných elektrony patřícími cínovým a selenovým atomům v perfektním stechiometrickém krystalu je srovnatelné, konkrétně 53 % a 47 %. Na obr. 51(a) jsou také uvedeny vypočtené CDB křivky pro $\text{SnSe}_{0.99}\text{As}_{0.01}$ a $\text{Sn}_{0.99}\text{As}_{0.01}\text{Se}$, tedy pro vzorky s nejvyšším obsahem arsenu z obou sérií. Počet pozitronů, které byly anihilovány elektrony patřícími arsenovým atomům se u těchto vzorků pohybuje okolo 1 % a vypočtené CDB křivky se prakticky shodují s křivkou pro perfektní SnSe. Vzhledem k velmi nízkému obsahu arsenu a faktu, že atomy As a Se mají zcela zaplněné hladiny 3d to není nijak překvapující. Díky nízké koncentraci jsou tedy arsenové atomy, které neobklopují vakance a netvoří komplexy, pro CDB analýzu prakticky nedetekovatelné. Příspěvek od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími arsenovým atomům může být prostřednictvím CDB zaznamenán pouze tehdy, když jsou atomy arsenu vázány s místem záchytu pozitronů, konkrétně s cínovými vakancemi. Obrázek 51(b) ukazuje vypočtené příspěvky pozitronů anihilovaných elektrony náležejícími Sn, Se a As atomům normalizované ve stejné oblasti.

Příspěvek selenových elektronů je charakterizován dvěma píky při $p \approx 8 \times 10^{-3} m_0c$ a $25 \times 10^{-3} m_0c$. CDB křivka pro As je velmi podobná křivce pro Se díky obdobné elektronové konfiguraci obou prvků (oba prvky mají zcela zaplněnou 4s a 3d hladinu, atom As má v hladině 4p o jeden elektron méně, než atom Se). Výrazným rysem příspěvku cínových elektronů je široký pík při $p \approx 11 \times 10^{-3} m_0c$, který je následován širokým minimem při $p \approx 28 \times 10^{-3} m_0c$.



Obrázek 51 (a) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku čistému Al) pro bezdefektní krystal SnSe a pro bezdefektní krystaly SnAs_{0,01}Se_{0,99} a Sn_{0,99}As_{0,01}Se. V grafu je také uvedena vypočtená CDB křivka pro sloučeninu SnAs. (b) Vypočtené CDB křivky (vztažené ku čistému Al) reprezentující příspěvky pozitronů anihilovaných elektrony náležejícími atomům Sn, Se a As. Tyto křivky jsou normalizovány ve stejné oblasti.

Experimentální CDB křivky pro referenční vzorky čistého Sn a Se jsou zobrazeny na obr. 52. Jelikož jsme neměli k dispozici referenční vzorek pro čistý As, byla místo něj použita stechiometrická sloučenina SnAs (struktura NaCl, mřížkový parametr $a = 5,725 \text{ \AA}$ [84]). Křivka pro tento referenční vzorek SnAs je v grafu uvedena také. *Ab initio* výpočty ukazují, že 47 % pozitronů je v této sloučenině anihilováno elektrony, které náleží atomům As.



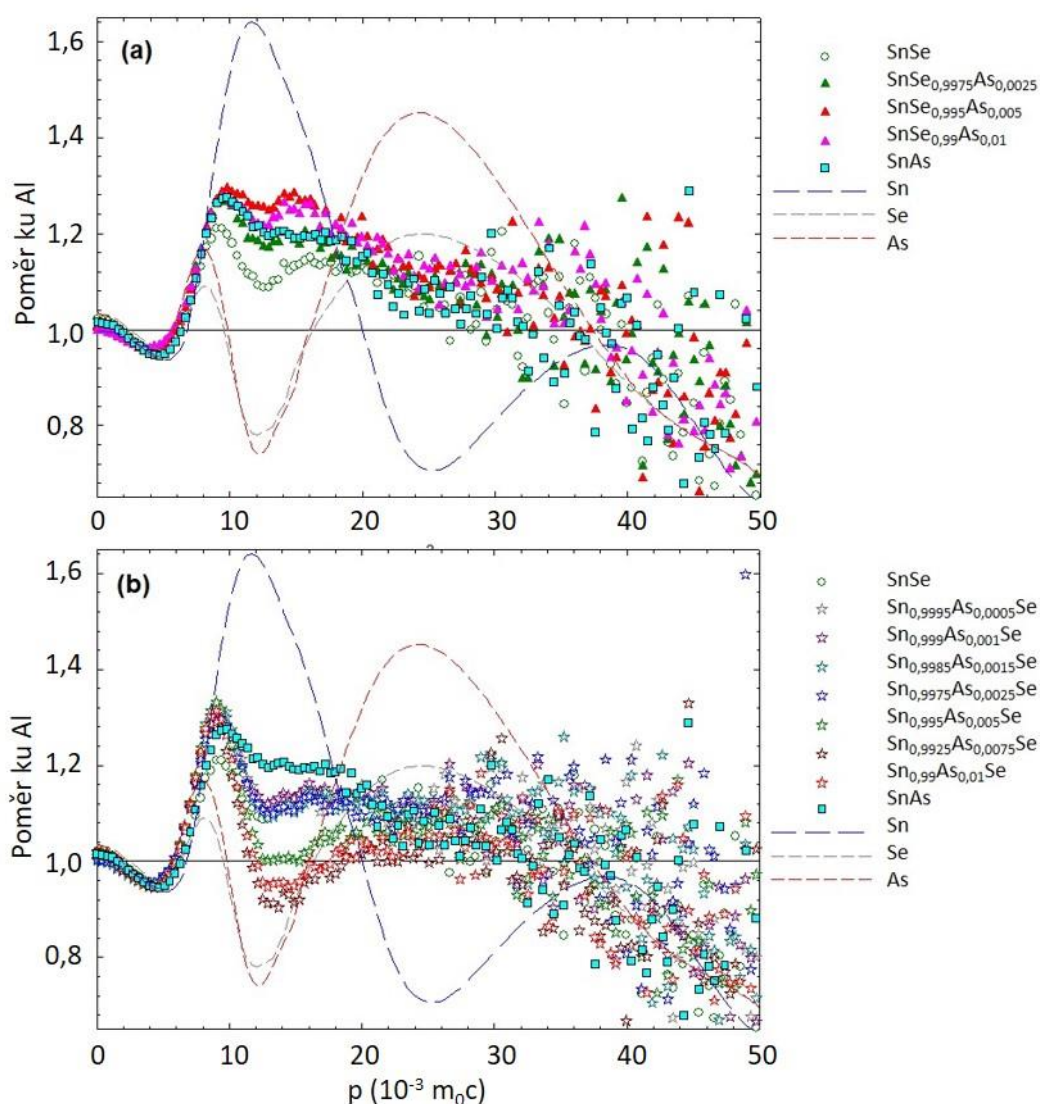
Obrázek 52 Experimentální CDB křivky (vztažené ku temperovanému čistému Al) pro referenční vzorky čistého Sn a Se a pro sloučeninu SnAs. Červené trojúhelníky značí CDB křivku pro As, která byla určena z křivky pro sloučeninu SnAs.

Vypočtená CDB křivka pro sloučeninu SnAs je uvedena na obrázku 51(a). Z porovnání obrázků 51(b) a 52 je patrné, že tvary naměřených CDB křivek pro čistý Sn, Se a As jsou v oblasti vysokých hybností v dobré shodě s vypočtenými křivkami. Zejména výrazné rysy (dva píky lokalizované při $p \approx 8 \times 10^{-3} m_0 c$ a $18 \times 10^{-3} m_0 c$ následované širokým minimem při $p \approx 28 \times 10^{-3} m_0 c$ pro příspěvek od Se a As a výrazný pík při $p \approx 12 \times 10^{-3} m_0 c$ následovaný širokým minimem při $p \approx 28 \times 10^{-3} m_0 c$ pro příspěvek od Sn) jsou u vypočtených křivek velmi dobře reprodukovatelné. Přesto však nejsou výpočty dostatečně přesné na to, aby patřičně reprodukovaly velikost těchto píků.

Experimentální CDB křivky vzorků z obou sérií jsou uvedeny na obr. 53. Obrázek 53(a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ nečekaně ukazuje narůstající příspěvek pozitronů anihilovaných elektrony patřícími atomům As. CDB výsledky tedy naznačují, že atomy As preferují substituci za atomy Se. Z toho vyplývá, že dominantními defekty v této sérii jsou zřejmě cínové vakance obklopené arsenovými atomy As_{Se} tak, jak již ukázala LT data, viz obr. 50. Z obr. 53(a) plyne, že příspěvek pozitronů anihilovaných elektrony patřícími atomům As

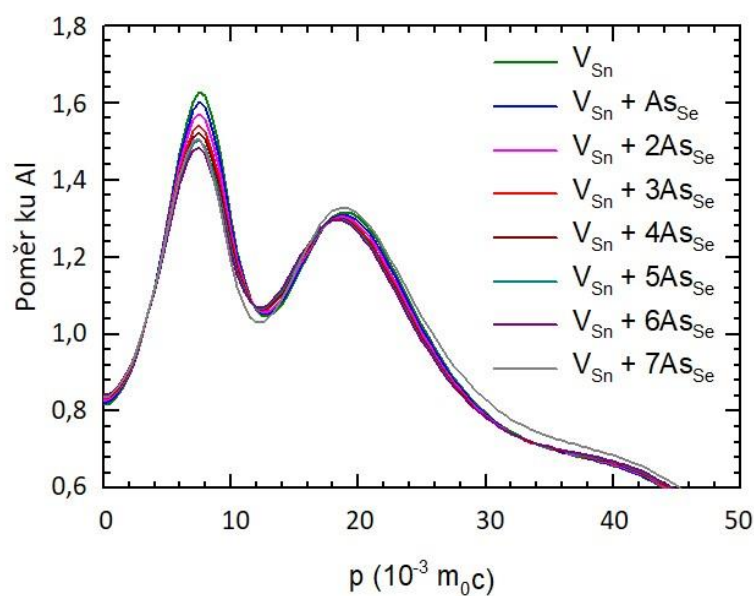
narůstá spolu s narůstajícím obsahem arsenu. CDB křivky pro vzorky o složení $x \geq 0,0025$ svým tvarem připomínají CDB křivku sloučeniny SnAs. Příspěvek od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími atomům As se pro $x \geq 0,0025$ blíží 50 %. To je možné pouze v případě, kdy arsenové atomy obklopují cínové vakance.

V sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ jsou pozitrony anihilovány především elektrony patřícími atomům Se, viz obr. 53(b). To je v souladu s představou, že pozitrony jsou zachyceny v cínových vakancích, které jsou přednostně obklopeny atomy Se. S narůstajícím obsahem arsenu se příspěvek od pozitronů anihilovaných elektrony patřícími atomům Se zvyšuje. To je v souladu s narůstající koncentrací cínových vakancí, která byla pozorována LT spektroskopii, viz obr. 50.



Obrázek 53 Experimentální CDB křivky (vztažené ku temperovanému čistému Al) (a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ a (b) pro sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. V grafu jsou také vyneseny experimentální CDB křivky pro čisté prvky Sn, Se a As a pro sloučeninu SnAs.

Zatímco u série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ je koncentrace arsenu $200\times$ vyšší než koncentrace cínových vakancí, u série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ je koncentrace arsenu vyšší než koncentrace cínových vakancí pouze $10\times$. Spojení bodových defektů As_{Se} s cínovými vakancemi je tudíž mnohem pravděpodobnější u série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$. V této sérii mají téměř všechny cínové vakance za nejbližší sousedy As_{Se} , zatímco v sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ mají cínové vakance jako své nejbližší sousedy především selenové atomy.



Obrázek 54 Vypočtené CDB křivky (vztažené ku čistému Al) pro cínové vakance obklopené různým počtem As_{Se} na místě nejbližších sousedů.

Vypočtené CDB křivky pro cínové vakance obklopené různým počtem As_{Se} jsou vyneseny na obr. 54. Cínové vakance jsou v mřížce SnSe obklopeny výlučně atomy selenu. Elektrony patřící atomům Se tak anihilují většinu (63 %) pozitronů zachycených v cínových vakancích. Zvyšující se počet defektů As_{Se} v okolí cínové vakance vede ke zvýšení počtu pozitronů anihilovaných elektrony patřícími atomům As až na 59 % pro defekt $\text{V}_{\text{Sn}} + 7\text{As}_{\text{Se}}$.

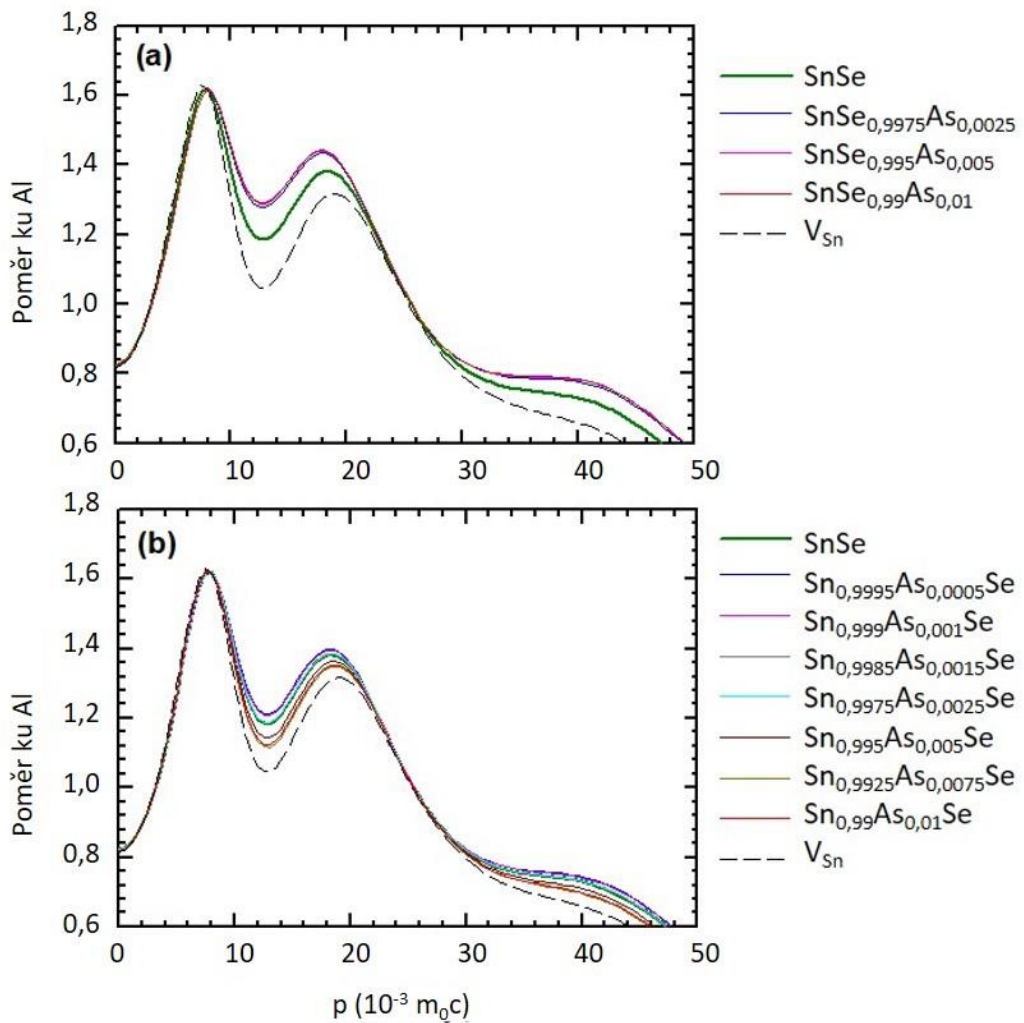
Z obr. 54 je patrné, že vliv rostoucího počtu As_{Se} v okolí cínové vakance na průběh CDB křivky je vcelku malý díky podobnosti rozdělení hybností elektronů v atomech selenu a arsenu. Vyrůstající počet As_{Se} v okolí cínových vakancí má za následek mírný pokles píku $p \approx 8 \times 10^{-3} m_0c$ a nepatrný nárůst v oblasti $p > 20 \times 10^{-3} m_0c$. Hlavním pozorovaným efektem u CDB křivek série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ byl nárůst v oblasti $p > 10 \times 10^{-3} m_0c$ s narůstajícím obsahem arsenu, viz obr. 53(a). Tento nárůst je způsoben klesající koncentrací cínových vakancí, a tudíž zvyšujícím se podílem pozitronů anihilovaných v delokalizovaném stavu (v objemu).

U těchto pozitronů je překryv pozitronové vlnové funkce s vysokými hybnostmi vnitřních elektronů značně vyšší než u pozitronů zachycených ve vakancích. CDB křivky pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ mohou být vyjádřeny jako:

$$n_{\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x}(p) = (1 - F)n_f(p) + Fn_t(p), \quad (2.4)$$

kde $n_f(p)$ značí příspěvek od pozitronů anihilovaných ve volném stavu a $n_t(p)$ příspěvek od pozitronů anihilovaných po zachycení v defektech.

Podíl F pozitronů zachycených v defektech může být vypočten z LT dat za použití STM modelu [86]. Křivka rozdělení hybností pozitronů anihilovaných ve volném stavu je rovna vypočtené křivce pro perfektní mřížku SnSe, tedy $n_f(p) = n_{\text{SnSe}}(p)$, viz obr. 51(a). Lze předpokládat, že u vzorků ze série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ jsou pozitrony zachyceny v cínových vakancích obklopených As_{Se} . Příspěvek $n_t(p)$ tak odpovídá rozdělení hybností pozitronů zachycených v komplexech $V_{\text{Sn}} + n\text{As}_{\text{Se}}$.



Obrázek 55 CDB křivky (vztažené ku čistému Al) sestavené z výsledků *ab initio* výpočtů za využití rovnice (2.4) (a) pro sérii $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, (b) pro sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$.

Obr. 55 znázorňuje CDB křivky, které byly vypočteny pomocí rovnice (2.4) za předpokladu, že cínové vakance se nejvíce obklopují jediným atomem As_{Se} . Vypočtené CDB křivky pro sérii $SnSe_{1-x}As_x$ se spolu se zvyšujícím se obsahem arsenu zvedají v oblasti vysokých hybností (viz obr. 55(a)). To je ve shodě s chováním experimentálních CDB křivek pro vzorky série $SnSe_{1-x}As_x$, viz obr. 53(a).

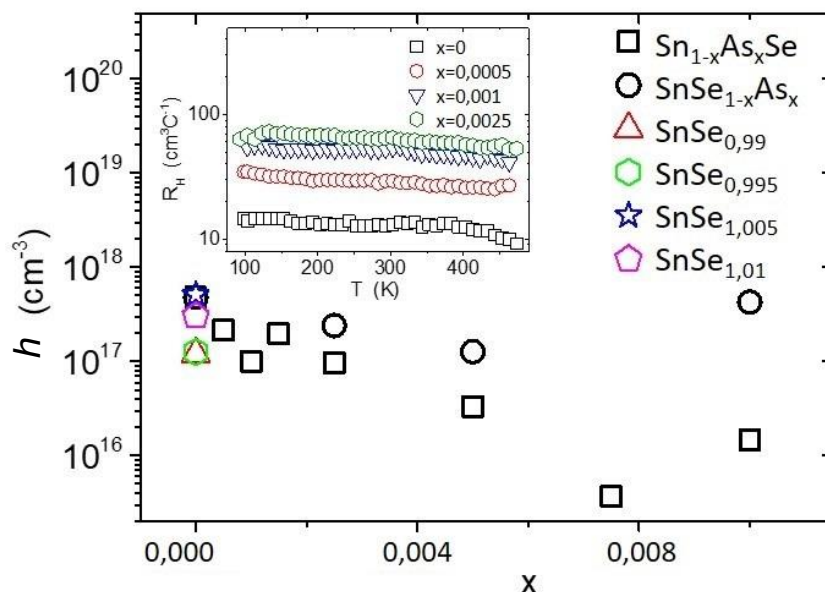
CDB křivky pro sérii $Sn_{1-x}As_xSe$ mohou být taktéž popsány rovnicí (2.4), ale rozdělení hybností zachycených pozitronů odpovídá charakteru cínových vakancí, tedy $n_t(p) = n_{V_{Sn}}$. Obrázek 56(b) ukazuje CDB křivky vypočtené za použití rovnice (2.4). Je zřejmé, že oproti sérii $SnSe_{1-x}As_x$ se CDB křivky u série $Sn_{1-x}As_xSe$ snižují v oblasti vysokých hybností a přibližují se křivce pro cínové vakance. To je opět v dobré shodě s experimentem, viz obr. 53(b).

Výsledky CDB tak podporují představu, kdy na jedné straně vzorky ze série $SnSe_{1-x}As_x$ obsahují cínové vakance obklopené As_{Se} v polohách nejbližších sousedů a jejich koncentrace spolu s narůstajícím obsahem arsenu klesá. Na druhé straně vzorky ze série $Sn_{1-x}As_xSe$ obsahují cínové vakance, které se neobklopují atomy arsenu a jejich koncentrace se zvyšujícím se obsahem arsenu roste.

2.8.3.3 Výsledky transportních měření

Nyní se pokusíme porovnat výsledky PAS s výsledky transportních měření. Hallova koncentrace děr u obou sérií klesá se vzrůstajícím obsahem arsenu. Za pokojové teploty dosahuje velmi nízkých hodnot, dokonce řádově nižších než 10^{16} cm^{-3} (pro $x = 0,0075$ ze série $Sn_{1-x}As_xSe$), viz obr. 56. U série $Sn_{1-x}As_xSe$ se lokální minimum Hallovy koncentrace díky interakci cínových vakancí a bodových defektů As_{Se} nalézá okolo $x = 0,001$. Koncentrace cínových vakancí u této série nejprve se zvyšujícím se obsahem arsenu klesá, ačkoli pro vzorky s $x > 0,001$ koncentrace těchto defektů stoupá díky posunu stechiometrie směrem k Se-bohatému složení. To je v souladu s výsledky pozitronové anihilační spektroskopie, viz obr. 53. Aktivační energie cínových vakancí se zvyšuje díky jejich obklopení bodovými defekty As_{Se} . Konkrétně je k vytvoření jedné díry v nedopovaném SnSe zapotřebí 1,7 cínové vakance, zatímco pro vytvoření jedné díry ve vzorku $Sn_{0,9975}As_{0,0025}Se$ je zapotřebí 11 cínových vakancí. Navíc srovnání obrázků 53 a 56 naznačuje, že jakákoli vyšší koncentrace cínových vakancí pro vzorky o složení $x > 0,001$ v sérii $Sn_{1-x}As_xSe$ se neodráží v odpovídajícím přírůstku Hallovy koncentrace. Lokální minimum Hallovy koncentrace pro vzorek s $x = 0,001$ se shoduje s extrémy na obrázcích 48 a 50. Hallův koeficient je pro všechny vzorky prakticky teplotně nezávislý, ačkoli se objevuje nepatrná aktivace

u nedopovaného vzorku nad 400 K, která může být přiřazena cínovým vakancím. Hodnoty transportních parametrů série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ za pokojové teploty jsou shrnuty v tabulce 4.

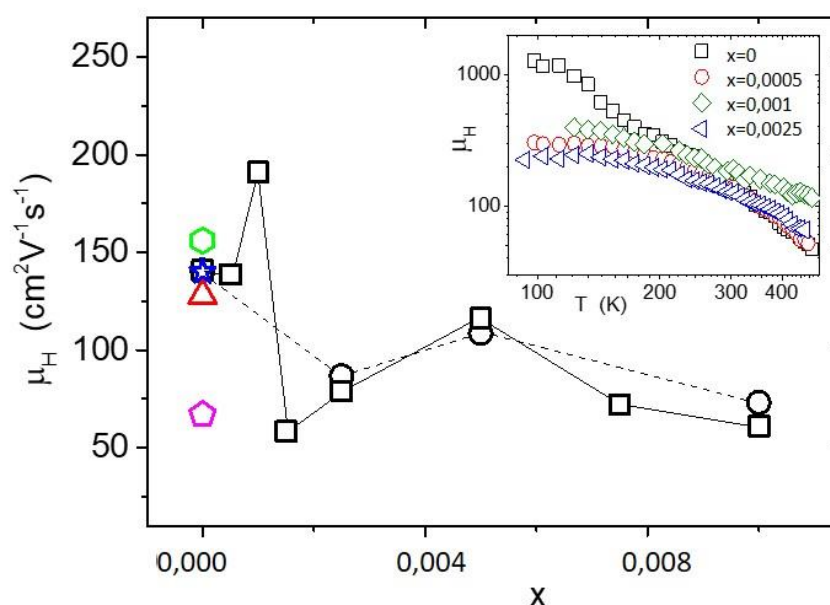


Obrázek 56 Hallova koncentrace děr za pokojové teploty pro arsenem dopované monokrystaly SnSe v závislosti na obsahu arsenu pro obě série. Vložený obrázek ukazuje teplotní závislost Hallova koeficientu R_H pro čtyři vzorky s nejnižším obsahem arsenu ze série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$.

Tabulka 4 Hodnoty transportních parametrů vzorků ze série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ za teploty místnosti.

x	σ	S	η	R_H	$h = 1/(R_H \cdot e)$	μ_H	PF
	($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	(-)	($\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$)	($10^{18} \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	($\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)
0	1080	498	-3,8	13,1	0,477	141	0,268
0,0005	473	643	-5,5	29,4	0,212	139	0,196
0,001	21,4	680	-5,9	893	0,007	191	0,010
0,0015	182	661	-5,7	31,9	0,196	58	0,080
0,0025	115	705	-6,2	68,7	0,091	79	0,057
0,005	61,2	810	-7,4	190	0,033	116	0,040
0,0075	4,05	971	-9,3	1778	0,004	72	0,004
0,01	10,2	837	-7,8	598	0,010	61	0,007

Významným zjištěním je fakt, že tak nízkých hodnot Hallovy koncentrace jako pro vzorek $\text{Sn}_{0,9925}\text{As}_{0,0075}\text{Se}$ nebylo u nedopovaného SnSe doposud dosaženo. Nejnižší koncentrace děr $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ jsme dosáhli např. u stechiometrického nedopovaného vzorku, který byl postupně temperován a chlazen z taveniny na teplotu místnosti osm týdnů. Temperace a pomalé chlazení ve spojení s úpravou Sn/Se stechiometrie vedou ke snížení Hallovy koncentrace děr za pokojové teploty na $\sim 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (vzorek $\text{SnSe}_{0,99}$), což odráží úbytek cínových vakancí. Tato koncentrace je stále asi o řád vyšší než u vzorku $\text{Sn}_{0,9925}\text{As}_{0,0075}\text{Se}$.



Obrázek 57 Hallova pohyblivost μ_H obou sérií dopovaných vzorků v závislosti na obsahu arsenu za pokojové teploty. Pro porovnání je uvedena i pohyblivost nestechiometrických vzorků ze série $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$. Pro popis platí legenda z obr. 56. Na vloženém obrázku je teplotní závislost Hallovy pohyblivosti pro čtyři vzorky s nejnižším obsahem arsenu ze série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$.

Dopování arsenem obecně snižuje pohyblivost volných nositelů náboje μ v SnSe (viz obr. 57), což naznačuje zabudování arsenových atomů do matrice SnSe, tedy vznik bodových substitučních defektů atomů arsenu na místě po atomech selenu As_{Se} . Pokles Hallovy pohyblivosti je více výrazný u série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ pro složení $x > 0,005$. To je v souladu se závěry pozitronové anihilační spektroskopie, které ukazují, že v sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ je mnohem vyšší koncentrace vakancí. Na druhou stranu rozdíl v pohyblivosti není velký a efektivní rozptylový průřez cínových vakancí tedy není větší než u defektů As_{Se} . Navíc dopování arsenem mění mechanismus rozptylu (viz. vložený obrázek na obr. 57). Zatímco pohyblivost nedopovaného SnSe v celém rozsahu měřených teplot odpovídá rozptylu na

akustických fononech, tak pohyblivost arsenem dopovaných vzorků naznačuje přítomnost rozptylu na bodových poruchách (menší sklon na vložném obrázku na obr. 57) [87]. Z toho plyne, že v materiálu dochází k nárůstu koncentrace bodových poruch (což je v souladu s výsledky pozitronové anihilační spektroskopie), ale nikoliv nárůstu koncentrace volných nositelů náboje. To ukazuje, že bodové defekty As_{Se} a od nich odvozené komplexy jsou hlubokými donory/akceptory s vyšší aktivační energií.

Bohužel, měření transportních parametrů nad 500 K vede při teplotním cyklování k hysterizi vlastností, což znemožňuje měření aktivační energie. Ačkoli pohyblivost volných nositelů náboje obecně s narůstajícím obsahem arsenu klesá, tak za zvýšených teplot okolo složení $x \approx 0,001$ převyšuje hodnoty nedopovaného SnSe. Tudíž pokles rozptylu na nativních defektech více než kompenzuje nárůst rozptylu na bodových defektech As_{Se} . To ukazuje na proces uzdravování struktury. V souvislosti s výsledky uváděnými v kapitole 2.8.1.2 by toto uzdravování struktury mohlo být důležité zejména pro fotovoltaické aplikace, kde jsou nativní defekty spojeny s nestechiometrií a tvorbou cizích fází, které snižují efektivitu fotovoltaické konverze [88]. Ačkoli se Hallova pohyblivost μ_H může výrazně lišit od driftové pohyblivosti μ pro různé Fermiho hladiny či pro různé mechanismy rozptylu [89], tak proces uzdravování struktury je neoddiskutovatelný [90].

2.8.3.4 Shrnutí

U série $SnSe_{1-x}As_x$ atomy arsenu preferují substituci za atomy selenu a dochází tak ke vzniku bodových defektů As_{Se} . Koncentrace cínových vakancí spolu s narůstajícím obsahem arsenu řádově klesá a u vzorku s nejvyšším obsahem arsenu $x = 0,01$ anihiluje téměř 80 % pozitronů ve volném stavu (objemu). To ukazuje, že arsen zvyšuje energii tvorby cínových vakancí ve struktuře. Zbylá malá část těchto vakancí se přednostně obklopuje arsenovými atomy. Hallova koncentrace děr s dopováním klesá. Velmi malá substituce As za Se zřetelně vede k uzdravování struktury SnSe díky odstranění cínových vakancí. To platí i pro systém $Sn_{1-x}As_xSe$. Tudíž velmi nízké koncentrace arsenu mohou být užitečné pro fotovoltaické aplikace SnSe, u kterých je navíc výskyt cínových vakancí spojen s tvorbou cizích fází, které snižují efektivitu fotovoltaické konverze. Úbytek fáze $SnSe_2$ je podpořen také výsledky rentgenové difrakce s vysokým rozlišením, viz obr. 41 a 42. Pohyblivost nositelů se však s narůstajícím obsahem arsenu obecně snižuje, což naznačuje nárůst koncentrace rozptylových center ve struktuře v důsledku substituce atomy As.

Naproti tomu u série $Sn_{1-x}As_xSe$ se koncentrace cínových vakancí s narůstajícím obsahem arsenu výrazně zvyšuje. To je dáno preferenční substitucí As za Se a s tím spojenou

podstechiometrií Sn. Tyto vakance se přednostně obklopují atomy selenu. Anihilace pozitronů elektrony patřícími atomům arsenu je méně zjevná, což ukazuje, že arsenové atomy se částečně váží s cínovými vakancemi pouze u první série. Bodový defekt As_{Se} je hlubokým defektem, který za teploty místnosti neprodukuje žádné volné nositele náboje. Tomu odpovídá pokles Hallovy koncentrace děr až pod hodnoty $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pro složení $x = 0,0075$. Z hlediska termoelektrických vlastností SnSe je dopování arsenem nepříznivé jak pro termoelektrickou účinnost, tak pro teplotní stabilitu.

Můžeme uzavřít, že dopování SnSe je komplexní proces, který zahrnuje interakci dopujících atomů s hostitelskou strukturou. Takto silná interakce ukazuje, že dopování může být obecně použito k úpravě typu a koncentrace intrinzických defektů v materiálu. V tomto ohledu by např. mohla vysoká koncentrace cínových vakancí či klastrů umožnit nízkoteplotní TE aplikace SnSe. Nebo naopak, velmi malá koncentrace intrinzických defektů by umožnila PV aplikace SnSe. V tomto ohledu by však bylo dobré vyšetřit další dopanty.

3 ZÁVĚR

V předkládané disertační práci jsem se zabývala materiálem SnSe. V první části jsem se zaměřila na teplotní závislost koncentrace jeho přirozených defektů a ve druhé části na způsob zabudování dopantu do struktury a jeho interakci s nativními defekty. Za účelem studia závislosti rovnovážné koncentrace přirozených defektů na teplotě jsem připravila řadu monokrystalů dlouhodobě temperovaných a zakalených za různých teplot od 1073 K do 473 K. Předpokládám, že takto připravené monokrystaly se nachází ve stavu blízkém rovnováze pro konkrétní teploty. Dopantem, který jsem použila na vyšetření interakce s přirozenými defekty, byl arsen. Pro první přiblížení jsem připravila dvě dopovací řady $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0-0,08$) a $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ ($x = 0-0,1$) v polykrystalické formě. Pro následné detailnější zkoumání interakce arsenu s přirozenými defekty v SnSe jsem připravila obě dopovací řady i v monokrystalické formě. Vlivem dopování dochází k mírným změnám stechiometrie ve struktuře SnSe. K posouzení vlivu této nestechiometrie na bodové defekty jsem navíc připravila sérii monokrystalických nestechiometrických vzorků $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$ ($y = 0,99-1,01$). Monokrystalické vzorky byly připraveny metodou řízeného chladnutí taveniny (FMC). Polykrystalické vzorky byly připraveny syntézou za vyšší teploty a tlaku (metoda *hot-pressing*).

Všechny připravené vzorky byly charakterizovány práškovou rentgenovou difrakcí (PXRD). Dále byla u všech vzorků provedena transportní měření, konkrétně měření Seebeckova koeficientu α , Hallova koeficientu R_H a elektrické vodivosti σ . U polykrystalických vzorků byla navíc stanovena i jejich tepelná vodivost κ . Všechny monokrystalické vzorky byly orientovány za využití difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD) a koncentrace defektů zkoumány pozitronovou anihilační spektroskopií (PAS). Anihilační parametry byly stanoveny jak metodou LDA, tak metodou GGA. Struktura arsenem dopovaných monokrystalů byla navíc zkoumána rentgenovou difrakcí s vysokým rozlišením (HRXRD). Skutečný obsah arsenu v dopovaných monokrystalech byl stanoven optickou emisní spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

Studium koncentrace nativních defektů v SnSe v závislosti na teplotě nám poskytlo řadu důležitých zjištění. Výsledky PAS ukazují, že struktura SnSe je za všech teplot defektní. Z analýzy LT spektra vyplývá, že do teploty ~ 500 K dominují ve struktuře SnSe cínové vakance, jejichž koncentrace s teplotou prudce klesá. Při teplotách nad 600 K samostatné cínové vakance ze struktury zcela mizí. Vůbec nejnižší koncentrace vakancí byla nalezena u vzorku temperovaného a zakaleného při 500 K. Od teploty ~ 520 K se ve struktuře SnSe

začínají objevovat selenové vakance a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$, jejichž koncentrace (a objem) se s narůstající teplotou prudce zvyšuje. Tyto výsledky vyvrací dosud uváděnou představu, že za prudkým nárůstem elektrické vodivosti SnSe nad 600 K stojí vznik cínových vakancí s excitační energií a nebo energií tvorby 0,67 eV.

Tyto závěry jasně podporuje i analýza CDB křivek. Z jejich průběhu je zřejmé, že do teploty ~ 600 K pozitrony anihilují v podobném chemickém prostředí (cínové vakance). Nad teplotou ~ 600 K ovšem CDB křivky výrazně mění svůj tvar, což odpovídá změně typu defektů ve struktuře. Navíc v oblasti vyšších hybností křivky pro vzorky temperované nad 600 K klesají, což znamená, že dochází k nárůstu objemu přítomných vakancí. Ze srovnání průběhů teoretických a experimentálních křivek opět plyne, že do ~ 600 K v SnSe převládají cínové vakance, které nad touto teplotou mizí a jsou nahrazeny selenovými vakancemi a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$.

Transportní měření temperovaných a zakalovaných stechiometrických vzorků ukazují, že vzorky temperované mezi 473 K a 573 K mají nejnižší koncentraci děr, což koresponduje s nejnižší koncentrací vakancí nalezenou PAS. U vzorků temperovaných mezi 573 K a 673 K dochází k nárůstu koncentrace děr, což je opět v souladu se závěry PAS, která ukazuje na nárůst koncentrace selenových vakancí a klastrů. Zajímavé je, že tento nárůst není doprovázen odpovídajícím poklesem Seebeckova koeficientu. Z toho plyne, že v teplotním oboru od 573 K do 673 K dochází buď k nárůstu DOS a efektivní hmotnosti volných nositelů, nebo ke změně mechanismu rozptylu volných nositelů náboje. Zvýšení efektivní hmotnosti nositelů může být dáno zvýšením hustoty stavů v blízkosti hrany pásu v důsledku velké koncentrace defektů. Druhé z možných vysvětlení tohoto neobvyklého chování může být extra energetické filtrování volných nositelů náboje právě zmíněnými defekty. Taková změna mechanismu rozptylu pak imituje nárůst DOS efektivní hmotnosti, a tedy i Seebeckova koeficientu.

Dalším důležitým zjištěním je, že (oproti závěrům učiněným v literatuře) se selenové vakance a klastry $V_{\text{Sn}} + nV_{\text{Se}}$ chovají jako akceptory. To je patrné při ohřevu vzorků temperovaných nad teplotou 600 K, kdy spolu s narůstající teplotou dochází k nárůstu koncentrace děr.

Na základě výsledků PAS a transportních měření jsme došli k závěru, že při teplotách do ~ 600 K struktura SnSe upřednostňuje malou selenovou nadstechiometrii $\text{SnSe}_{1+\delta}$, která vede k tvorbě cínových vakancí a vylučování cínu ze stechiometrického SnSe. Nad teplotou ~ 600 K naopak SnSe preferuje malou selenovou podstechiometrii $\text{SnSe}_{1-\delta}$, která je doprovázena vylučováním selenu a následným vznikem SnSe_2 . To vede při teplotním cyklování v širokém rozsahu teplot ke značné hysterezi fyzikálních vlastností.

Z malých (teplotně závislých) změn stechiometrie SnSe vyplývá jedno z možných vysvětlení rozporu při porovnání TE vlastností polykrystalů a monokrystalů. U polykrystalů, které mají oproti monokrystalům mnohem menší objem krystalů, může docházet k nahromadění defektů na hranicích zrn, které dále vede v případě vakancí k jejich vymizení. Z tohoto důvodu ve struktuře dochází k úbytku defektů a tím pádem také ke zvýšení tepelné vodivosti polykrystalických vzorků. V případě částic druhé fáze (Sn, Se nebo SnSe₂) se její koncentrace na hranicích zrn může projevit zhoršením elektronického transportu. Naopak u monokrystalů s podstatně větším objemem krystalů zůstává většina defektů uvnitř monokrystalu i při teplotním cyklování, kdy se v závislosti na teplotě a změnách rovnovážné stechiometrie cyklicky mění jedny v druhé a naopak. To přispívá k udržení příznivých transportních vlastností včetně nízké tepelné vodivosti. Předpokládáme, že v případě druhé fáze SnSe₂ by její (nano)inkluze v objemu monokrystalů byly z TE hlediska prospěšné.

Nyní se přesuneme k polykrystalům dopovaným arsenem. V připravených prášcích z obou dopovacích řad byly objeveny stopy cizích fází (elementární As u Sn_{1-x}As_xSe pro $x \geq 0,05$ a SnAs u SnSe_{1-x}As_x pro $x \geq 0,03$). Všechny vylišované tablety navíc obsahovaly elementární cín.

Výsledky transportních měření na polykrystalických vzorcích ukazují, že se obě dopovací řady chovají odlišně. V důsledku dopování dochází u řady Sn_{1-x}As_xSe k prudkému poklesu elektrické vodivosti již od nejnižších koncentrací As. U Seebeckova koeficientu se dokonce pod ~ 450 K mění znaménko z kladného na záporné. To naznačuje, že se atomy As v tomto systému chovají jako donory. Z analýzy Arrheniovy závislosti plyne, že atomy As na místě Sn ve struktuře zamezují tvorbě cínových vakancí. Parametr ZT prudce narůstá s teplotou a vzorek Sn_{0,9975}As_{0,0025}Se okolo 700 K dokonce převyšuje vzorek nedopovaný.

Z analýzy Arrheniovy závislosti druhého dopovaného systému SnSe_{1-x}As_x a z teplotního průběhu elektrické vodivosti a Seebeckova koeficientu lze vyčíst, že již velmi malá koncentrace atomů As na místě Se v systému zabraňuje vzniku cínových vakancí. Arrheniova závislost také ukazuje, že se zvyšující se koncentrací As nejspíše dochází ke vzniku defektů AsSe⁻, které vytvářejí akceptorovou hladinu. Rolí v TE vlastnostech tohoto systému také může hrát přítomnost Sn a vodivé fáze SnAs. U nízkých koncentrací arsenu tak pravděpodobně část atomů As vstupuje do mřížky na místo atomů Se a vytváří defekty AsSe⁻, které potlačují vznik cínových vakancí. Zbylá část As reaguje s cínem a vytváří druhou fázi SnAs. U vyšších koncentrací As však defekty AsSe⁻ produkují díry, které vedou k nárůstu elektrické vodivosti. Hodnoty parametru ZT dopovaných vzorků až do teploty 520 K převyšují nedopovaný vzorek.

Můžeme shrnout, že dopování polykrystalických vzorků arsenem nevede k zásadnímu zlepšení TE vlastností SnSe. Zároveň je ale jasné, že se As ve struktuře SnSe chová jako amfoterní dopant, který reaguje s intrinsickými defekty ve struktuře a v obou dopovacích sériích brání vzniku cínových vakancí.

Vzhledem k tomu, že studium polykrystalických vzorků neumožnilo vytvořit jednoznačné závěry, dalším přirozeným krokem bylo studium monokrystalických vzorků. Jak však bylo zjištěno u arsenem dopovaných polykrystalických vzorků, atomy arsenu reagují s intrinsickými defekty v SnSe, v důsledku čehož dochází ke změně stechiometrie. Nejprve jsme tedy museli vyšetřit vliv nestechiometrie na vznik bodových defektů. Připravila jsem řadu nestechiometrických monokrystalických vzorků $\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_y$. Výsledky PAS, prováděné na této monokrystalické sérii ukazují, že doba života pozitronů ve vzorcích bohatých na selen ($y > 1$) je oproti stechiometrickému vzorku vyšší a její hodnota odpovídá pozitronu zachycenému v cínové vakanci. U vzorků bohatých na cín ($y < 1$) je naopak doba života pozitronů oproti stechiometrickému vzorku nižší a odpovídá hodnotě pro pozitron zachycený v selenové vakanci.

Následně byly připraveny obě série arsenem dopovaných vzorků v monokrystalické podobě. Metodou ICP-OES bylo zjištěno, že v arsenem dopovaných monokrystalech ze série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ je skutečný obsah arsenu oproti nominální hodnotě značně nižší. Naopak u série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ je nominální a skutečný obsah arsenu v dobré shodě, což ukazuje, že oproti polykrystalickým vzorkům se arsen ve struktuře monokrystalických vzorků přednostně zabudovává na místo atomů Se.

Z výsledků metody HRXRD plyne, že se v připravených dopovaných monokrystalech vyskytuje malé množství druhé fáze SnSe_2 , které je pro metodu PXRD nerozpoznatelné. S narůstajícím obsahem arsenu v monokrystalu ovšem množství této fáze klesá. To je více patrné u vzorků ze série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$, kdy pro $x \geq 0,005$ tato fáze dokonce naprosto mizí.

Z analýzy střední doby života pozitronů v arsenem dopovaných monokrystalech vyplývá, že s narůstajícím obsahem arsenu u série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ koncentrace defektů (cínových vakancí) klesá a u série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ naopak stoupá. Pro velmi nízké koncentrace arsenu ($x \leq 0,001$) ovšem koncentrace cínových vakancí klesá i u série $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$. To potvrzuje naši představu, že SnSe ve své struktuře dovoluje malé odchylky od stechiometrie. Je zřejmé, že i v sérii $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ se malá část atomů As zabudovává na místo atomů Se, což vede k uvolňování selenu a snížení počtu cínových vakancí pro nízké obsahy arsenu.

Analýza CDB závislostí rovněž potvrzuje, že u série $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ atomy As upřednostňují substituci za atomy Se. Dominantními defekty v této sérii jsou cínové vakance,

kteře jsou obklopeny As_{Se} . S narůstajícím obsahem arsenu koncentrace cínových vakancí v sérii $SnSe_{1-x}As_x$ klesá. U druhé série $Sn_{1-x}As_xSe$ jsou dominantními defekty cínové vakance, které jsou však na rozdíl od první série obklopeny atomy selenu. Koncentrace cínových vakancí s narůstajícím obsahem arsenu v sérii $Sn_{1-x}As_xSe$ výrazně roste.

Výsledky transportních měření jsou ve shodě s výsledky PAS. Koncentrace děr obecně klesá s narůstajícím obsahem arsenu v obou sériích. Zajímavým výsledkem je, že vzorek $Sn_{0,9925}As_{0,0075}Se$ má nejnižší koncentraci děr, jaké bylo u $SnSe$ doposud dosaženo (méně než 10^{16} cm^{-3}).

S nárůstem koncentrace obsahu arsenu v $SnSe$ obecně dochází k poklesu pohyblivosti volných nositelů náboje (v obou sériích). Tento pokles je výraznější u série $Sn_{1-x}As_xSe$, což souhlasí s výsledky PAS, které ukazují, že v této sérii je vyšší koncentrace (cínových) vakancí. Porovnání pohyblivosti dopovaných vzorků a vzorku nedopovaného značí změnu mechanismu rozptylu z akustických fononů, na rozptyl na bodových poruchách. To ukazuje na nárůst koncentrace bodových poruch ve struktuře, což je opět v souladu s výsledky PAS. Nízké koncentrace arsenu mají ovšem i v sérii $Sn_{1-x}As_xSe$ za následek pokles koncentrace cínových vakancí a také nárůst pohyblivosti nositelů při vyšších teplotách. Velmi malý obsah arsenu tak vede k uzdravování struktury systému $Sn_{1-x}As_xSe$.

Z dosažených výsledků je jasné, že dopování $SnSe$ je komplikovaný proces, který v sobě zahrnuje interakci dopantu s intrinsickými defekty v $SnSe$. To znamená, že díky vhodné volbě dopantu můžeme upravovat typ a koncentraci těchto defektů.

4 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Nolas G. S., Sharp J., and Goldsmid H. J, *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, Berlin, 2001), ISBN 978-3-540-41245-8.
- [2] Doaling Z., and Gang T. A., A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications. *Appl. Therm. Eng.*, **66**, 15-24 (2014).
- [3] Zhao L.-D., Lo S.-H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V. P., and Kanatzidis M. G., Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature* (London) **508**, 373-377 (2014).
- [4] Chen Ch.-L., Wang H., Chen Y.-Y., Day T., and Snyder G. J., Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11171-11176 (2014).
- [5] Dewandre A., Hellman O., Bhattacharya S., Romero A. H., Madsen G. K. H., and Verstraete M. J., Two-Step Phase Transition in SnSe nad the Origins of Its High Power Factor from First Principles, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 276601 (2016).
- [6] Duvjir G., Min T., Ly T. T., Kim T., Duong A.-T., Cho S., Rhim S. H., Lee J., and Kim J., Origin of p-type characteristics in a SnSe single crystal, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 262106 (2017).
- [7] Beretta D., Neophytou N., Hodges J. M., Kanatzidis M. G., Narducci D., Martin-Gonzalez M., Beekman M., Balke B., Cerretti G., Tremel W., Zevalkink A., Hoffmann A. I., Müller Ch., Dorling B., Campoy-Quiles M., and Caironi M., Thermoelectrics: From history, a window to the future, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **138**, 210 (2019).
- [8] Abdel-Motaleb I., and Qadri S. M., Thermoelectric Devices: Principles and Future Trends., Cornell University, e-Print archive arXiv.org. [online]. 2019 [cit. 2020-04-23]. Dostupné z: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1704/1704.07742.pdf>.
- [9] Rowe D. M., *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, (CRC PRESS, 2006), ISBN 0-8493-2264-2.

- [10] Valvoda V., Polcarová M. a Lukáč P. *Základy strukturní analýzy*. (Karolinum, Praha, 1992) ISBN 80-7066-648-X, s. 90.
- [11] Cohen M. L., Chelikowski and J. R., *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* (Springer, Heidelberg, 1988), ISBN 978-3-642-97082-5.
- [12] Wiedemeier H., and Schnering H. G., Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe. *Z. Kristallogr.* **148**, 295-303 (1978).
- [13] Chattopadhyay T., Pannetier J., and Schnering H. G., Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. *J. Phys. Chem. Solids.* **47**, 879-885 (1986).
- [14] Li Y., Shi X., Ren D., Chen J. and Chen L., Investigation of the Anisotropic Thermoelectric Properties of Oriented Polycrystalline SnSe. *Energies.* **8**, 6275-6285 (2015).
- [15] Sist M., Zhang J., and Brummerstedt Iversen B., Crystal structure and phase transition of thermoelectric SnSe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **72**, 310-316 (2016).
- [16] Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Uno M., and Yamanaka S., Ag₉TlTe₅: A high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 061919 (2005).
- [17] Rhyee J.-S., Lee K. H., Lee S. M., Cho E., Kim S. I., Lee E., Kwon S. Y., Shim J. H., and Kotliar G., Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in In₄Se_{3-δ} crystals. *Nature.* **459**, 965-968 (2009).
- [18] Yang J., Zhang G., Yang G., Wang Ch., and Wang Y. X., Outstanding thermoelectric performances for both p-and n-type SnSe from first-principles study. *J. Alloys Compd.* **644**, 615-620 (2015).
- [19] Yu J. G., Yue A. S., and Stafsudd Jr.O. M., Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor. *J. Cryst. Growth.* **54**, 248–252 (1981).
- [20] Sassi S., Candolfi C., Vaney J.B., Ohorodniichuk V., Masschelein P., Dauscher A., and Lenoir B., Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p-type SnSe. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 212105 (2014).

- [21] Kucek V., Plechacek T., Janicek P., Ruleova P., Benes L., Navratil J. and Drasar C., Thermoelectric Properties of Tl-Doped SnSe: A Hint of Phononic Structure, *J. Electron. Mater.* **45**, 2943-2949 (2016).
- [22] Sraitrova K., Cizek J., Holy V., Plechacek T., Benes L., Jarosova M., Kucek V. and Drasar C., Vacancies in SnSe single crystals in a near-equilibrium state, *Phys. Rev. B.* **99**, 035306 (2019).
- [23] Wu D., Wu L., He D., Zhao L.-D., Li W., Wu M., Jin M., Xu J., Jiang J., Huang L., Zhu Y., Kanatzidis M. G., and He J., Direct observation of vast off-stoichiometric defects in single crystalline SnSe, *Nano Energy.* **35**, 321-330 (2017).
- [24] Wang Z., Fan C., Shen Z., Hua Ch., Hu Q., Sheng F., Lu Y., Fang H., Qiu Z., Lu J., Liu Z., Liu W., Huang Y., Xu Z.-A., Shen D. W., and Zheng Y., Defects controlled hole doping and multivalley transport in SnSe single crystals, *Nat. Commun.* **9**, 47 (2018).
- [25] Leng H., Zhou M., Zhao J., Han Y., and Li L., Optimization of Thermoelectric Performance of Anisotropic $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ Compounds, *J. Electron. Mater.* **45**, 527-534 (2016).
- [26] Wei T.-R., Tan G., Zhang X., Wu Ch.-F., Li J.-F., Dravid V. P., Snyder G. J., and Kanatzidis M. G., Distinct Impact of Alkali-Ion Doping on Electrical Transport Properties of Thermoelectric p-Type Polycrystalline SnSe, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 8875-8882 (2016).
- [27] Leng H.-Q., Zhou M., Zhao J., Han Y.-M., and Li L.-F., The thermoelectric performance of anisotropic SnSe doped with Na, *RSC Adv.* **6**, 9112 (2016).
- [28] Cai B., Li J., Sun J., Zhao P., Yu F., Zhan L., Yu D., Tian Y., and Xu B., Sodium doped polycrystalline SnSe: High pressure synthesis and thermoelectric properties, *J. Alloys Compd.* **727**, 1014-1019 (2017).
- [29] Luo Y., Cai S., Hua X., Chen H., Lian Q., Du Ch., Heng Y., Shen J., Xu J., Wolverton Ch., Dravid V. P., Yan Q., and Kanatzidis M. G., High Thermoelectric Performance in Polycrystalline SnSe Via Dual-Doping With Ag/Na and Nanostructuring With Ag_8SnSe_6 , *Adv. Energy Mater.* 1803072 (2018).

- [30] Wang S., Su X., Bailey T. P., Hu T., Zhang Z., G. Tan, Yan Y., Liu W., Uher C., and Tan X., Optimizing the average power factor of p-type (Na, Ag) co-doped polycrystalline SnSe, *RSC Adv.* **9**, 7115 (2019).
- [31] Ge Z.-H., Song D., Chong X., Zheng F., Jin L., Qian X., Zheng L., Dunin-Borkowski R. E., Qin P., Feng J., and Zhao L.-D., Boosting the Thermoelectric Performance of (Na, K)-Codoped Polycrystalline SnSe by Synergistic Tailoring of the Band Structure and Atomic-Scale Defect Phonon Scattering, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9714-9720 (2017).
- [32] Chen Y.-X., Ge Z.-H., Yin M., Feng D., Huang X.-Q., Zhao W., and He J., Understanding of the Extremely Low Thermal Conductivity in High-Performance Polycrystalline SnSe through Potassium Doping, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 6836-6845 (2016).
- [33] Lin Ch.-Ch., Ginting D., Kim G., Ahn K., and Rhyee J.-S., High thermoelectric performance and low thermal conductivity in K-doped SnSe polycrystalline compounds, *Curr. Appl. Phys.* **18**, 1534-1539 (2018).
- [34] Šraitrová, Kateřina. *Optimalizace termoelektrických vlastností SnSe-studium vlivu dopantů*. Pardubice, 2016. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [35] Shi X., Wu A., Fen T., Zheng K., Liu W., Sun Q., Hon M., Pantelides S. T., Chen Z.-G., and Zou J., High Thermoelectric Performance in p-type Polycrystalline Cd-doped SnSe Achieved by a Combination of Cation Vacancies and Localized Lattice Engineering, *Adv. Energy Mater.* 1803242 (2019).
- [36] Li J., Xu J., Wang H., Liu G.-Q., Tan X., Shao H., Hu H., and Jiang J., Enhanced thermoelectric performance in p-type polycrystalline SnSe by Cu doping, *J. Mater. Sci. Mater. El.* **29**, 18727-18732 (2018).
- [37] Gao J., Zhu H., Mao T., Zhang L., Di J., and Xu G., The effect of Sm doping on the transport and thermoelectric properties of SnSe, *Mater. Res. Bull.* **93**, 366-372 (2017).
- [38] Huseynov J. I., Murguzov M. I., and Ismayilov Sh. S., Specific Features of Self-Compensation in $\text{Er}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ Solid Solutions, *Semiconductors* **47**, 323-326 (2013).

- [39] Fu Y., Xu J., Liu G.-Q., Tan X., Liu Z., Wang X., Shao H., Jian H., Liang B., and Jiang J., Study on Thermoelectric Properties of Polycrystalline SnSe by Ge Doping, *J. Electron. Mater.* **46**, 3182-3186 (2017).
- [40] Patel S., Chaki S. H., and Vinodkumar P. C., Effect of indium and antimony dopin on the transport properties of direct vapour transport (DVT) grown SnSe single crystals, *J. Appl. Phys.* **124**, 215103 (2018).
- [41] Kim J. H., Oh S., Kim Y. M., So H. S., Lee H., Rhyee J.-S., Park S.-D., and Kim S.-J., Indium substitution effect on thermoelectric and optical properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$ compounds, *J. Alloys Compd.* **682**, 785-790 (2016).
- [42] Chen S., Cai K., and Zhao W., The effect of Te doping on the electronic structure and thermoelectric properties of SnSe, *Physica B* **47**, 4154-4159 (2012).
- [43] Han G., Popuri S. R., Greer H. F., Llin L. F., Bos J.-W. G., Zhou W., Paul D. J., Ménard H., Knox A. R., Montecucco A., Siviter J., Man E. A., Li W.-G., Paul M. C., Gao M., Sweet T., Freer R., Azough F., Baig H., Mallick T. K., and Gregory D. H., Chlorine-Enabled Electron Doping in Solution-Synthesized SnSe Thermoelectric Nanomaterials, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1602328 (2017).
- [44] Li S., Wang Y., Chen Ch., Li X., Xue W., Wang X., Zhang Z., Cao F., Sui J., Liu X., and Zhang Q., Heavy Doping by Bromine to Improve the Thermoelectric Properties of n-type Polycrystalline SnSe, *Adv. Sci.* **5**, 1800598 (2018).
- [45] Li X., Chen Che., Xue W., Li S., Cao F., Chen Y., He J., Sui J., Liu X., Wang Y., and Zhang Q., N-type Bi-doped SnSe Thermoelectric Nanomaterials Synthesized by a acile Solution Method, *Inorg. Chem.* **57**, 13800-13808 (2018).
- [46] Duong A. T., Nguyen V. Q., Duvjir G., Duong V. T., Kwon S., Song J. Y., Lee J. K., Lee J. E., Park S.D., Min T., Lee J., Kim J. and Cho S., Achieving $ZT=2.2$ with Bi-doped n-type SnSe single crystals, *Nat. Commun.* **7**, 13713 (2016).
- [47] Heikes R. R., and Ure R. W., Thermoelectricity: Science and Engineering, (Interscience Publishers, New York, 1961).

- [48] Tritt T. M., and Subramanian M. A., Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, *MRS Bulletin* **31**, 188-198 (2006).
- [49] Rull-Bravo M., Moure A., Fernández J. F., and Martín-González M., Skutterudites as thermoelectric materials: revisited, *RSC Adv.* **5**, 41653 (2015).
- [50] Iversen B. B., Palmqvist A. E. C., Cox D. E., Nolas G. S., Stucky G. D., Blake N. P., and Metiu H., Why are Clathrates Good Candidates for Thermoelectric Materials? *J. Solid State Chem.* **149**, 455-458 (2000).
- [51] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin S.B., and Koga T., Low Dimensional Thermoelectric Materials, *Phys. Solid State* **41**, 679-682 (1999).
- [52] Kittel Ch., *Úvod do fyziky pevných látek.* (ACADEMIA, Praha 1985) ISBN 21-103-85.
- [53] Kucek, Vladimír, *Termoelektrické vlastnosti monokrystalů $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_3$ a $(Sb_{0,75}Bi_{0,25})_{2-x}In_xTe_{3-y}Se_y$.* Pardubice, 2009. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [54] Čížek, Jakub. Měření doby života pozitronů a jeho využití při studiu kovových materiálů, *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie.* 1999, **44**(3), 201-217. ISSN 0032-2423.
- [55] Vlasák, Tomáš. *Mikrostruktura a teplotní stabilita ultra jemnozrnných Mg-Zn-Y slitin.* Praha, 2017. Diplomová práce. Univerzita Karlova.
- [56] West, R.N., *Positrons in Solids, Topics in Current Physics,* (Springer, Heidelberg 1979), ISBN 978-3-642-81316-0.
- [57] Kulhánek, P., *Vybrané kapitoly z teoretické fyziky,* (AGA 2019), ISBN: 978-80-904582-8-4, s. 216.
- [58] Brandt, W., *Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“,* Course LXXXIII. Ed. W. Brandt, A. Dupasquier. North-Holland Publishing Company, Varenna 1983, 1.
- [59] Brandt W. and Paulin R., Positron implantation-profile effects in solids, *Phys. Rev B.* **15**, 2511 (1977).

- [60] Nieminen R. M. and Laakkonen J., Positron trapping rate into vacancy clusters, *Appl. Phys.* **20**, 181 (1979).
- [61] He S. M., van Dijk N. H., Schut H., Peekstok E. R., and van der Zwaag S., Thermally activated precipitation at deformation-induced defects in Fe-Cu and Fe-Cu-B-N alloys studied by positron annihilation spectroscopy, *Phys. Rev. B.* **81**, 094103 (2010).
- [62] Šulcová P., a Beneš L., Experimentální metody v anorganické technologii, (Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008), ISBN 978-80-7395-058-3.
- [63] Elektromagnetické spektrum. In: *LAB guide* [online]. c2014-2019 [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <https://labguide.cz/fluorochromy/elektromagneticke-spektrum/>.
- [64] Becvar F., Cizek J., Prochazka I., and Janotova J., The asset of ultra-fast digitizers for positron-lifetime spectroscopy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **539**, 372 (2005).
- [65] Prochazka I., Novotny I., and Becvar F., Application of maximum-likelihood method to decomposition of positron-lifetime spectra to finite number of components, *Mater. Sci. Forum*, **255-257**, 772 (1997).
- [66] Cizek J., Vlcek M., and Prochazka I., Digital spectrometer for coincidence measurement off Doppler broadening of positron annihilation radiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **632**, 982 (2010).
- [67] Serrano-Sánchez F., Nemes N. M., Dura O. J., Fernandez-Diaz M. T., Martínez J. L., and Alonso J. A., Structural phase transition in polycrystalline SnSe: A neutron diffraction study in correlation with thermoelectric properties, *J. Appl. Cryst.* **49**, 2138 (2016).
- [68] Puska M. J., and Nieminen R. M., Theory of positrons in solids and on solid surfaces, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 841 (1994).
- [69] Wei W., Chang Ch., Yang T., Liu J., Tang H., Zhang J., Li Y., Xu F., Zhang Z., Li J. F., and Tang G., Achieving high thermoelectric figure of merit in polycrystalline SnSe via introducing Sn vacancies, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 499 (2018).

- [70] Huang Y., Wang Ch., Chen X., Zhou D., Du J., Wang S., and Ning L., First-principles study on intrinsic defects of SnSe, *RSC Adv.* **7**, 27612 (2017).
- [71] Cermak P., Ruleova P., Holy V., Prokleska J., Kucek V., Palka K., Benes L., and Drasar C., Thermoelectric and magnetic properties of Cr-doped single crystal Bi₂Se₃ - Search for energy filtering, *J. Solid. State. Chem.* **258**, 768 (2018).
- [72] Skelton J. M., Burton L. A., Parker S. C., and Walsh A., Anharmonicity in the High-Temperature Cmcm Phase of SnSe: Soft Modes and Three-Phonon Interactions, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 075502 (2016).
- [73] Bansal D., Hong J., Li Ch. W., May A. F., Porter W., Hu M. Y., Abernathy D. L., and Delaire O., Phonon anharmonicity and negative thermal expansion in SnSe, *Phys. Rev. B* **94**, 054307 (2016).
- [74] Lu Q., Wu M., Wu D., Chang Ch., Guo Y.-P., Zhou Ch.-S., Li W., Ma X.-M., Wang G., Zhao L.-D., Huang L., Liu Ch., and He J., Unexpected Large Hole Effective Masses in SnSe Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 116401 (2017).
- [75] Nagayama T., Terashima K., Wakita T., Fujiwara H., Fukura T., Yano Y., Ono K., Kumigashira H., Ogiso O., Yamashita A., Takano Y., Mon H., Usui H., Ochi M., Kuroki K., Muraoka Y., and Yokoya T., Direct observation of double valence-band extrema and anisotropic effective masses of the thermoelectric material SnSe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 010301 (2018).
- [76] Chang Ch., Wu M., He D., Pei Y., Wu Ch.-F., Wu X., Yu H., Zhu F., Wang K., Chen Y., Huang L., Li J.-F., He J., and Zhao L.-D., 3D charge and 2D phonon transports leading to high out of-plane ZT in n-type SnSe crystals, *Science* **360**, 778 (2018).
- [77] Tayari V., B. Senkovskiy V., Rybkovskiy D., Ehlen N., Fedorov A., Chen C.-Y., Avila J., Asensio M., Perucchi A., di Pietro P., Yashina L., Fakih I., Hemsworth N., Petrescu M., Gervais G., Grueneis A., and Szkopek T., Quasi-two-dimensional thermoelectricity in SnSe, *Phys. Rev. B* **97**, 045424 (2018).

- [78] Peng K., Zhang B., Wu H., Cao X., Li A., Yang D., Lu X., Wang G., Han X., Uher C., and Zhou X., Ultra-high average figure of merit in synergistic band engineered $\text{Sn}_x\text{Na}_{1-x}\text{Se}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ single crystals, *Mater. Today* **21**, 501 (2017).
- [79] Wang C. W., Xia Y. Y. Y., Tian Z., Jiang J., Li B. H., Cui S. T., Yang H. F., Liang A. J., Zhan X. Y., Hong G. H., Liu S., Chen C., Wang M. X., Yang L. X., Liu Z., Mi Q. X., Li G., Xue J. M., Liu Z. K., and Chen Y. L., Photoemission study of the electronic structure of valence band convergent SnSe, *Phys. Rev. B* **96**, 165118 (2017).
- [80] Navrátil J., Šraitrová K., Kucek V., Plecháček T., Kašparová J., and Drašar Č., Investigation of an amphoteric behaviour of arsenic dopant in polycrystalline SnSe, *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* **24**, 87 (2018).
- [81] Shannon, R.D.: Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A* **32**, 751 (1976).
- [82] Lee S. T., Kim M. J., Lee G. G., Kim S. G., Lee S., Seo W. S., and Lim Y. S.: Effects of Sn-deficiency on thermoelectric properties of polycrystalline Sn_{1-x}Se compounds. *Curr. Appl. Phys.* **17**, 732 (2017).
- [83] Sharma R. C., and Chang Y. A.: The Se–Sn (Selenium–Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7**, 68 (1986).
- [84] Wang Y., Sato H., Toda Y., Ueda S., Hiramatsu H., and Hosono H.: SnAs with the NaCl-type structure. Type-I: Superconductivity and single valence state of Sn. *Chem. Mater.* **26** (2014) 7209–7213.
- [85] Cermak Sraitrova K., Cizek J., Holy V., Plechacek T., Kucek V., Navratil J., Krejcová A., and Drasar C., As-doped SnSe single crystals: Ambivalent doping and interaction with intrinsic defects, *Phys. Rev. B* **103**, 085203 (2021).
- [86] R. N. West, Positron studies of condensed matter, *Adv. Phys.* **22**, 263 (1973).
- [87] Cermak P., Knotek P., Ruleova P., Holy V., Palka K., Kucek V., Benes L., Navratil J., and Drasar C., High power factor and mobility of single crystals of Bi_2Se_3 induced by Mo doping, *J. Solid State Chem.* **277**, 819 (2019).

- [88] Burton L. A., Colombara D., Abellon R. D., Grozema F. C., Peter L. M., Savenije T. J., Dennler G., and Walsh A., Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂, *Chem. Mater.* **25**, 4908 (2013).
- [89] Fistul V. I., *Heavily Doped Semiconductors* (Springer, Boston, 1969), p.108-125.
- [90] Sraitrova K., Cizek J., Holy V., Plechacek T., Benes L., Jarosova M., V Kucek. and Drasar C., Supplementary material k [22].

5 SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ

5.1 Impaktované časopisy

- [1] Šraitrová K., Cizek J., Holy V., Plecháček T., Benes L., Jarosova M., Kucek V., and Drasar C., Vacancies in SnSe single crystals in a near-equilibrium state, *Phys. Rev. B.* **99**, 035306 (2019).
- [2] Cermak Šraitrová K., Cizek J., Holy V., Plecháček T., Kucek V., Navratil J, Krejčova A., and Drasar C., As-doped SnSe single crystals: Ambivalent doping and interaction with intrinsic defects, *Phys. Rev. B.* **103**, 085203 (2021).

5.2 Neimpaktované recenzované časopisy

- [1] Navrátil J., Šraitrová K., Kucek V., Plecháček T., Kašparová J., and Drašar Č., Investigation of an amphoteric behaviour of arsenic dopant in polycrystalline SnSe, *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* **24**, 87 (2018).

5.3 Příspěvky ve sbornících

- [1] Šraitrová K., Kucek V., Ruleová P., Plecháček T., and Drašar Č., Study on the thermoelectric properties of polycrystalline SnSe doped with As, In *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Technology*. Praha: Česká společnost průmyslové chemie, 2017. s. 287-291. ISBN 978-80-86238-62-3.

5.4 Příspěvky na konferencích

5.4.1 Přednášky

- [1] Šraitrová K., Elektrina přímo z tepla? Termoelektrické materiály – podstata a perspektivy, *Veletrh Věda Výzkum Inovace*, Brno (Česká republika), 28. 2. – 2. 3. 2017, ISBN 978-80-906697-2-7.
- [2] Šraitrová K., Čermák P., Kucek V, Drašar Č., Influence of the dimensions of the sample on the measurements of Hall and Seebeck coefficient, *Development of materials science in research and education*, Kežmarské Žľaby (Slovensko), 4. 9. – 8. 9. 2017, ISBN 978-80-89597-67-3.

- [3] Sraitrova K., Kucek V., Drasar C., Influence of nonstoichiometry on thermoelectric properties of single crystalline SnSe, *6th International Conference on Chemical Technology*, Mikulov (Česká republika), 16. 4. – 18. 4. 2018, ISBN 978-80-86238-83-8.
- [4] Sraitrova K., Holy V., Kucek V., Drasar C., Native defects in SnSe and their temperature dependence, *37th International and 16th European Conference on Thermoelectrics*, Caen (Francie), 1. 7. – 5. 7. 2018.
- [5] Sraitrova K., Kucek V., Cermak P., Drasar C., Effect of Tl doping on thermoelectric properties of SnSe single crystals, *Development of Materials Science in Research and Education*, Pavlov, 3. 9. – 7. 9. 2018, ISBN 978-80-905962-8-3.
- [6] Čermák P., Plecháček T., Hejtmánek J., Levinský P., Svoboda R., Zmrhalová Z., Pálka K., Beneš L., Šraitrová K., Drašar Č., Investigation of stability of Tl-doped SnS, *Development of Materials Science in Research and Education*, Pavlov, 3. 9. – 7. 9. 2018, ISBN 978-80-905962-8-3.
- [7] Sraitrova K., Kucek V., Plechacek T., Drasar C., Single crystalline SnSe doped with As and its interaction with native defects, *13th International Conference on Solid State Chemistry*, Pardubice (Česká republika), 16. 9. – 21. 9. 2018, ISBN 978-80-7560-158-2.
- [8] Sraitrova K., Cizek J., Drasar C., Vacancies in SnSe single crystals in a near-equilibrium state, *17th European Conference on Thermoelectrics*, Limassol (Kypr), 23. 9. – 25. 9. 2019.
- [9] Sraitrova K., Levinsky P., Hejtmánek J., Kucek V., Drasar C., Tl-doped SnSe single crystals, *17th European Conference on Thermoelectrics*, Limassol (Kypr), 23. 9. – 25. 9. 2019.

5.4.2 Postery

- [1] Šraitrová K., Kucek V., Ruleová P., Plecháček T., Drašar Č., Study on the Thermoelectric Properties of Polycrystalline SnSe Doped with As, *5th International Conference on Chemical Technology*, Mikulov (Česká republika), 10. 4. – 12. 4. 2017, ISBN 978-80-86238-62-3.

- [2] Sraitrova K., Kucek V., Ruleova P., Plechacek T., Drasar C., The effect of arsenic doping on the thermoelectric properties of polycrystalline SnSe, *15th European Conference on Thermoelectrics*, Padova (Itálie), 25. 9. – 27. 9. 2017

- [3] Sraitrova K., Kucek V., Drasar C., SnSe doped with Tl and its mechanical properties, *6th International Conference on Chemical Technology*, Mikulov (Česká republika), 16. 4. – 18. 4. 2018, ISBN 978-80-86238-83-8