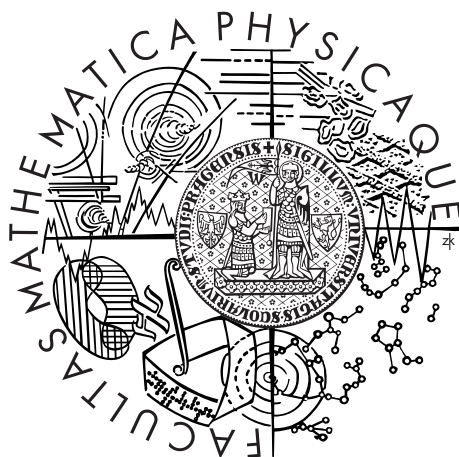


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jakub Chovanec

Syntéza a charakterizace topologických krystalových izolátorů třídy SnTe

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Klára Uhlířová, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2017

Děkuji zejména vedoucí této práce RNDr. Kláře Uhlířové, Ph.D. za její obrovskou trpělivost, obětavost a ochotu, stejně jako za předané množství poznatků i zkušeností během laboratorní činnosti. Díky patří také mé rodině a přítelkyni za jejich podporu během studia a také Katedře fyziky kondenzovaných látek za poskytnuté zázemí.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Syntéza a charakterizace topologických krystalových izolátorů třídy SnTe

Autor: Jakub Chovanec

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Klára Uhlířová, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt: V rámci této práce byla připravena série monokrystalických vzorků $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ a $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$. O tyto materiály je v posledních letech zájem, poté co byly nejprve předpovězeny a následně charakterizovány [4] jako topologické krystalové izolátory (dále jen TCI). TCI je kvantový stav krystalů, ve kterém díky symetri existuje na povrchu kovová vrstva. Vzorky byly připraveny růstem z přesycených roztoků a pomocí Bridgmanové metody. Byly zjištěny složení a ověřena homogenita krystalů. Monokrystal $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ resp. $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ byly připraveny v kubické soustavě a zařazeny do prostorové grupy Fm-3m, a potvrzen přechod do Pnma grupy pro $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$.

Klíčová slova: syntéza, charakterizace, EDX, Bridgman, růst monokrystalů

Title: Synthesis and Characterization of Topological crystalline insulators in the SnTe material class

Author: Jakub Chovanec

Department: Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: RNDr. Klára Uhlířová, Ph.D., Department of Condensed Matter Physics

Abstract: In this work we prepared series of single crystal samples $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ and $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$. These materials are quite popular last few years, after they were predicted and then characterized by [4] as topological crystalline insulators (TCI). TCI is a quantum state of crystals, in which symmetry causes existence of the metal states on the surface. Samples had been prepared from molten flux and by using Bridgman method. Homogeneity and purity of single crystals had been determined. Compounds $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ and $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ crystalized in cubical structure and were defined as Fm-3m space group, existence of $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ in Pnma space group were confirmed.

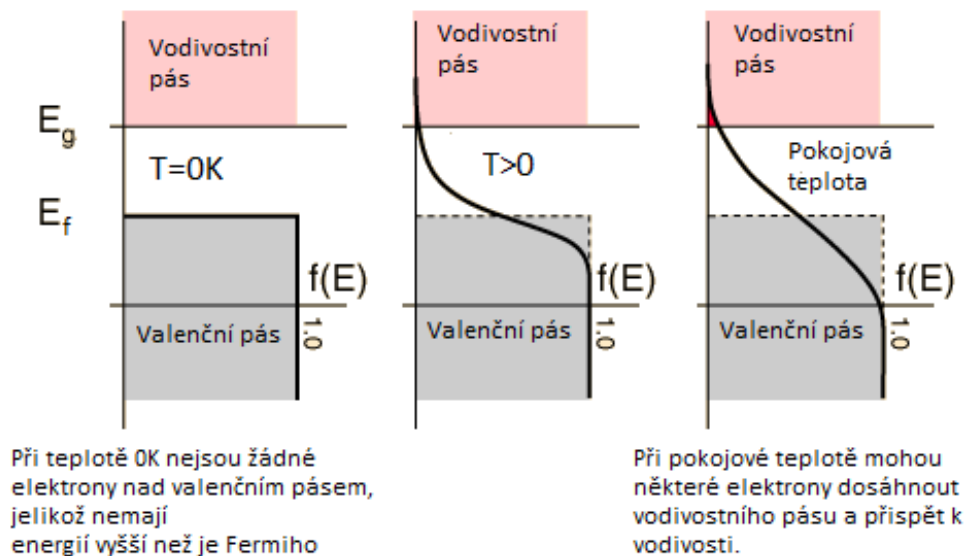
Keywords: synthesis, characterisation, Bridgman, single crystal growth, EDX

Obsah

Úvod	3
1 Metody růstu a charakterizace krystalů	4
1.1 Příprava krystalů	4
1.1.1 Růst z přesyceného roztoku	4
1.1.2 Bridgmanova metoda	5
1.2 Charakterizace krystalů	6
1.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie	6
1.2.2 Energiově disperzní analýza	8
1.2.3 Rentgenové metody	10
2 Výsledky měření	12
2.1 Příprava $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$	12
2.1.1 Příprava krystalů z přesycených roztoků	12
2.1.2 Příprava krystalu Bridgmanovou metodou	15
2.2 SEM	16
2.3 XRD	19
2.3.1 Laueho difrakce	19
2.3.2 Prášková difrakce	20
Závěr	24
Seznam použité literatury	25

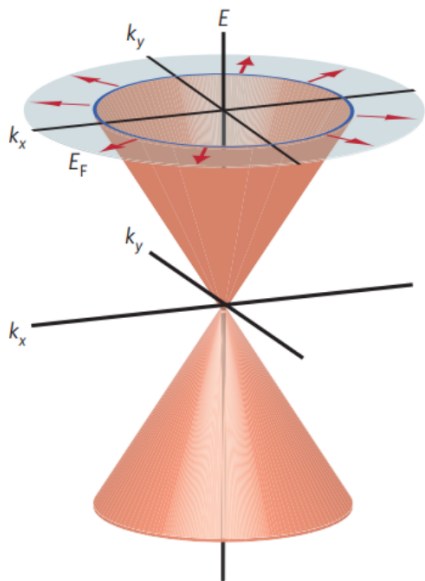
Vodiče, polovodiče, izolátory, topologické izolátory

Reálné krystaly mají periodickou strukturu, ve které jsou jednotlivé atomy blízko u sebe. Energetické hladiny pro elektrony, které tvořily orbitály v případě volných atomů, se důsledkem periodicity krystalové mřížky změny v energetické pásy. Elektrony v krystalech se tedy nacházejí v energetických pásech, které jsou odděleny intervaly energií, pro něž ne existují elektronové vlnové stavy (Vlnové funkce elektronu mají periodici tu krystalové mřížky), nazývané zakázané pásy. V případě materiálů s neobsazenými stavy ve vodivostním páse se elektrony mohou při přiložení elektrického pole pohybovat. Ty jsou nazvány vodiče. Leží-li Fermiho energie v oblasti zakázaného pásu, dochází k tomu, že pás pod touto energií je zcela zaplněn a pás nad ní je prázdný. Důsledkem čehož materiál nevede elektrický proud neboť po přiložení elektrického pole se elektrony nemohou pohybovat, materiál je izolátor. V případě polovodičů dochází k částečnému odsazení vodivostního pásu v důsledku tepelných excitací elektronů (Fermi-Diracova statistika), graficky na obrázku 1.



Obrázek 1: Průběh Fermiho rozdělovací funkce. Nalevo je při 0 K. S rostoucí teplotou (směrem vpravo) se zvyšuje pravděpodobnost obsazení stavu nad E_F .

Pás, který má nejvyšší energii a je ještě zaplněn vázanými elektrony se nazývá valenční. Nad valenčním pásem se nachází vodivostní pás, který je první nezaplněný a nachází se v něm volné elektrony. Topologické izolátory (TI) jsou zvláštní třídou materiálů. Uvnitř se chovají jako izolátory (polovodiče), mají tedy zakázaný pás, zatímco jejich povrchové stavy zakázaný pás nemají. Pro povrchové stavy topologických izolátorů jsou charakteristické lineární disperzní relace $E(k)$, někdy označované jako Diracovy kužely. Elektrony v Diracově kuželu, jsou navíc topologicky chráněné, tzn., že mají navíc tu vlastnost, že pro rozptyl elektronu z k do $-k$ je nutné i změna jeho spinu, jak je patrné z obrázku 2.



Obrázek 2: Schéma Diracova kuželu v disperzní závislosti $E(\vec{k})$. Převzato z [1]

Existence těchto netriviálních stavů jsou způsobené tím, že TI mají invertovanou pásovou strukturu v důsledku spin-orbitální interakce. Jinak se chovají jako klasické polovodiče a jako takové byly dříve studovány. Spin-orbitální interakce je nejsilnější v materiálech obsahujících těžké kovy. Proto se pozornost soustředí právě na polovodiče a izolátory obsahující těžké kovy, jako například TI Bi_2Se_3 [2]. V mnoha případech studia topologických izolátorů nejde o objevení nových materiálů s danou vlastností, ale o objevení této vlastnosti v již známých materiálech na základě teoretických předpovědí, jako tomu bylo například u nové třídy TI PbTe, SnTe [3]. Nedávno byla předpovězena a nalezena třída tzv. topologických krystalových izolátorů, do kterých spadají již dlouho známe sloučeniny $Pb_xSn_{1-x}Te$ a $Pb_xSn_{1-x}Se$ s kubickou krystalovou soustavou typu NaCl. Dříve byly tyto materiály považovány za klasické polovodiče, které byly studovány např. pro možné použití pro detekci infračerveného záření. Mají vhodnou velikost zakázaného pásu, která je laditelná substitucemi Pb_xSn_{1-x} . Nicméně některá měření byla pro teorii klasických izolátorů těžko interpretovatelná. Cílem této práce je otestovat optimální metodu přípravy $Pb_xSn_{1-x}Te$ a $Pb_xSn_{1-x}Se$ monokrystalů v podmínkách laboratoří KFKL, které by byly vhodné pro následné studium topologického chování. První kapitola práce popisuje metody růstu a charakterizace krystalů, konkrétněji jde o růst z přesyceného roztoku a Bridgmanovou metodou. K charakterizaci jsou zvoleny: EDX analýza (s úvodem do elektronové mikroskopie), Laueho difrakce na monokrystalu a prášková difrakce na polykrystalickém práškovém vzorku. Tato práce měla obsahovat i měření úhlově rozlišitelné fotoelektronové spektroskopie v ultrafialové oblasti (ARUPS) jako klíčový experiment. Nicméně samotná měření nebyla úspěšná z důvodu absence štípacího zařízení v komoře aparatury nanoESCA (FZÚ AV), které bylo v době řešení bakalářské práce ve vývoji. Dva vzorky byly změřeny po štípnutí ve vzduchu a v rukavicovém boxu, avšak u obou byla v XPS spektrech patrná povrchová oxidace vzorku.

1. Metody růstu a charakterizace krystalů

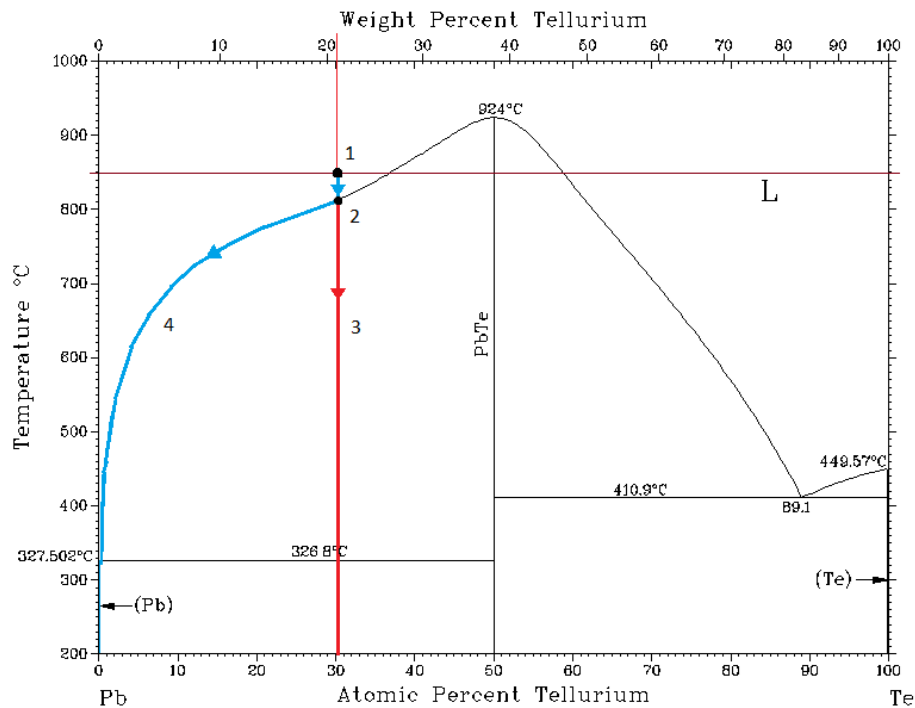
1.1 Příprava krystalů

Ve fyzikálních a chemických výzkumech látek jsou preferovány monokrystaly. Monokrystalem nazveme krystal s periodickou strukturou, u kterého nepozorujeme téměř žádné její poruchy, ani růst dalších zrn. Lze jej tedy přiblížit k dokonalému krystalu, který je dle [18] definován jako nekonečné opakování identického seskupení atomů, které se nazývá baze. Příprava monokrystalů s co nejlepší čistotou a velikosti, je dnes vyžadována v mnoha odvětvích ať už elektronice, fotonice či jinde.

Po seznámení se s výsledky přípravy jiných prací, jako např. [4] byly z různých způsobů přípravy vybrány pro naši práci metody růstu z přesyceného roztoku a růstu Bridgmanovou metodou, které zde budeme popisovat.

1.1.1 Růst z přesyceného roztoku

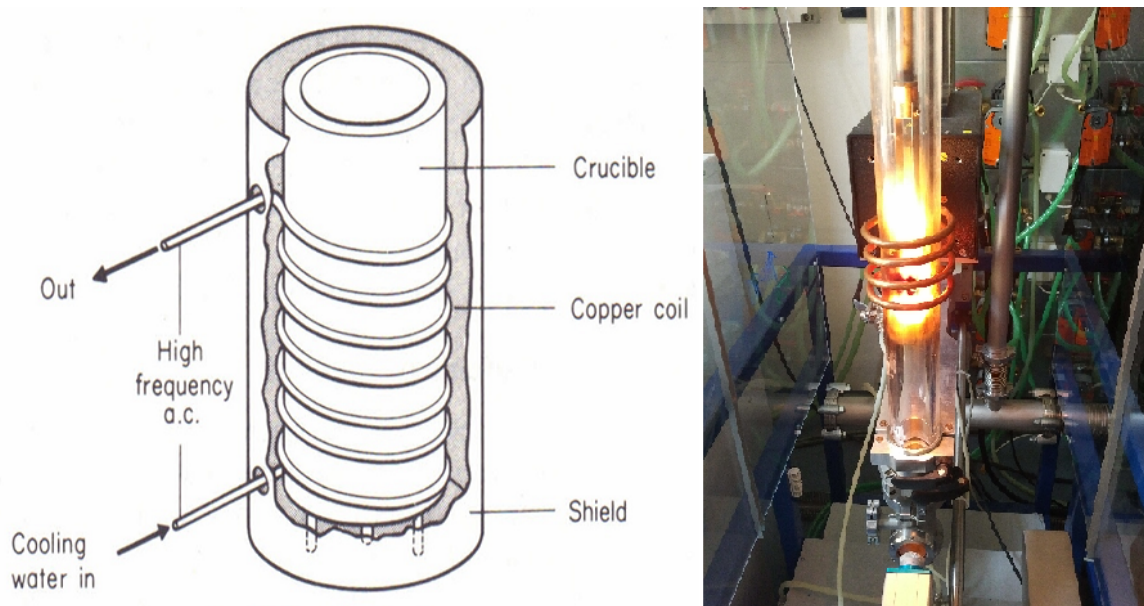
Hojně využívaná metoda přípravy krystalů v této práci je růst z přesyceného roztoku. Ta spočívá v použití odlišné počáteční stechiometrie než té, které chceme v krystalu dosáhnout, což je výhodné, zejména pokud materiál, ze kterého chceme krystal připravit, má příliš vysokou teplotu tání. Takto můžeme použít nižší teploty než při přípravě z přesného poměru, což často přináší méně defektů na krystalech[17]. Uvedeme příklad pro binární sloučeninu PbTe, s počátečním poměrem 30% at. Pb a 70% at. Te. Směs zahřejeme na teplotu 850°C, která je menší než teplota tání PbTe (924° C). Směs se nachází na diagramu, který je znázorněn na obrázku 1.1 v bodě (1) v kapalném skupenství. Ochlazováním dojde do bodu (2). Křivka, kterou protíná, se nazývá solidus-liquidus, koexistují zde obě fáze. Při dalším pomalém ochlazování dojde k přesycení, kdy začne vznikat krystalická fáze PbTe, jejíž složení se nemění, neboť křivka (3), která jej popisuje, leží v oblasti PbTe. Složení zbytku směsi se s teplotou mění dle křivky (4) na fázovém diagramu. Tyto dvě fáze je nakonec potřeba od sebe oddělit, k čemuž se používá např. odstředění pomocí centrifugy, popř. chemické oddělování [6].



Obrázek 1.1: Fázový diagram pro binární sloučeninu PbTe.

1.1.2 Bridgmanova metoda

Bridgmanova metoda je založena na pomalém pohybu taveniny v teplotním gradientu. Vložíme polykrystalickou směs do kelímku, který je vhodně vybrán vzhledem k teplotě, na kterou ji chceme zahřát a také k reaktivitě s materiálem, ze kterého chceme krystal pěstovat. Častými volbami jsou např. bornitrid či korund. Kelímek s materiálem ve vodivé kapsli dále vyčerpáme a zatavíme ve vakuu. Vyčerpání, napuštění ochrannou atmosférou (inertním plynem) je většinou nutnost, zejména pro kovy. Pote se zahřeje nad teplotu tání a v peci se vytvoří teplotní gradient, kdy v nejchladnějším místě o teplotě těsně pod bodem tuhnutí začne růst zárodku monokrystalu. Ten se spolu s kelímek pomalu pohybuje ve směru gradientu ke chladnějšimu místu. Lepší představu si lze vytvořit z obrázku 1.2, kde v levé části je schématické znázornění metody a v pravé je konkrétní realizace na KFKL.



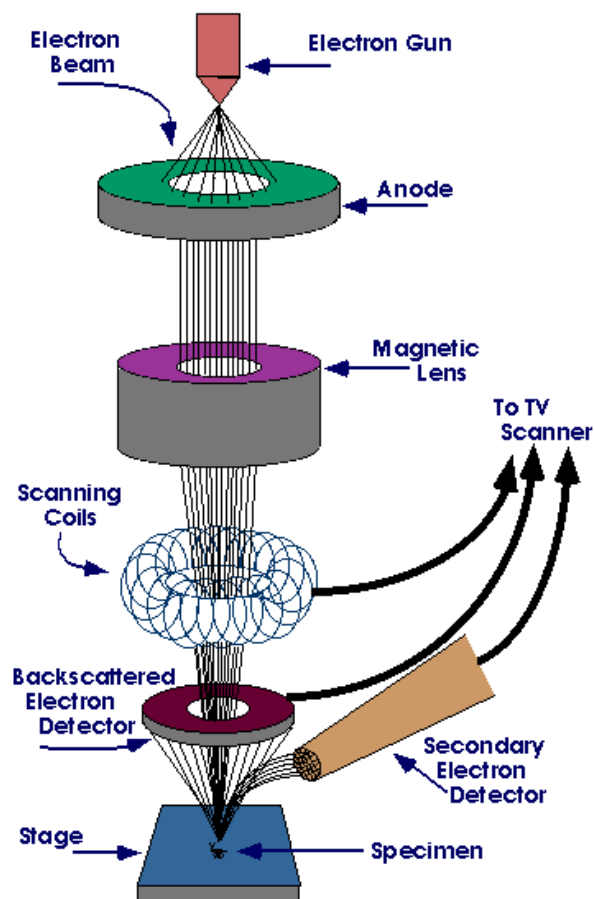
Obrázek 1.2: Levá strana obrázku obsahuje názorné schéma metody růstu krystalu Bridgmanovou metodou. Napravo je vysokofrekvenční indukční pec na KFKL, která je zachycena u růstu krystalu a tedy rozžhavená kapsle se v ní pomalu pohybuje po ose trubice pece.

Krystal tedy roste spontánní nukleací, což přináší výhodu, odstranění nutnosti použít předem připravený zárodek. V praxi se buď pohybuje krystal polem s teplotním gradientem (směrem k chladnějším místu) nebo nebo v čase gradientní pole chladne . Výhodou této metody je velikost, které vypěstované krystaly dosahují [6].

1.2 Charakterizace krystalů

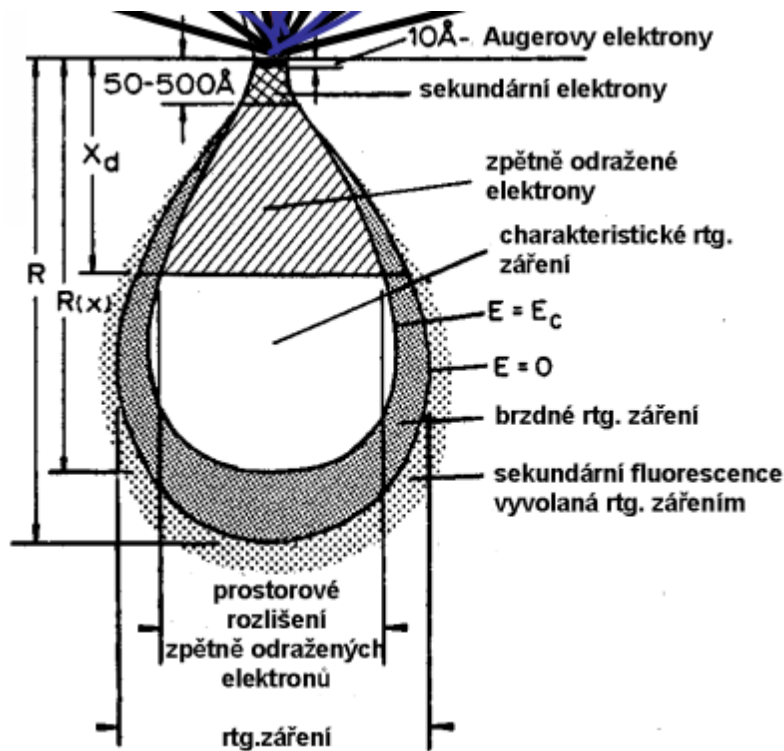
1.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop je založen na principu interakce vysoko energetických elektronů s látkou.



Obrázek 1.3: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu s detektorem sekundárních a zpětně odražených elektronů. Převzato z [16].

Dle schématu na obrázku 1.3, je z elektronového děla generován proud několika jednotek až desítek keV primárních elektronů (PE), který dále fokusuje soustava elektromagnetických cívek. Ty dopadají na vzorek do místa velikého okolo 4 nm. Při srážce PE s povrchem vzniká několik produktů z různé hloubky vzorku, jak je vidět na obrázku 1.4. Jednou z nich jsou zpětně odražené elektrony (BSE), což jsou primární elektrony po pružné srážce se vzorkem.



Obrázek 1.4: Hloubka vniku primárních elektronů a původ sekundárních produktů. Převzato z [15].

Detekujeme je BSE detektorem, většinou umístěným okolo primárního svazku. Produkce BSE elektronů je pozitivně ovlivněná atomovým číslem vzorku, díky čemuž můžeme ještě před další analýzou zaznamenat materiálový kontrast, kdy prvek s větším atomovým číslem produkuje více zpětně odražených elektronů z důvodu větší pravděpodobnosti pružného rozptylu, a tedy obraz je zde světlejší. Dalším produktem jsou sekundární elektrony (SE), které vznikají vyražením z orbitalů atomů vzorku při dopadu PE. V závislosti na atomovém čísle zaznamenáváme sekundární elektrony pouze z malé hloubky, kdy většina je rozptýlená a povrchu nedosáhne. To nám poskytne lepší rozlišovací schopnosti, díky kterým rozeznáme detaily o velikosti až několik jednotek nm. Další z produktů je charakteristické rentgenové záření, které je způsobeno vyražením některých elektronů primárním svazkem z hlubších energetických hladin atomů vzorku a následným zaplněním elektronem o vyšší energii s produkcí charakteristického záření. Tomu se věnuje následující kapitola.

1.2.2 Energiově disperzní analýza

Dle principu kvantové mechaniky nemůžeme přesně určit polohu a hybnost elektronu v atomu, omezujeme se tedy na pravděpodobnostní popis. Místa s největší pravděpodobností nalezení elektronů se nazývají orbitály. Každý elektron v atomu lze popsat čtyřmi kvantovými čísly:

- Hlavní kvantové číslo (často značeno jako n), nabývající hodnot $n=1, 2, 3, 4, \dots$. Často se tyto hodnoty značí po řadě jako K, L, M, N, \dots

- Vedlejší kvantové číslo (značeno jako l), které může nabývat hodnoty $l \in (0, n - 1)$, kdy se jednotlivé hodnoty značí pořadě s, p, d, f, \dots
- Magnetické kvantové číslo (m) nabývající hodnot: $m \in (-l, l)$
- Spinové kvantové číslo (s) nabývající pro elektrony hodnot $\pm \frac{1}{2}$

Vzdálenost orbitalu od jádra určuje hlavní kvantové číslo, jejich tvar je dán vedlejším a magnetickým kvantovým číslem. Samotné obsazování orbitalů je řízeno pravidly, dle kterých jsou orbitály zaplňovány elektrony v pořadí:

1. Výstavbovým principem – Nejprve jsou obsazovány orbitály s nejmenším součtem hlavního a vedlejšího kvantového čísla. Při shodě tohoto součtu má nejdříve přednost ten s menším hlavním kvantovým číslem.
2. Hundovo pravidlo – V případě více orbitalů se stejnou energií je nejprve každý z nich zaplněn jedním elektronem a až poté je přidán druhý
3. Pauliho vylučovacím principem – Pokud mají dva elektrony stejné hlavní, vedlejší i magnetické kvantové číslo, musí mít opačný spin

Atom je v základním stavu stabilní, což může změnit například vysokoenergetický elektron z elektronového mikroskopu, který v případě SEM bývá urychlen na jednotky až desítky keV. Ten při vyrazení vázaného elektronu z některé z vnitřních slupek atom excituje. Excitovaný atom je nestabilní, proto dojde k relaxaci elektronu z vyšší energetické slupky E_m na energetickou hladinu ze které byl vyražen elektron. Proces je provázen vznikem fotonu, kde vztah mezi frekvencí fotonu a rozdílem energií hladin udává rovnice (1.1) [7], kde h značí Planckovu konstantu.

$$h\nu = E_m - E_n \quad (1.1)$$

Jelikož je vzdálenost energetických hladin rozdílná pro všechny prvky, vyzářené fotony mají charakteristickou frekvenci danému prvku, proto je užíván název charakteristické záření. Snímáme spektrum charakteristického rentgenového záření, vznikajícího při relaxacích elektronů excitovaných atomů v látce. Srovnáním pozic peaků s databází jsme schopni určit prvek, který daný foton vyzářil. Podmínkou je dostatečná energie příchozího urychleného elektronu, kdy u lehčích prvků pozorujeme spíše peaky způsobeny přechody elektronů do K a L slupek, u těžších je možno s menší pravděpodobností pozorovat i přechody do M a vyšších slupek. Zpravidla ionizační energie klesá s každou slupkou dále od K, spektrální čáry K budou mít nejvyšší intenzitu. Tyto čáry bývají značeny K_α, K_β, \dots podle původu elektronu, který relaxoval do K slupky, tedy přechod K nazveme relaxace elektronu z L slupky do K slupky, K přechod z M do K apod. Vzhledem k větší pravděpodobnosti relaxace elektronu ze sousední slupky, než ze slupek vzdálenějších, bývají přechody intenzivnější než ostatní. U EDX analýzy hrají roli dva faktory. První z nich ovlivňuje kvantitativní analýzu a určuje, s jakou přesností dokážeme určit složení vzorku. Ta dosahuje i méně než půl hmotnostního procenta. Druhý je spektrální rozlišení detektoru, což je hodnota, která ukazuje, jak blízko od sebe na škále energie dokáže detektor ještě rozlišit sousední peaky jako dva. Pro většinu EDX detektorů v SEM se pohybuje okolo 150 eV. To je dostatečné a potíže mohou nastat pouze při přítomnosti prvků sousedících v

periodické tabulce, kde rozdíl mezi energiemi jednotlivých spektrálních čar dosahuje většinou této hodnoty. To může v této situaci ovlivnit správnost identifikace procentuálního zastoupení prvků.

1.2.3 Rentgenové metody

K zjištění strukturních parametrů a orientace krystalů byla použita prášková a Laueho difrakční metoda. Obě jsou založeny na Braggově difrakční podmínce:

$$\lambda = 2d_hkl \sin \theta \quad (1.2)$$

Jelikož uvažujeme pouze 1. řád difrakce: řádu záření o vlnové délce může proběhnout pouze na mezirovinných vzdálenostech d_hkl , o úhel θ . Podmínka také ukazuje na nutnost použití rentgenového záření vzhledem k tomu, že dává do rovnosti násobky vlnovou délku a mezirovinnou vzdálenost, tedy jednotky Å (Typickou jednotku používaná nejen v krystalografii, přičemž velikost jednoho Å je 0,1 nm, tedy 10^{-10} m). Např. typicky používaná vlnová délka Cu - $K\alpha_1$ resp. $K\alpha_2$, fotonu vzniklého relaxací elektronu ze slupky L3 resp. L2 má hodnotu 1.54 Å [7]. K produkci rentgenového záření se používá rentgenových trubic, ve kterých jsou urychlovány elektrony, které při srážce s anodou produkují rentgenové záření. Materiál anody určuje vlnovou délku tohoto (charakteristického) záření.

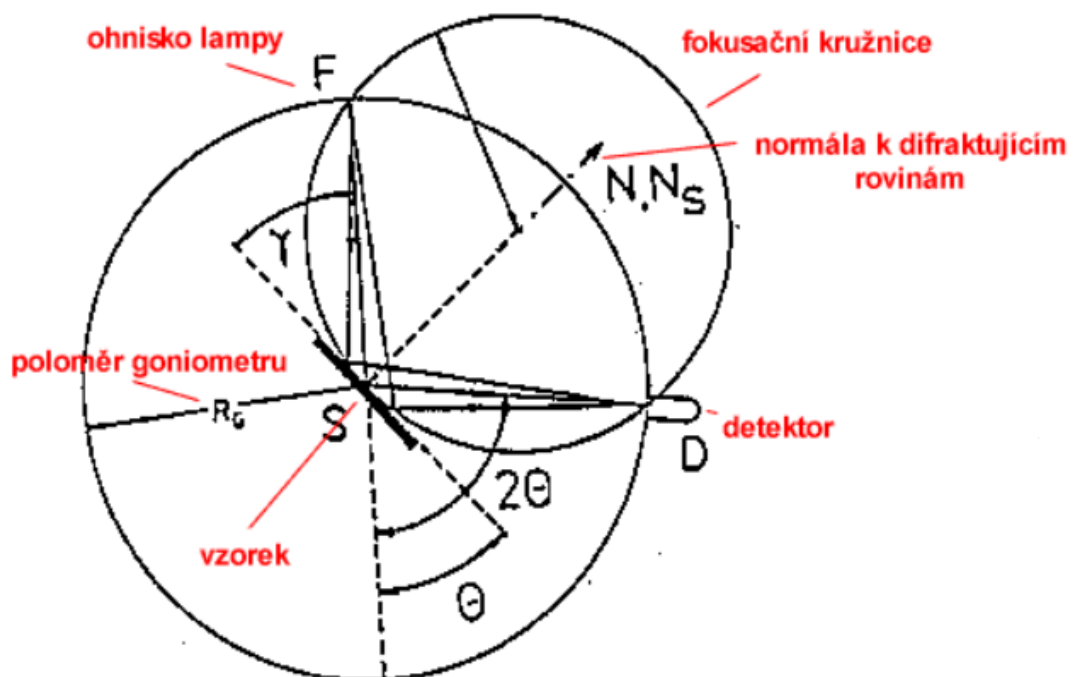
Laueho metoda

Při této metodě je použito záření o spojitém spektru vlnových délek kolimovaného svazku. Vzorek je umístěn na goniometrické hlavičce, která umožňuje měnit jeho natočení vzhledem k dopadajícímu svazku. Difrakční obraz zachytíme na detektor umístěný před vzorkem. Každý bod na Laueho difrakčním záznamu odpovídá jedné osnově rovině. Reflexe od rovin patřící k jedné zóně leží (v našem případě použití metody zpětného odrazu) na hyperbolách. Pokud tyto hyperboly prochází středem snímku, přechází na přímky, čehož využíváme při určování orientace krystalu, kdy jeho správným natočením vůči svazku a detektoru je dosaženo procházení reflexí hledaných osnov rovin středem snímku. Hlavní výhoda metody zpětného odrazu je možnost měřit i velké vzorky.

Prášková difrakce

Při práškové metodě je vybrána pouze jedna vlnová délka. Zaostřený svazek rentgenového záření dopadá na práškový vzorek, v němž jsou zrna náhodně orientována, což zajišťuje existenci takové orientace zrna, která při dané λ a d_hkl splní rovnici (1.2). Užíváme Bragg-Brentano theta-2theta geometrii. Na jedné ose difraktometru je zdroj záření, které dopadá na vzorek uprostřed. Ten je umístěn na rotujícím podstavci tak, aby rovina dopadajícího záření svírala s rovinou vzorku úhel. Pohybující se detektor snímá úhel 2θ , pohybující se po kružnici. Tedy i Braggův úhel zde bude 2θ namísto θ . Použitá geometrie je znázorněna na (1.5). Naměřený difraktogram je poté vypřesněn Rietveldovou metodou, která je založena na principu opakovaného užití metody nejmenších čtverců, kterou se difraktogram porovnává s analytickou funkcí (resp. jejich součtem), kterou je možno získat teoretickými výpočty nebo měřeními na podobných látkách. Máme-li databázi takovýchto záznamů k dispozici, můžeme pomocí práškové difrakce

zjistit nejen mřížové parametry vzorku, ale i potvrdit jeho krystalovou strukturu, rozeznat přítomnost jiných fází při jejich koexistenci atd.



Obrázek 1.5: Schéma Bragg-Brentano theta-2 theta geometrie užitá k měření. Převzato z webu [8].

2. Výsledky měření

2.1 Příprava $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ a $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ byly jsou již několik let zkoumány jako topologické izolátory. Patří do skupiny materiálů nazývané „olověné soli“, díky u obou známé kubické struktuře a příslušnosti do Fm-3m prostorové grupy, stejně jako sůl kamenná. U telurových krystalů jsou známy mřížové parametry pohybující se v rozmezí 6,3-6,5 Å s rostoucí závislostí na podílu olova. Jsou to polovodiče typu p s malou šířkou zakázaného pásu okolo 0,3 eV. Dle výpočtu v [14] existuje v krystalech $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ topologická fáze do $x \approx 0,65$, čemuž jsme přizpůsobili poměr olova v krystalech. Selenidové krystaly vykazují o něco menší mřížové parametry, většinou okolo 6 Å. Tak jako v případě telurových krystalů jsou to polovodiče typu p s podobnou šířkou zakázaného pásu. Využívány bývají ve fotodetektorech pro blízké infračervené záření 1-5 μm . U krystalů $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ je pro $x < 0,4$ známá také jejich ortorombická fáze [9], s mřížovými parametry $a=4,4$ Å $b=11,5$ Å $c=4,25$ Å.

V laboratořích Katedry fyziky kondenzovaných látek na MFF UK bylo zhotoveno 8 vzorků. 6 z nich k přípravě monokrystalů $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ a 2 z nich k přípravě $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. Pro vzorky 1-5, 7 a 8, které byly připravovány metodou růstu z vlastního fluxu jsou počáteční stechiometrie uvedeny ve formě hodnot x , pro sloučeniny $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_{0,33}$ a $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_{0,11}$ uvedeny v tabulkách 2.1 a 2.2.

vzorek č.	sloučenina	x navážka
1	$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_{0,33}$	0
2	$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_{0,33}$	0,25
3	$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_{0,33}$	0,4
4	$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_{0,33}$	0,5
5	$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_{0,33}$	1

Tabulka 2.1: Přehled telurových krystalů. Jejich počáteční stechiometrie.

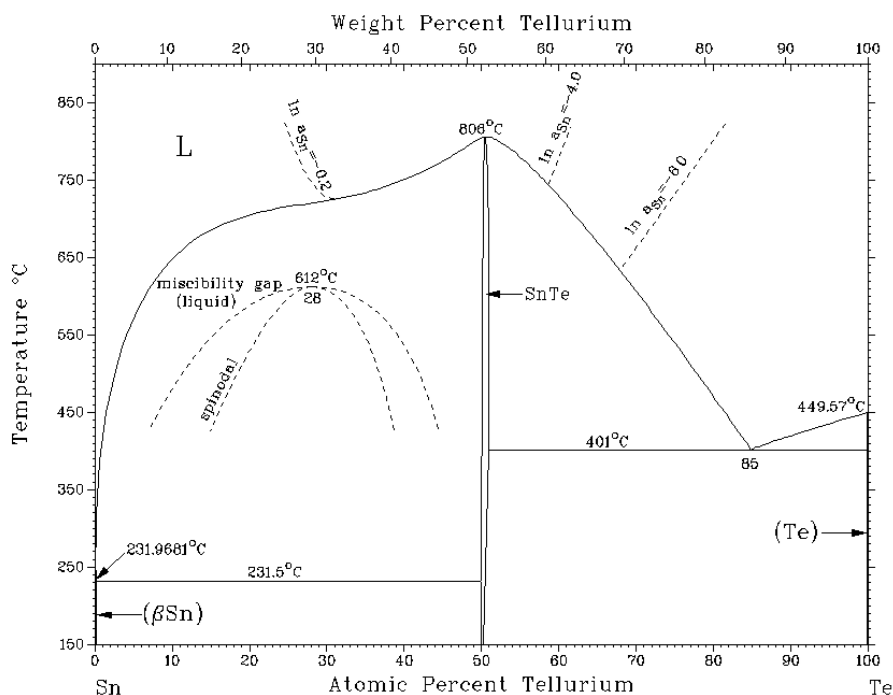
vzorek č.	sloučenina	x navážka
7	$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_{0,11}$	0,1
8	$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_{0,2}$	0,2

Tabulka 2.2: Přehled selenových krystalů. Jejich počáteční stechiometrie.

2.1.1 Příprava krystalů z přesycených roztoků

Nejprve bylo potřeba přepočítat hmotnostní poměr jednotlivých prvků k získání požadovaného stechiometrického poměru pro růst z přesyceného roztoku. Byly připravovány taveniny o celkové hmotnosti 5 g, použité prvky naváženy na váze Adventurer Ohaus s přesností nejméně 0,003 g. Prvky o čistotě minimálně 99,9% byly rozdrčeny na prášek, promíseny a vloženy do skleněné ampule se zataveným koncem kónického tvaru a byl vytvořen krček asi 10 cm od spodního konce. Z

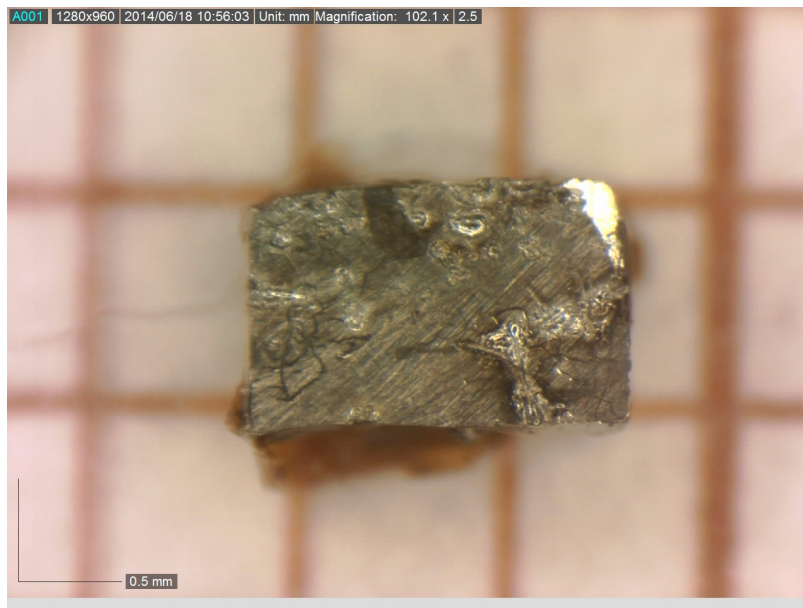
důvodu vyšší teplotní odolnosti bylo voleno křemenné sklo s teplotou tání okolo 1600° C. Druhý konec byl utěsněn skelnou vatou a připojen k vakuové lince, ve které byla navážka žíhána plamenem. Tato vakuová linka používá k vyčerpávání kombinaci dvou stupňů, kdy je nejprve vyčerpání provedeno primární - membránovou vývěvou a při nižším tlaku je uveden do chodu turbomolekulární stupeň, pro dosažení vysokého vakua (v řádu 10^{-6} mbar = 10^{-4} Pa). Vzhledem ke konečné čerpací rychlosti trvá proces okolo 12 hodin. Po kontrole kvality vakua je krček odtaven a ampule se vzorkem vložena do pece CLASIC 3013L. Pro přípravu jsme využili znalosti fázových diagramů binárních sloučeniny PbTe a SnTe, zobrazeny na obrázcích 1.1 a 2.1 a to i pro případ, že navážka obsahovala olovo i cín, vzhledem k podobnosti obou diagramů.



Obrázek 2.1: Fázový diagram pro binární sloučeninu SnTe.

CLASIC 3013L je pec s možností využití programovacích sekvencí, které byly nastaveny k rychlému dosažení teplotního maxima, poté udržení teploty a nakonec k pomalému ochlazování. Z počátku byla teplota nastavena na co nejrychlejší ohřev na 250° C, poté rychlost růstu teploty snížena na 5° C/min až do dosažení 800° C. Tato teplota byla udržována po dobu 2 hodin, pro úplné roztavení a promísení směsi. Následně bylo zvoleno pomalé ochlazování, trvající 5000 minut (asi 83 hodin) na teplotu 600° C, poté ochlazení na 400° C za dalších 5000 minut. Po dokončení cyklu byla pec vypnuta a přirozeně se ochlazovala až do vyjmutí vzorků. Z fázových diagramů je patrné, že se během 4. fáze začal tvořit zárodek krystalu, který se dalším pozvolným chladnutím směsi (necelých 2,5° C za hodinu) zvětšoval. Po skončení cyklu získáme v ampuli směs monokrystalu (což si ověříme) a zbytku olovo-cínu (popř. jen cínu nebo olova v případě vzorků 1, 6 případně 5). K oddělení polykrystalického materiálu využijeme skutečnosti, že PbTe i PbSe mají dle obrázků 1.1 a 2.1 teplotou tání okolo 900 stupňů, kdežto

zbylý polykrystalický materiál okolo 400. Ampule se vzorkem je tedy opětovně ohřáta na teplotu 450° C po dobu dvou hodin a odstředěna v centrifuze T62. Při postupném nastavení až 2800 ot/min se těžší olovo-cínová směs odstředí přes skelnou vatu a oddělí se od vzorku. Následně je ampule rozbitá a odstraněny zbylé nečistoty. Některé z výsledných krystalů jsou viditelné na obrázcích 2.2, 2.3. Lze u nich rozeznat jednotlivé fazety velikosti okolo 2 mm³. Průřez $Pb_xSn_{1-x}Te$ se tvarem blíží čtverci, kdežto $Pb_xSn_{1-x}Se$ byl protáhlejší, více obdélníkového tvaru, což bylo typické pro tyto dvě skupiny pěstovaných vzorků. U telurových krystalů připravovaných z přesyceného roztoku byla pozorována přímá závislost velikostí jednotlivých fazet na množství olova v původním roztoku, kdy s jeho největším poměrem měly jednotlivé fazety až 9 mm³, zatímco při složení SnTe téměř splývaly.



Obrázek 2.2: Obrázek odštípnuté fazety vzorku č. 5. Přítomnost olova zde ovlivňuje čtvercový tvar fazet a vyšší lesk povrchů.



Obrázek 2.3: Obrázek odštípnuté fazety vzorku č. 7. Viditelný je obdélníkový tvar a větší matnost dána selenem.

2.1.2 Příprava krystalu Bridgmanovou metodou

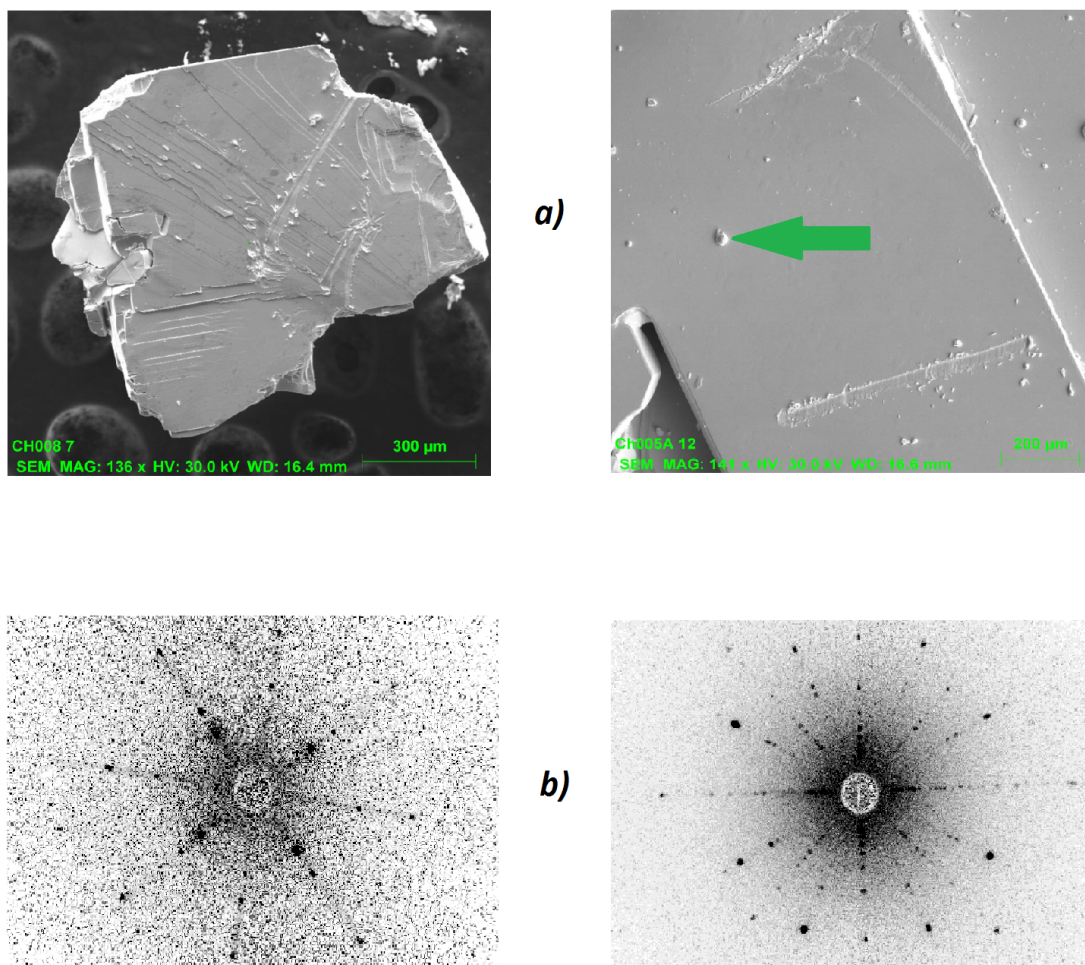
Krystal SnTe (vzorek č. 7), byl připraven ve vysokofrekvenční peci Bridgmanovou metodou. Tato pec využívá rychle se měnícího magnetického pole, které je indukováno cívkou obíhající okolo molybdenové kapsle. V cívce se tvoří vířivé proudy ohřívající kapsli. V té je z důvodu nereaktivnosti s materiálem krystalu zvolen bor-nitridový kelímek, do kterého je vloženo 1,33 g Sn a Te ve stechiometrickém poměru 1:1. Kapsle se zataví v obloukové peci (monoarcu) výrobce Vakuum Praha a poté vložena do vysokofrekvenční pece, kde po dobu 5 dní rostla Bridgmanovou metodou. Výsledkem je monokrystal, který dle obrázku 2.8 pojmul tvar Bor nitridového kelímku, ve kterém rostl. Krystal je v řezu lesklý až zrcadlovitý.

2.2 SEM



Obrázek 2.4: Elektronový mikroskop Mira 1 od firmy Tescan.

Skenovací elektronový mikroskop byl použit SEM Mira I od firmy Tescan na KF-KL (na obrázku 2.4), který je vybaven detektorem zpětně odražených i sekundárních elektronů a také charakteristického rentgenového záření Bruker XFlash. Urychlovací napětí primárního svazku bylo v této práci vždy nastaveno na 30 keV, což je maximální možné. Vzdálenost elektronového děla od vzorku byla nastavena na výrobcem doporučených 16,6 mm. Primárně je zkoumaná oblast tvořena bodem, kam nasměrujeme svazek elektronů. Další možnosti zkoumání jsou line scan a mapping scan. První jmenovaný zjišťuje složení na zvolené úsečce na vzorku. Mapping scan vytvoří mapu, dávající informace o zastoupení jednotlivých prvků ve zvolené oblasti. Z krystalu byl vyříznut kvádr a vložen na držák vzorků pro skenovací elektronový mikroskop tak, aby jedna z lomných ploch směřovala kolmo k dopadajícímu mikroskopu. Následně byly pořízeny jeho snímky použitím BSE i SE. Na obrázku 2.5 je srovnání, jak při použití detektoru sekundárních elektronů vypadá telurový a selenidový krystal.



Obrázek 2.5: Srovnání vzorků PbTe (vz. č. 5 - vlevo) a $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ (vzorek č. 7 vpravo). a) ukazuje části těchto krystalů zobrazeny SE detektorem s vyznačenou šipkou (na části a) vpravo) na zbylou složku neodstředěného cínu. V sekci b) vidíme Laueho difraktogramy (porovnání kubické struktury s 4-četnou osou a ortorombické struktury s 6-ti četnou osou).

Všechny vzorky byly podrobeny energiově disperzní analýze za pomoci EDX detektoru, který je součástí použitého SEM Mira 1. Energetické spektrum bylo vyhodnoceno softwarem ESPIRIT. Bylo zvoleno měření vždy ve třech bodech vzorku. Tyto body byly zvoleny tak, aby se nacházely na lomových plochách kolmých k elektronovému svazku, což je podmínka pro správné vyhodnocení složení vzorku. Poté z jednotlivých údajů o atomových procentech, které se shodovaly s přesností na 1%, byl spočten aritmetický průměr a standartní odchylka dodána mikroskopem. Tyto dva údaje jsou uvedeny pro každý vzorek v tabulce 2.3 a tabulce 2.4.

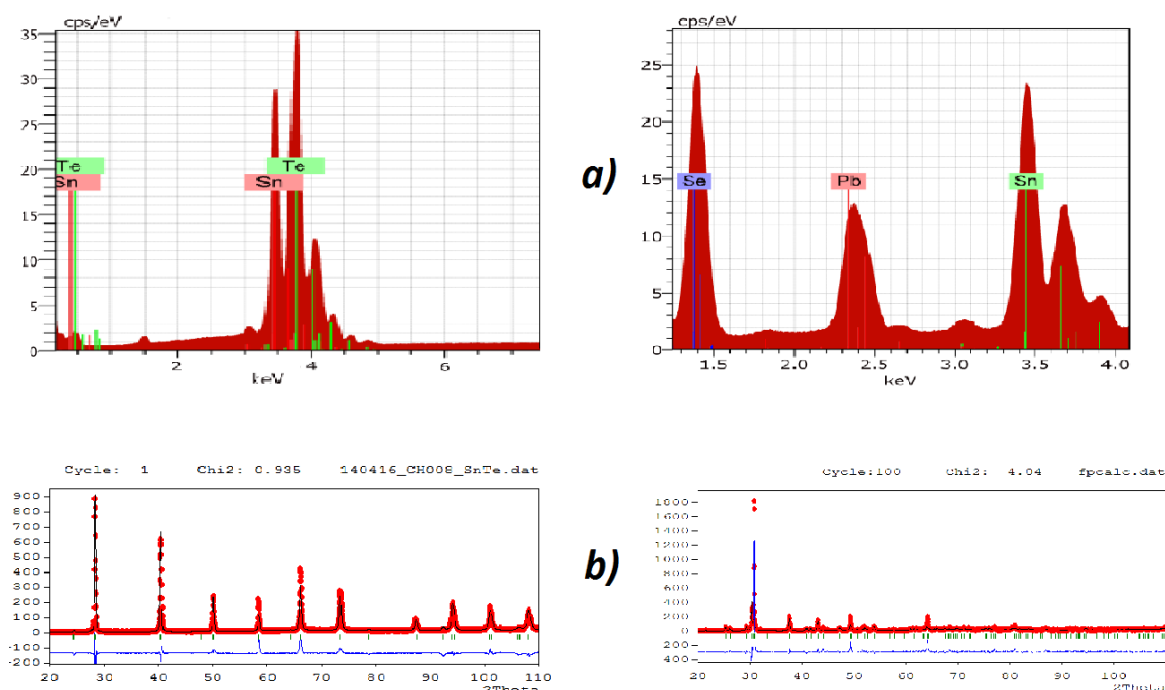
Pohled na obrázek 2.6 - a odhalí mikroskopem zpracované spektrum EDX. V tomto případě jde o vzorky SnTe (vz. č. 5) a $\text{Pb}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Se}$ (vz. č. 8).

vzorek č.	sloučenina	Navážka $\frac{Pb}{Pb+Sn}$	EDX $\frac{Pb}{Pb+Sn}$
1	$Pb_xSn_{1-x}Te$	0	0
2	$Pb_xSn_{1-x}Te$	0,25	0,49
3	$Pb_xSn_{1-x}Te$	0,4	0,70
4	$Pb_xSn_{1-x}Te$	0,5	0,82
5	$Pb_xSn_{1-x}Te$	1	1

Tabulka 2.3: Porovnání poměru olova k součtu olova a cínu v navážce a v krystalu u vzorků 1-5.

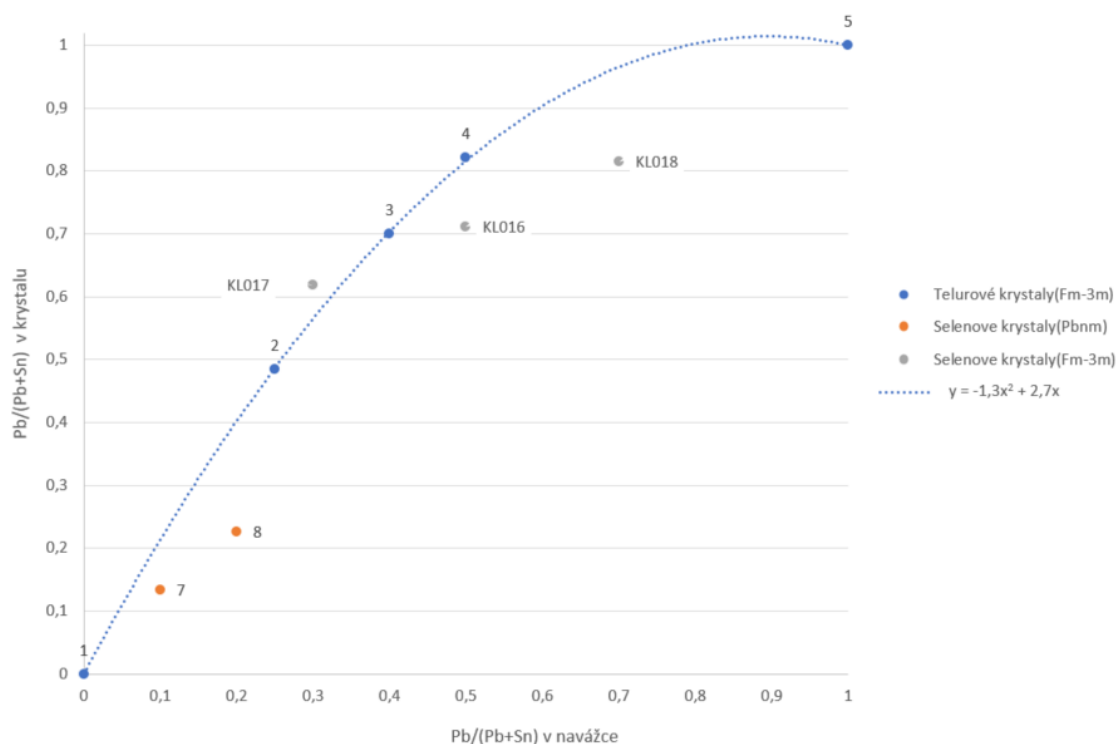
vzorek č.	sloučenina	Navážka $\frac{Pb}{Pb+Sn}$	EDX $\frac{Pb}{Pb+Sn}$
7	$Pb_xSn_{1-x}Se$	0,1	0,13
8	$Pb_xSn_{1-x}Se$	0,2	0,23
KL017	$Pb_xSn_{1-x}Se$	0,3	0,62
KL016	$Pb_xSn_{1-x}Se$	0,5	0,71
KL018	$Pb_xSn_{1-x}Se$	0,7	0,82

Tabulka 2.4: Porovnání poměru olova k součtu olova a cínu v navážce a v krystalu u vzorků 7-8. Vzorky KL016-KL018 byly již dříve připraveny a charakterizovány, přísluší jim prostorová grupa $fm-3m$ (K. Uhlířová - nepublikováno).



Obrázek 2.6: a) EDX spektra vzorků SnTe (vz. č. 5) vlevo a $Pb_{0,2}Sn_{0,8}Se$ (vz. č. 8) vpravo. b) zobrazuje práškový difraktogram těchto krystalů.

Grafické srovnání množství olova v krystalech oproti původnímu stechiometrickému poměru je na obrázku 2.7.



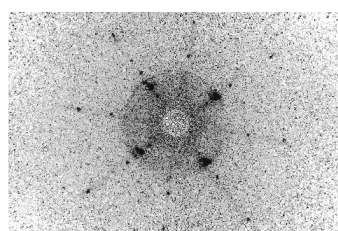
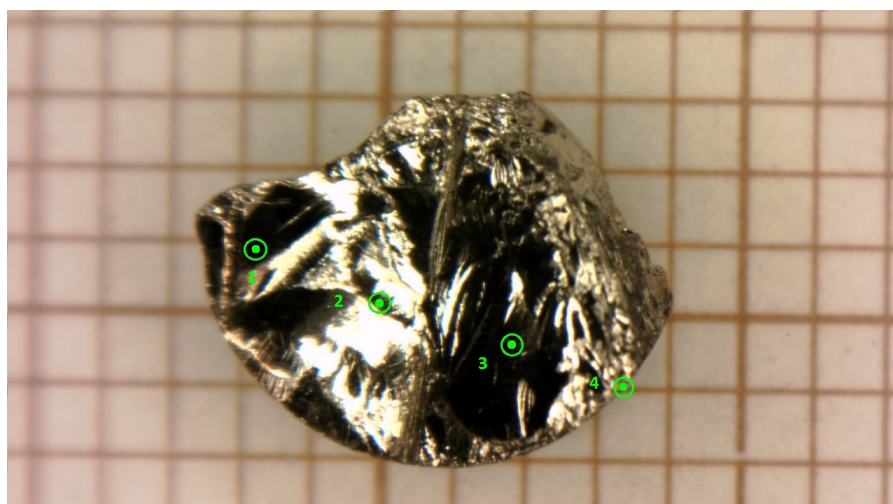
Obrázek 2.7: Závislost množství olova v krystalu na jeho podílu v navážce. Do grafu jsou zaneseny i hodnoty pro selenidové krystaly vypěstované s vyšším poměrem olova, které krystalizují v kubické soustavě (převzaté výsledky - K. Uhlířová - nepublikováno).

2.3 XRD

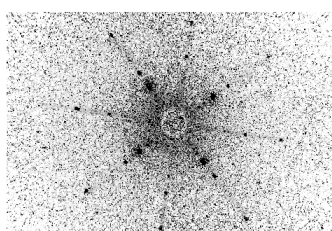
2.3.1 Laueho difrakce

Na připravených krystalech byla provedena Laueho i prášková difrakce. V prvním případě byla nalezena orientace monokrystalů. Měření bylo provedeno na difraktometru Laue Photonic science za použití programu NTXLaue. Použitý přístroj je konstruován pro měření metodou zpětného odrazu, popsanou v kapitole 1.4.1. Jednotlivé difraktogramy byly poté upraveny programem Adobe Photoshop pro lepší viditelnost v tištěné podobě, což zahrnovalo invertování barev, za následné změny režimu z indexovaných barev na stupně šedi. Byl přidán jas a křivky celkového ztmavení a zesvětlení. Pro lepší viditelnost os symetrie bylo použito funkce lokálního ztmavení. Na hlavičku goniometru byl vložen monokrystal a umístěn do osy svazku difraktometru. Následně byl potvrzen předpoklad orientace roviny lomu [100]. Toto se prověřovalo i na vzorku č. 6, pěstovaném Bridgmanovou metodou, ze kterého byl vyříznut větší kus (asi 7 mm), kde byla difrakce měřena v místech č. 1-4, umístění zvolených bodů je vidno na obrázku 2.8 nahoře, kde bod č. 4 byl zvolen záměrně na hraně vzorku, k vyloučení existence dalších krystalových zrn. Jak lze také vidět, ve všech čtyřech měřených bodech se difrakční

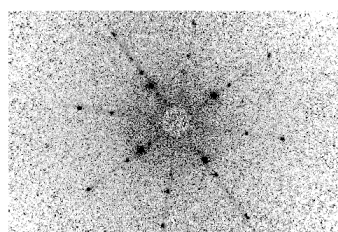
obrazec shodoval.



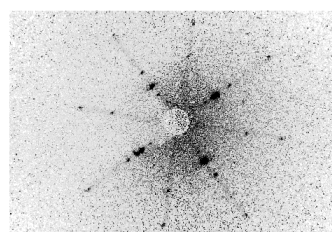
1)



2)



4)



3)

Obrázek 2.8: Laueho difraktogram 7mm úlomku vzorku č. 6. Ve vrchní části jsou vyznačeny 4 body k měření, v dolní se nachází pod příslušným číslem difrakční obrazec v daném bodě.

2.3.2 Prášková difrakce

K měření práškové difrakce v této práci je použito difraktometru D8 Bruker Advance s Bragg-Brentano theta-2 theta geometrii. Jeho fotografie je na obrázku 2.9.

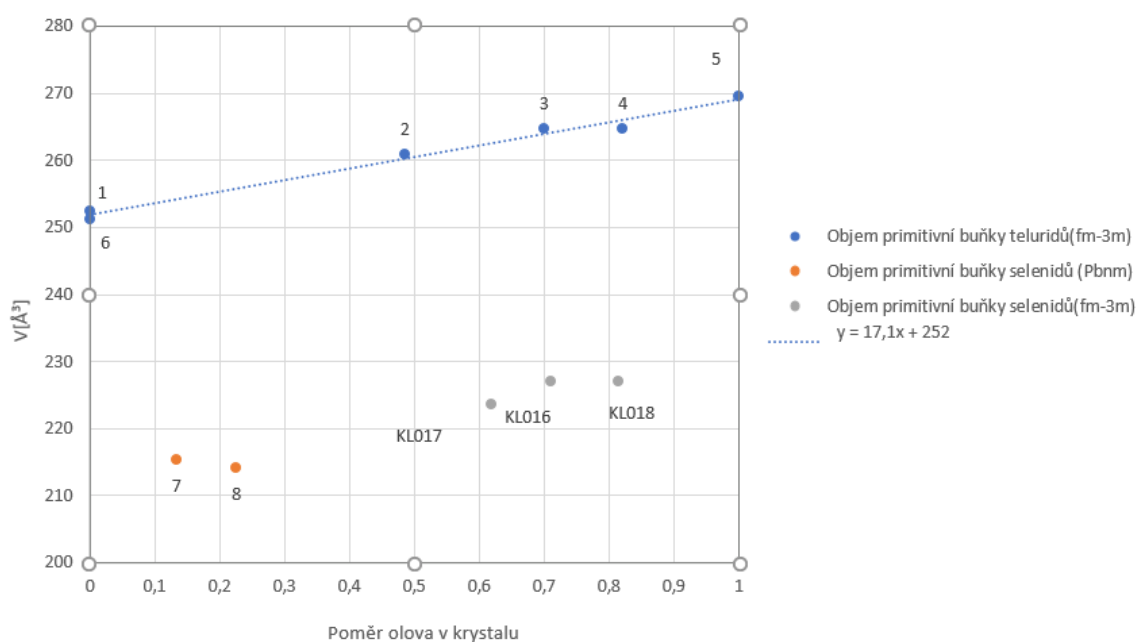


Obrázek 2.9: Difraktometr Bruker D8 Advance na KFKL.

Pro vypřesnění struktury bylo použito balíku FullProf běžícím pod Windows. K nastavení výchozích parametrů byly použity údaje z databáze PDF2. Postup se shodoval u všech vzorků, kdy je nejprve zvolený krystal vložen do achátové třecí misky, a v malém množství acetonu, který zamezoval odlétávání úlomků, rozmělněn na co nejmenější prášek. Ten byl rozprostřen na měřicí sklíčko a zalit acetonovým roztokem polystyrenu. Tento roztok slouží jako lepidlo k zabránění vysypání vzorku při jeho otáčení v difraktometru. Jeho vhodnost určuje fakt, že na zvolené vlnové délce nedifraktuje použitý rentgenový paprsek. Na obrázku 2.6 - b lze najít srovnání záznamů difrakce na práškovém vzorku pro kubický a ortorombický vzorek, které byly vypřesněny Rietveldovou metodou v program Fullprof, při konzultaci s manuálem [10]. V tabulce 2.5 lze najít závislost velikosti objemu primitivní buňky na podílu olova v krystalu. Graficky potom na obrázku 2.10. S rostoucím poměrem se objem primitivní buňky telurového krystalu zvětšuje, zatímco v případě selenidových krystalů je tomu opačně. To se shoduje s hodnotami převzatými (viz popisky grafů).

vzorek č.	Krystal	Kryst. Soustava	x	a[Å]	b[Å]	c[Å]	V[Å ³]
1	Pb _x Sn _{1-x} Te	kubická	0,00	6,32			252
2	Pb _x Sn _{1-x} Te	kubická	0,50	6,39			261
3	Pb _x Sn _{1-x} Te	kubická	0,70	6,42			265
4	Pb _x Sn _{1-x} Te	kubická	0,82	6,42			265
5	Pb _x Sn _{1-x} Te	kubická	1,00	6,46			270
6	SnTe	kubická		6,31			251
7	Pb _x Sn _{1-x} Se	ortorombická	0,13	4,44	11,58	4,19	215
8	Pb _x Sn _{1-x} Se	ortorombická	0,23	4,41	11,59	4,19	214
KL017	Pb _x Sn _{1-x} Se	kubická	0,62	6,07			224
KL016	Pb _x Sn _{1-x} Se	kubická	0,71	6,1			227
KL018	Pb _x Sn _{1-x} Se	kubická	0,82	6,1			227

Tabulka 2.5: Závislost objemu primitivní buňky na množství olova v krystalech. Krystaly s označením KL016-KL018 byly již dříve připraveny a charakterizovány (K. Uhlířová - nepublikováno).



Obrázek 2.10: Graf závislosti objemu primitivní buňky na naměřeném podílu olova v krystalech.

Závěr

Připravili jsme a k měření vybrali 6 vzorků sloučeniny $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ a 2 vzorky $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$. Všechny kromě vzorku č. 6 byly připraveny metodou růstu z přesyceného roztoku. Pro přípravu krystalu SnTe byla zvolena Bridgmanova metoda růstu ve vysokofrekvenční indukční peci. Při růstu krystalů z přesyceného roztoku byly zbytky polykrystalických kovů (Pb a Sn) v ampuli odstředěny na centrifuze a zkoumané krystaly se jevíly téměř beze stop těchto nečistot. Toto tvrzení bylo potvrzeno EDX analýzou, provedenou vždy na několika místech vzorku a vyhodnocena se stejným výsledkem, s výjimkou asi 10 μm kapek polykrystalického cínu, jež se opakovaně objevovaly na površích obou sloučenin (s výjimkou vzorku č. 5, který cín neobsahoval a jeho povrch byl čistý). Po štípnutí krystalů však nebyly na jeho nových lomových plochách žádné stopy po polykrystalickém zbytku. V obou případech uspěl pokus vypěstovat monokrystaly, tak jako např. v pracích [4] a [11]. Kvalita vzorků byla potvrzena změřením Laueho difrakce ve více bodech jednotlivých krystalů. Velikost krystalů byla okolo 8 x 15 mm, což je menší, než například v [12], kde byly užity čistší prvky a věnována větší péče přípravě roztoku (Olovo ošetřeno v kyselině mravenčí a oba prvky nejprve smíseny a v peci roztaveny na 1000° C na 24 hodin, poté rychle chlazeny na pokojovou teplotu a až následně z tohoto polykrystalického materiálu pěstován krystal Bridgmanovou metodou), což může být provedeno v případě budoucích zájmu o větší krystaly z tohoto materiálu. Oba roztoky podporovaly růst z par, kdy se nacházely krystalické vzorky i na stěnách ampule. Ty však byly zanedbatelné velikosti, proto jejich charakterizace nebyla provedena. Zbytek krystalů byl zkoumán rentgenovou difrakcí na práškovém vzorku, kterou byla zjištěna rostoucí tendence objemu primitivní buňky s rostoucím poměrem olova u sloučenin $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$, což je zaznamenáno v grafu na obrázku 2.10. U $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ krystalů se tomu zdá být naopak, ze dvou naměřených hodnot vyplývá, že krystal s menším stechiometrickým poměrem olova má větší primitivní buňku, ale vzhledem k absenci více bodů pro $x \in (0; 0,3)$ to nelze tvrdit s jistotou. Vše by potvrdila až příprava více vzorků o tomto složení. V době přípravy monokrystalů se však nezdálo důvodné pěstovat více vzorků v tak malém rozsahu hodnoty x . U sloučenin $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ byla pozorována změna fáze v závislosti na poměru olova, kdy jsme vycházeli z poskytnutých dat (viz tabulka 2.3) a z publikace [9], podle kterých sloučenina při vyšším podílu olova krystalizuje v kubické soustavě. Zaměřili jsme se tedy na přípravu krystalů s jeho nižším poměrem, u nichž jsme prokázali ortorombickou krystalovou strukturu. U telurových krystalů ztrácí EDX analýza na své přesnosti v poměru telur : cín, vzhledem k blízkosti atomových čísel obou prvků (50 a 52), jejichž charakteristické peaky L přechodů, jak lze pozorovat na (obrázku 2.2 a), jsou od sebe vzdáleny asi 200 eV, a díky jejich nenulové šířce se překrývají, což detektor nedokáže vyhodnotit správně. Pro upřesnění kvantitativního zastoupení selenu a cínu by tedy bylo spíše zvolit vhodnější metodu, například rozpuštění v kyselině, o čemž pojednává třeba [13].

Dva z krystalů č. 2 byly také poskytnuty FZÚ AV, ke kontrolnímu měření XPS, jehož cílem bylo zjistit vhodnost k provedení ARPES experimentu, potřebnému pro identifikaci vzorků jako topologických krystalových izolátorů. První pokus proběhl se vzorkem štípnutým na vzduchu a druhý v gloveboxu v technické

laboratoři KFKL, na němž byly zjištěny přítomnosti chemických posuvů u charakteristických peaků. Tyto posuvy poukazovaly na přítomnost vazby kyslíků na krystal, která vznikla kontaktem se vzduchem. Kontaminaci jsme se nevyhnuli ani v případě vzorku štípnutého v gloveboxu a následném přenášení v zapečetěném balení, což sice umožnilo kratší kontakt se vzduchem (tomu byl vzorek exponován pouze při vkládání do přístroje, což lze odhadnout na cca 30 s), ukázalo se však, že i tento čas je dostatečný ke kontaminaci a v případě úmyslu provedení experimentů XPS a ARPES, bude nutné vzorek štípnout až v měřicím přístroji za podmínek vysokého vakua.

Seznam použité literatury

- [1] MOORE, Joel E. The birth of topological insulators. *Nature* [online]. 2010-3-11, 464(7286), 194-198. DOI: 10.1038/nature08916. ISSN 00280836. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature08916>.
- [2] HE, Ke, Yi ZHANG, Cui-Zu CHANG, et al. Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi₂Se₃ to the two-dimensional limit. *Nature Physics*. 2010-6-13, 6(8), 584-588. DOI: 10.1038/nphys1689. ISSN 1745-2473. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphys1689>.
- [3] HSIEH, Timothy H., Hsin LIN, Junwei LIU, Wenhui DUAN, Arun BANSI a Liang FU. Topological crystalline insulators in the Sn-Te material class. *Nature Communications*. 2012-7-31, 3, 982. DOI: 10.1038/ncomms1969. ISSN 2041-1723. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms1969>.
- [4] TANAKA, Y., Zhi REN, T. SATO, K. NAKAYAMA, S. SOUMA, T. TAKAHASHI, Kouji SEGAWA a Yoichi ANDO. Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe. *Nature Physics*. 2012-9-30, 8(11), 800-803. DOI: 10.1038/nphys2442. ISSN 1745-2473. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphys2442>.
- [5] KITTEL, Charles. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, c2005. ISBN 04-714-1526-X.
- [6] BÜNZLI, Jean-Claude G. a Vitalij K. PECHARSKY, ed. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths including actinides*. Amsterdam: Elsevier, c2014. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. ISBN 978-0-444-62711-7.
- [7] VALVODA, Václav. *Základy strukturní analýzy*. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-200-0280-4.
- [8] Česko Slovenská krystalografická společnost [online]. [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: www.xray.cz.
- [9] ROGALSKI, Antoni., Krzysztof. ADAMIEC a Jaroslaw. RUTKOWSKI. *Narrow-gap semiconductor photodiodes*. Bellingham, Wash.: SPIE Press, c2000. ISBN 08-194-3619-4.
- [10] AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM fullprof 2000. AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM fullprof 2000 [online]. [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <https://www.psi.ch/sinq/dmc/ManualsEN/fullprof.pdf>.
- [11] GILLE, P., M. MÜHLBERG, L. PARTHIER a P. RUDOLPH. Crystal growth of PbTe and (Pb, Sn)Te by the bridgman method and by THM. *Crystal Research and Technology*. 1984, 19(7), 881-891. DOI: 10.1002/crat.2170190703. ISSN 02321300. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/crat.2170190703>

- [12] NUGRAHA, Ken SUTO, Osamu ITOH, Jun-ichi NISHIZAWA a Yasutoshi YOKOTA. Growth and electrical properties of PbTe bulk crystals grown by the Bridgman method under controlled tellurium or lead vapor pressure. *Journal of Crystal Growth*. 1996, 165(4), 402-407. DOI: 10.1016/0022-0248(96)00220-5. ISSN 00220248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022024896002205>.
- [13] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0600-1.
- [14] YAN, Chenhui, Junwei LIU, Yunyi ZANG, et al. Experimental Observation of Dirac-like Surface States and Topological Phase Transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (111) Films. *Physical Review Letters*. 2014, 112(18), -. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.186801. ISSN 0031-9007. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.186801>.
- [15] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací. Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. [cit.2017-06-15]. Dostupné z: jointlab.upol.cz/soubusta/osys/el_mikr_el_mikr.html
- [16] Scanning Electron Microscope. Scanning Electron Microscope [online]. [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <https://www.purdue.edu/epps/rem/rs/sem.htm>.
- [17] Belk, J. A. *Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials*. London: Applied Science, 1979. Print.
- [18] Kittel, Charles. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, c2005, xix, 680 p. ISBN 047141526x-.
- [19] Bardsley, W., 3, 1. (1979). *Crystal growth: A tutorial approach*. Amsterdam u.a.: North-Holland Publ.
- [20] Anderson, Herbert Lawrence. *Physics vade mecum: AIP 50th anniversary*. NY [i.e. New York] NY: American Institute of Physics, c1981, 330 p. ISBN 08-831-8289-0.