

Posudek disertační práce Ing. Kateřiny Čermák Šraitrové:

„Nativní defekty a dopování SnSe“

Předložená disertační práce je věnována přípravě a studiu vybraných fyzikálních vlastností SnSe – materiálu s opravdu význačnými termoelektrickými vlastnostmi, kterému je v posledních letech věnována velká pozornost. Jak vyplývá z názvu, disertace je věnována zejména problematice defektů v „čistých“ monokrystalech SnSe, ale i v monokrystalech dopovaných v daném případě arsenem. Autorka připravila řadu monokrystalů a provedla, nebo zajistila v rámci velmi kvalifikované spolupráce, řadu fyzikálních a fyzikálně chemických měření, které jí umožnily diskutovat a hodnotit problém bodových defektů ve studovaných monokrystalech komplexně. Není pochyb, že práce je věnována velmi aktuálnímu problému v oblasti termoelektrických jevů.

Práce má klasické členění, přičemž její hlavní výsledky jsou shrnuty v kapitole 2.8 na stranách 55–101. Kvalita použité literatury a její rozsah, 90 odkazů, svědčí o pečlivém výběru literatury a snaze disertantky o poměrně komplexní posouzení studované problematiky. Soudím, že autorce v její práci dosti pomohla zejména pozitronová anihilační spektroskopie. Výsledky jsou shrnuty v závěru a lze nepochybně souhlasit s autorkou, že dopování SnSe a jeho vliv na transportní vlastnosti je velmi komplikovaný problém. Autorka publikovala své výsledky ve dvou pracích v PRB a není pochyb, že práce v tomto prestižním fyzikálním časopisu procházejí velmi přísným recenzím řízením. Navzdory tomu mám několik dotazů a poznámek k disertaci.

Práce se mi nečetla moc dobře, působí na mne dojmem, že byla psána ve spěchu, nebo dosti diskontinuálně. Například v úvodní části tak trochu chybí cíl práce, ale jsou již zmíněny výsledky disertace, viz str.16, V_{Sn} versus V_{Se} , v souvislosti s odkazem na refs. [5,6]. Je pro mne dosti překvapivé, že v disertaci i v relevantních původních pracích jsou vakance po Sn a/nebo po Se uváděny většinou bez náboje. Svým způsobem výjimkou je např. citovaná práce [5], kde mne poněkud překvapila představa V_{Sn}^{2-} patrně kompenzovaná dírou. To vypadá na iontové přiblížení, ale SnSe není iontová sloučenina. Iontovost SnSe je v intervalu 6 – 12% pro Paulingovo resp. Sandersonovo vyjádření. Parciální náboj, dle

Sandersona, je na Sn cca 0,125 a u Se je -0,125. Jde tedy o polární kovalentní vazbu, ale nikoliv o iontovou vazbu.

Na str. 50 autorka zmiňuje zakalení z temperačních teplot, aby byl fixován defektní stav vlastní dané temperační teplotě. Jak bylo zakalení provedeno? Na vzduchu – viz str.50? Pokud ano nejsem si jist, zda může opravdu proběhnout konzervace/zmražení stavů ,dominantních při temperační teplotě, chlazením na vzduchu. Navíc chlazení proběhlo neobvyklým režimem, tj. čím nižší teplota temperace tím delší termální cyklus a asi tím i větší pravděpodobnost vzniku vakancí po selenu. V této oblasti patrně tápu, možná něčemu špatně rozumím, viz věta (str. 50, ad B)+C): „*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.*“ Toto chlazení rozhodně není rychlé, trvá cca 6,5 dne (z 1223 K na 293 K).

Na str. 52 autorka konstatuje, že Seebeckův koeficient byl určen metodou směrnice $\Delta U/\Delta T$, kterou mám rád. Jaký interval hodnot ΔT byl použit?

Na str. 56 autorka zmiňuje možnost, patrně lokálního kolapsu mřížky. Nevím, jaká je koncentrace odpovídajících klastrů, ale byly pozorovány nějaké indicie kolapsu např. na HRXRD při vysoké koncentraci klastrů $V_{Sn} + nV_{Se}$?

Str. 58, není mi moc jasný obr. 20. a to Sn - Sn interakce ale také Se,4,5,6 atomy. Ty přísluší jiné vrstvě a interakce s „centrálním“ atomem Sn, viz obr. 20, je spíše slabá Coulombovská interakce?

Problém defektů v SnSe se mi zdá být opravdu spíše enigma. Body tání Sn a Se si jsou poměrně podobné, 504 K a 490 K, ale body varu, které rozhodují o velikosti tenze par, se diametrálně liší 2543 K a 958 K. Při syntézních teplotách 1223 K lze očekávat patrně podstatně vyšší koncentraci vakancí po Se než vakancí po Sn. Vakance po Sn asi neznamená, že atom Sn opustil materiál, ale je v nějaké intersticiální poloze, nebo je např. separován jako metalická fáze, nebo vzniká $SnSe_2$. Nebo může existovat i antisite defect typu Sn na místě po Se ($Sn_{Se}^{2-} + 2h$)? Nicméně shrnutí na str. 72-73 je konzistentní s dosaženými výsledky a vyjma toho, že přináší nový pohled na problém bodových defektů v SnSe je nepochybně i provokativně inspirující.

K práškovému systému SnSe(As) - nevím proč autorka uvažuje iontové poloměry? SnSe, SnAs, nebo As_2Se_3 či As_4Se_4 opravdu nejsou iontové sloučeniny ale spíše kovalentní. Např. iontovost SnAs je podle Sandersona jen kolem 6 % a parciální náboje na Sn a As jsou

0,06 a -0,06. V souvislosti s defektem As_{Se}^- není nutné uvažovat existenci iontů As^{3-} a Se^{2-} . Nicméně poznatek, že atomy As v polykrystalech $\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}$ a $\text{SnSe}_{1-x}\text{As}_x$ nemají prakticky vliv na termoelektrickou účinnost je jistě důležitý.

Str. 100 autorka zmiňuje nárůst bodových defektů bez nárůstu koncentrace v.n.p. ([v.n.p.]). Budu vděčný za rozvedení tohoto závěru. Je např. možné, že vznikají substituční defekty typu As_{Sn}^+ a As_{Se}^- . To by odpovídalo amfoternímu chování As a také faktu, že se příliš nemění [v.n.p.], ačkoliv tím může být ovlivněn charakter rozptylu v.n.p. Fakt, že dotace As vede k uzdravení struktury je jistě zajímavý a povzbudivý pro případné fotovoltaické aplikace.

Poslední dotaz/návrh je – nestálo by za to zkusit dotace Sb, Bi a studovat pomocí PAS a STM defekty. Možná i STM by bylo bezvadné použít pro studium defektů spojených s vestavěním těžkých prvků do SnSe.

Závěr

Autorka prokázala nepochybně schopnost kvalitní práce s literaturou, schopnost kvalitní experimentální práce i schopnost vyhodnocení komplexních experimentálních dat a jejich originální diskusi a zhodnocení. Myslím, že přínosem je prakticky prokázání existence klastrů $\text{V}_{\text{Sn}} + n\text{V}_{\text{Se}}$. Publikace ve dvou článcích v PRB svědčí o originalitě a přínosu autorčiny práce. Mé dotazy by měly být chápány jako náměty do diskuse. Disertaci doporučuji k PhD obhajobě.



Ladislav Tichý