

Oponentský posudek disertační práce:

**Ing. Kateřina Čermák Šraitrová:
„Nativní defekty a dopování SnSe”**

Předložená disertační práce je zaměřena na experimentální studium termoelektrických vlastností polovodiče SnSe, jak čistého, tak dopovaného arsenem. Autorka sleduje, nakolik jsou termoelektrické vlastnosti svázány s koncentrací vakancí ve studovaných materiálech. Kýženým cílem je posílení Seebeckova jevu, kde zvýšení termoelektrického efektu je posíleno snížením tepelné vodivosti materiálu. Práce tak zapadá do série současných prací vysoce aktuálního materiálového výzkumu, zaměřeného na využití termoelektrických jevů.

Po formální stránce je práce členěna na preambuli, obsahující seznamy obrázků, tabulek, symbolů a zkratk. Následuje stručný úvod, kde autorka udává motivaci svého výzkumu. Další kapitolou je teoretická část, kde doktorandka shrnuje dosavadní stav problematiky, úvod do termoelektrických a transportních jevů obecně a současně uvádí principy hlavních experimentálních metod v práci využitých, t.j. pozitronová anihilace a metody strukturní analýzy.

Další kapitolou je experimentální část, kde v prvních subkapitolách je popsána příprava, identifikace a způsob měření jednotlivých vzorků, v druhé části kapitoly jsou uvedeny a stručně diskutovány výsledky měření jednotlivých sérií vzorků. Následuje závěr a bibliografie práce, obsahující 90 citací. V appendixu práce je uveden dosavadní seznam publikací autorky.

Po formální stránce mám k práci následující výhrady. Práce je dosti špatně čitelná, zavádějící je už seznam symbolů a zkratk, kde některé symboly nejsou uvedeny vůbec, u jiných je stejnému symbolu připisován dvojnásobný až trojnásobný význam bez bližšího vysvětlení či rozlišení. Např. λ pro vlnovou délku a současně pro rychlost záchytu pozitronu, ρ jak pro hustotu, tak pro měrný elektrický odpor apod. To je tak obtížné rozlišit symboly prostřednictvím indexů?

Dále postrádám cíle práce. Ve svém posudku bych měl zhodnotit, nakolik byly cíle práce splněny. Těžko to lze udělat, když cíle práce nejsou nikde uvedeny.

V subkapitole 1.2.1, dle citací [12,13] autorka omylem zaměňuje prostorovou grupu $Pnma$ za její rotační ekvivalent $Pbnm$. Vzájemná transformace těchto grup je uvedena v práci [14]. Vzhledem k velikostem mřížových parametrů jsou výsledky práce vztaženy ke grupě $Pbnm$.

V neposlední řadě, ke špatné čitelnosti práce přispívají, zejména v experimentální části, špatně čitelné obrázky, obsahující naprosto nečitelnou zmrštěnou kresbu, ve které náhodný čtenář nemá šanci se jakkoli orientovat. Tolik zatím k formálním výhradám...

Za stěžejní část celé práce lze považovat kapitolu 2.8, kde v jednotlivých subkapitolách jsou shrnuty nejdůležitější experimentální výsledky. U nedopovaných monokrystalů SnSe se jedná zejména o určení záchytu pozitronů v různých druzích vakancí. Experiment prokázal, že nárůst selenových vakancí je spojen se zvýšením efektivity termoelektrických vlastností, pravděpodobně díky snížení tepelné vodivosti vzorku. Naopak, u polykrystalických vzorků jsou termoelektrické vlastnosti horší, absence vakancí na hranici zrn zvyšuje tepelnou vodivost vzorku. K tomu nutno podotknout, že tepelná vodivost je obvykle u těchto vrstevnatých struktur silně anizotropní veličina a u polykrystalu se uplatňuje jakási střední hodnota.

Za velmi významnou považuji i subkapitolu o dopování (substituci) arzémem, jak na místa cínu, tak zejména náhradu za selen. Autorka ukazuje, že již malé koncentrace substituovaného arzénu silně snižují tvorbu vakancí a tím zhoršují termoelektrické vlastnosti materiálu.

Za nejcennější výsledek celé práce považuji studii arzenové substituce na monokrystalech, kde zejména výsledky pozitronové anihilace dokumentují vývoj obsahu vakancí v sérii vzorků. U substituce arzénu na místa cínu stojí za zmínku koncentrační závislost transportních vlastností uvedená v tabulce 4. Pokud by si autorka tuto tabulku zpracovala graficky, ihned by bylo vidět, že 2 vzorky ($x = 0,001$ a $x = 0,0075$) jsou „ustřelené“, zatímco zbytek vzorků v jednotlivých parametrech vykazuje jednoduchou (polynomiální) závislost. Nejlépe je to patrné na parametru R_H .

Dosažené experimentální výsledky ukazují, že pro výzkum jsou nedocenitelné dobře definované vzorky, nejlépe monokrystalické, kde je v principu možno studovat i anizotropii sledovaných veličin. Zejména u vrstevnatých vzorků je silná anizotropie např. transportních vlastností očekávatelná. K definovatelnosti vzorků směřuje má další výhrada k experimentální části práce. Konkrétně k přípravě vzorků.

Autorka uvádí, že dlouhodobě temperované vzorky byly zakaleny z teploty temperace. Na bližší dotaz objasnila, že vzorek ve křemenné ampuli byl vytažen z pece a ponechán v ampuli za pokojové teploty aby volně zchladl. Tomu ovšem nelze říkat zakalení vzorku. Jde o samovolné chladnutí vzorku – v tomto případě dle Newtonova ochlazovacího zákona, kdy průběh okamžité teploty chladnutí je exponenciální a závisí na rozdílu teplot a na tepelné kapacitě vzorku. Lze říci, že v této oblasti teplot se tepelná kapacita takovýchto vzorků příliš nemění, takže hlavní roli hraje rozdíl teplot.

Tedy u vzorků s velkým rozdílem teplot probíhá počáteční chlazení rychleji a ve vzorku „zamrzne“ náhodná fáze někde mezi teplotou temperace a pokojovou teplotou. U vzorků temperovaných za nižších teplot není počáteční teplotní gradient tak velký a výsledná struktura se tedy vskutku může blížit temperované fázi. K této úvaze mě vedl zejména graf závislosti objemu elementární buňky na Obr. 19, obsahující nevysvětlené anomálie.

Oproti tomu, ref. 13, studium teplotní závislosti struktury, měřené in situ pomocí neutronové difrakce (T. Chattopadhyay a kol. (dnes Chatterji)) žádné anomálie neuvádí. Domnívám se, že spontánní chlazení nagenovalo do mříže značné pnutí a velké množství defektů – zejména vakancí. To potvrzuje i to, že autorka uvádí výslednou hustotu jako 95% hustoty teoretické.

Proto se domnívám, že vztahovat některé výsledky k teplotě temperace je poněkud zavádějící. Navíc autorka udává teplotní průběh temperace s prodlevou 1 týden na každém teplotním kroku. Výsledkem může být narušení stechiometrie vzorků – rozdíl parciálních tlaků par selenu a cínu je 11 řádů. Tedy za vysokých teplot temperace se selen odpařuje o 11 řádů rychleji.

Navrhoval bych, aby za nezávislou proměnnou byl brán právě objem elementární buňky, který se dle ref. 13. zvyšuje s teplotou monotónně (zhruba parabolicky) a z něj odhadnout příslušnou odpovídající teplotu stabilizované fáze. Pak bude jasnější i tvorba defektů v té které fázi. Současně bych uvítal, kdyby autorka v rámci obhajoby prezentovala i závislosti jednotlivých mřížových parametrů, zmiňovaných v popisu obrázku 19.

Mnou uvedené výhrady nechtějí snížit význam výsledků práce, pouze chtějí přispět k lepší identifikaci a charakterizaci vzorků, tedy upřesnit vliv technologie přípravy vzorků na

pozorované vlastnosti. Za hlavní přínos práce považuji prokázaný vztah tvorby vakancí na kvalitu termoelektrických vlastností studovaných vzorků.

Rád konstatuji, že Ing. Kateřina Čermák Šrajtrová předložila práci, která může významně přispět k vysoce aktuální problematice výzkumu materiálů s výrazným aplikačním potenciálem v oblasti termoelektrických jevů. Práci doporučuji k obhajobě a věřím, že v průběhu obhajoby budou ujasněny některé mé výše uvedené výhrady.

Ing. Šrajtrová jednoznačně prokázala schopnost samostatné vědecké práce, využití dostupného experimentálního vybavení, získání celé řady původních experimentálních výsledků, jejich analýzu a popis v rámci současných modelových představ.

Současně rád věřím, že po úspěšné obhajobě bude Ing. Čermák Šrajtrové přiznán titul Doktor (Ph.D.).

V Praze, 26. 5. 2021

doc. RNDr. Pavel Svoboda, CSc.