

Posudek na disertační práci Ing. Štěpána Stehlíka na téma

Syntéza a elektrické vlastnosti objemových chalkogenidových skel obsahující stříbro

Předkládaná disertační práce byla vypracována na téma které je již klasikou na školícím pracovišti. Jak však dokládá velký počet citací uvedených v disertační práci, a také jejich datum (hodně z nich i z letošního roku), jde o téma stále nanejvýš aktuální.

Chalkogenidová skla mohou tvořit velmi složité systémy ve kterých i malou úpravou složení lze docílit posunu vlastností i pro velmi lákavá potenciální využití. Autor disertace tuto skutečnost dokládá velmi pěkně zpracovanou rozsáhlou úvodní literární rešerší a teoretickou částí.

Experimentální část je uvedena na 33 stránkách textu. Bylo připraveno velké množství vzorků (kolik asi?) v systémech $Ag_x(As_{0,33}Ch_{0,67})_{100-x}$ a (obecně) $nGeS_2 - mGa_2O_3 - pAgX$ (Ch jako chalkogenid, X jako halogenid a x, m, n a p jsou molární poměry), u kterých byly postupně měněny parametry složení tak, aby bylo pokryta poměrně široká oblast postupně se měnících vlastností, a to hlavně elektrické vodivosti způsobené přidáním stříbrem ve formě halogenidů stříbrných. Experimentální výsledky jsou dobře ilustrovány a doloženy téměř 40 obrázky a grafy a 10 tabulkami. Jde o velký rozsah experimentů a měření, jejichž provedení nebylo triviální a byla mu věnována velká péče. Výsledky měření byly důkladně zpracovány a prezentovány hlavně formou názorných grafů.

Po experimentální části následuje velmi rozsáhlá diskuse. Zde bych se chtěla velmi pochvalně zmínit o snaze zvládnout tak velký rozsah naměřených výsledků, u kterých muselo být přihlédnuto k velké variabilitě parametrů složení, přehledně je prezentovat a „katalogizovat“, přičemž se autor nevyhnul ani komentářům k výsledkům, které ne zcela zapadaly do schématu. Svědčí to o vědecké poctivosti a dobré orientaci autora v řešené problematice.

Závěry jsou formulovány se snahou o přehled a utřídění získaných výsledků včetně doporučení dalších možností experimentální práce v této oblasti.

Práce je sepsána velmi kvalitním jazykem s minimem formálních chyb, které nestojí za to zde uvádět a jsou vyznačeny přímo na příslušných místech v textu disertační práce. Obrázky a tabulky jsou pěkně a přehledně prezentovány.

Jde vlastně o práci, která i když má velký aplikační potenciál přece jen svým charakterem zapadá spíše do kategorie základního výzkumu. Stále znovu se ukazuje význam základního výzkumu na výběr a praktickou realizaci právě v oblasti materiálů, které umožňují velkou flexibilitu složení a odstupňování vlastností. Právě stříbro se svým potenciálem vystupovat jako částice s iontovým charakterem ale i se svým potenciálem tvořit kovalentní vazby je z tohoto hlediska velmi zajímavé a tak velký rozsah situací ve kterých se Ag^+ v experimentálních vzorcích připravených autorem disertační práce nachází nabízí možnost se dozvědět více o jeho vlastnostech. Z tohoto hlediska by bylo zajímavé, kdyby se autor během obhajoby explicitně vyjádřil k následujícím námětům:

- a) je možné na základě získaných výsledků najít a formulovat jednoduché vztahy mezi iontovým/kovalentním chováním Ag^+ v souvislosti s basicitou(iontovostí) a kyselostí(kovalencí) matrice? Jde vlastně o rozsah zesílení skleněné matrice a zda jde vysledovat jak se postupně mění pohyblivost (iontovost) stříbrného iontu
- b) poměrně velká iontová vodivost byla pozorována u vzorku dotovaného jodidem stříbrným. Tento jev, který je u AgI dobře známý, je v disertaci vysvětlen na základě přítomnosti velkých jodidových iontů, které umožňují snadnější pohyb iontu Ag^+ skleněnou maticí. Bylo možné pozorovat nějaký posun (postupná změna) vodivosti v řadě dopantů AgCl, AgBr a AgI?
- c) Dal by se poměrně jednoznačně formulovat návrh na kombinaci složení skleněné matrice a typu a koncentrace dopantu tak aby umožnilo co nejlepší praktické využití studovaného materiálu? Jaké možnosti se zde nabízejí?

Závěrem chci konstatovat že jde o velmi kvalitní práci, která svým rozsahem i způsobem zpracování splňuje nároky kladené na disertační práci a přináší řadu původních výsledků. Tato práce i řada článků a prezentací na renomovaných konferencích kterých je disertant autorem a spoluautorem dokládá že je schopen samostatné vědecké práce.

Práci doporučuji přijmout k obhajobě jako podklad k řízení o udělení titulu PhD.

V Praze dne 10. srpna 2010

RNDr. Jarmila Špírková, CSc
Ústav anorganické chemie
Vysoká škola chemicko technologická v Praze
Technická 6
160 00 Praha

Posudek disertační práce Š. Stehlík: „Syntéza a elektrické vlastnosti objemových chalkogenidových skel obsahující stříbro“.

Disertační práce je věnována stále aktuální problematice chalkogenidových skel konkrétně vlivu atomů stříbra zejména na elektrickou vodivost vybraných skel systému As-S, As-Se, As-S-Se, As-Se-Te a Ge-Ga-S-X (X= Cl, Br, I).

Posuzováno z formálního hlediska má práce rozumný rozsah - 146 stran a má také klasické uspořádání. Kapitola 3 nazvaná „Teoretická část“ (str. 14 – 66) obsahuje (i) přehled literárních údajů relevantních ke studovaným materiálům, (ii) stručnou rekapitulaci základních pásových modelů amorfního polovodiče a (iii) poměrně rozsáhlou kapitolu věnovanou iontové vodivosti, které se autor věnoval zejména. V experimentální části (str. 67 - 81) jsou popsány experimentální metodiky použité ke studiu připravených skel s důrazem na iontovou vodivost. Hlavní výsledky SEM, EDX, Ramanova spektroskopie, MDSC a zejména výsledky měření elektrické vodivosti jsou předloženy na str. 81 - 109. Výsledky jsou přehledně shrnuty v řadě obrázků a tabulek. Diskuze výsledků je provedena na dvanácti stranách (str. 110 - 121). Dostí neobvyklým krokem, ale sympatickým je sedmá kapitola, kde autor stručně uvádí další možné směry studia předmětné problematiky, tak jak podle jeho názoru vyplývají z jeho disertace. Tuto část však nehodnotím.

Autor odvedl pozoruhodnou experimentální práci, zejména v oblasti přípravy materiálů a vzorků a v měření elektrických vlastností. Výhodou byla zjevně i rozsáhlá spolupráce zvláště v oblasti SEM, EDX, MDSC i měření Ramanových spekter.

Cílem posudku disertační práce by jistě neměla být formální stránka práce nicméně některé prohřešky lze těžko ignorovat. (i) Čeština a vyjadřování v češtině opravdu úpí, jak ostatně ilustruje i název práce a poměrně časté používání laboratorního “slangu”. Jen pro ilustraci a nemá smysl uvádět vyčerpávající výčet prohřešků: str. 15 - teorie a kritéria mohou těžko ovlivňovat možnost připravit materiál ve skelném stavu, str.16 - tepelná aktivace, str.38 - každé vs. každý. (ii) Některá tvrzení či konstatování jsou nepřesná: str.15 - role viskozity v oblasti eutektika nemá takový význam pro tvorbu skla v oblasti eutektika, tamtéž - tvrzení, že snadnost tvorby skla klesá...“s rostoucí atomovou hmotností prvků“ je hodně problematické viz. např. síra a selen, str. 35 - pochybuji, že v systému $Ag_2S-As_2S_3$ mohou být jen vazby As-As, Ag-S, Ag-Ag, str.36 - nabitě stavy kolem Fermiho meze jen přispívají k malé citlivosti elektrických vlastností amorfních polovodičů k dotaci. Na str. 42 čtenáři chybí zdůvodnění přechodu od Fermi-Dirackovy statistiky na Boltzmannovo rozdělení a tedy na aparát používaný pro interpretaci elektrických vlastností amorfních chalkogenidů μ_h a μ_e ve vztahu (3.5) jsou pohyblivostí. To, s čím nelze souhlasit je konstatování, že amorfní polovodiče jsou přirozeně extrinzičné. Nerozumím tvrzení, že přeskoková vodivost v lokalizovaných stavech blízko Fermiho meze, která u amorfních polovodičů je obvykle fixována blízko středu zakázaného pásu, je analogická příměsové vodivosti u vysoce dopovaných polovodičů. U vysoce dotovaných krystalických

polovodičů je obvykle příměsový pás tak blízko transportnímu pásu, že často dochází k interakci („slití“) obou pásů. Navíc hustota stavů v příměsovém pásu v takovém případě je už tak velká (silná dotace), že k transportu elektronů či děr asistence fononu není nutná. Text pod vztahem (3.10) je třeba chápat takto - platí že: $\ln(\sigma) \sim T^{-1/4}$. Jak dospěl autor k tvrzení, že domény mají kulový charakter, viz str. 132 ?

To co mi na práci ale více vadí je fakt, že některé argumenty a závěry v diskuzi jsou otázkou spíše víry čtenáře. Chybí relevantní experiment nebo pokus o hlubší přístup k diskuzi a zdůvodnění závěrů. Uvedu dva příklady, které považuji vzhledem k předmětu práce za dosti důležité:

1. Autor často hovoří o fázové separaci a o s ní spojenou existenci dvou teplot měknutí, viz obr. 5.4 na str. 87. Bohužel prosté přiřazení dvou „vlnek“, obr. 5.4 dvěma hodnotám T_g nestačí. Z hlediska diskuze výsledků se jedná o dosti důležitou věc a očekával bych proto větší pozornost věnovanou tomuto problému. Chybí alespoň odkaz na vhodnou literaturu, kde je podobná identifikace dvou T_g , ale jejichž existence je opravdu doložena. Autor z toho co uvádí nepřesvědčí čtenáře, že se např. nejedná o proces rozpouštění jedné fáze ve druhé. Chybí další experiment např. termomechanická analýza, kde by např. dva mechanické přechody mohly být pozorovány pro dvě T_g , nebo syntéza skel o složení blízkém složení obou fází a určení jejich T_g zvláště i T_g směsi odpovídající chemickému složení relevantního skla. Také využití skutečných možností MDSC by patrně mohlo pomoci.

2. V textu autor často používá slovo perkolace a v kapitole výsledky a diskuze vysvětluje prostřednictvím perkolace některé výsledky v kontextu s fázovou separací. Bohužel nikde v teoretické části čtenář nenajde jedinou zmínku o významu a podstatě perkolačního procesu a jediný odkaz na základní relevantní literaturu, mám na mysli klasiky např. Odelevskii, Landauer, Kirkpatrick nebo Zallen, který je sice citován, str. 34, ale bohužel nikoliv v souvislosti s perkolací, ačkoliv jeho citovaná kniha právě představu perkolace nádherně a masivně využívá. Na obr. 5.13 se blíží perkolačnímu tvaru závislosti elektrické vodivosti na složení snad pouze závislost na obr. 5.13c. U závislosti vodivosti vs. koncentrace Ag na obr. 5.13a, b hovořit o perkolaci je opravdu značná nadsázka. Přesvědčivým důvodem není konstatování, že odpor vzorků není měřitelný pro koncentrace nižší než je 8 at% Ag. Jak je patrné z obou obrázků při vyšší teplotě lze pokračovat v měření s vysokou pravděpodobností i pro nižší koncentrace Ag, nemluvě o možnosti, pokud skutečně nebyla k dispozici vhodná aparatura, pomoci si s geometrickým faktorem vzorku. To sice může přinést asi jen řád v hodnotě odporu vzorku, ale v kombinaci s měřením při vyšších teplotách by rozsah měřitelných složení byl nepochybně vyšší. To co považuji za problém v souvislosti s mnohokrát uváděnou perkolací, nepřímo podpořenou výsledky SEM, je absence jakéhokoliv pokusu spočítat teoretickou kompoziční závislost vodivosti. Složení vodivé složky je zhruba známo, jeho příprava nemůže být problém, stejně tak změření relevantních vlastností a tudíž by neměl být problém výpočet udělat.

Závěr

Práce obsahuje pozoruhodné množství výsledků, které jsou nepochybně nové a zajímavé. O tom ostatně svědčí i nadprůměrná publikační aktivita autora. Autor je velmi pracovitý, cílevědomý a je jistě schopen samostatné vědecké práce. Myslím, že to mohu tvrdit s čistým svědomím, podstatnou část práce vykonal na našem pracovišti. Právě proto trochu zklamáním pro mne je patrný spěch se kterým byla práce sepsána, a zejména diskuze, která nemá ambice jít hlouběji, což ostře kontrastuje s autorovým nasazením při experimentech provedených v SLCHPL. Přeji autorovi, aby se mu příště časová tíseň vyhýbala.

Práce je nepochybně disertabilní a doporučuji ji přijmout k obhajobě.

Ladislav Tichý

Posudek na disertační práci Ing. Štěpána Stehlíka s názvem „Syntéza a elektrické vlastnosti objemových chalcogenidových skel obsahujících stříbro.

Předložená disertační práce Ing. Štěpána Stehlíka se zabývá významnou a široce studovanou oblastí chalcogenidových skel s vysokým obsahem stříbra. Že jde o aktuální a nadějně téma, potvrzují zejména existující a očekávané aplikace těchto skel v oblasti skel s vysokou iontovou vodivostí jako součástí baterií, jako speciální senzory nebo paměťové prvky. Práce je pokračováním směru vědecké školy zdejší univerzity a vychází tedy z vlastních spolehlivých teoretických i experimentálních základů. Tyto základy spolu s dokonalým přehledem o stavu oboru ve světě (zde dokumentovaným rozsáhlým seznamem literárních odkazů) dávají vysokou odbornou věrohodnost zvoleným cílům.

Práce je obsáhlá, celkem na 145 stranách textu s odpovídajícím počtem obrázků a tabulek, které jsou dobře srozumitelné. Rovněž řeč jazyka je čtenáři srozumitelná, objevují se jen drobné formální chyby, o některých se zmíním později. Zmíněný rozsáhlý literární přehled je bohatě využíván v celé práci, což svědčí o kritickém přístupu k vlastním výsledkům. Souhrn i závěry obsahují nejvýznamnější výsledky a jsou dobře čtivé i pro čtenáře, který nepřečte celou práci. Obsah je členěn logicky a lze se podle něho dobře orientovat v celé práci. Práce takto po stránce formální a v otázce srozumitelnosti a jasnosti vyhovuje dobře požadavkům kladeným na disertační práci.

Práce celkově uspokojuje i po obsahové stránce. Autor studoval především systémy skel Ag-As-S, Ag-As-S-Se, Ag-As-Te a v další části systémy Ga-Ge-S dopované halogenidy stříbra s cílem změřit a analyzovat jejich elektrickou vodivost, posoudit vztah mezi elektronovou (děrovou) a iontovou vodivostí a vysvětlit mechanismy vodivosti i příčiny jejího vývoje se změnami systému a koncentrací stříbra. Pro tento účel využil známých výsledků z dobře zpracované teoretické části mající značný, avšak adekvátní rozsah (část těchto výsledků pochází z pracoviště autora) a řady podrobně popsanych experimentálních metod především z dokonalého vybavení vlastního pracoviště. Velmi zajímavým a nepříliš obvyklým rysem práce je závěrečná kapitola o dalších směrech, která reaguje na poslední paralelně probíhající studie na pracovišti (skla na bázi $\text{LiI-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$), extrapoluje své výsledky do oblasti s nejvyššími obsahy stříbra u systému Ag-As-S a testuje kompozit

s obsahem uhlíkových nanotrubiček na předpokládanou vysokou děrovou i iontovou vodivost. Dodatečné práce velmi dobře směřují nadějně oblasti pro další výzkum na pracovišti. Nebudu se zmiňovat podrobněji o výsledcích práce, které jsou díky své dobré srozumitelnosti dobře zřejmé ze Souhrnu a Závěrů. Pouze bych chtěl zmínit, že cíle práce byly beze zbytku splněny a navíc byly dobře vytýčeny i další nadějně směry. Za nejzajímavější výsledek práce považuji tu její část, která se zabývá vztahem mezi fázovou separací stříbrem bohaté fáze v systémech Ag-As-S, Ag-As-S-Se a částečně i Ag-As-Se. Výsledky dokazující velké změny chemické i fázové struktury při zvyšování koncentrace stříbra v systémech jsou významné z hlediska typu i intenzity elektrické vodivosti daných materiálů a mají velký aplikační potenciál. Rovněž tak poskytují velmi zajímavé poznatky o složitém chování systému při daných změnách složení, kdy se nejen skokově mění vlastnosti, ale vznikají velmi složité fázové struktury. Zejména druhý jev má zřejmě velký potenciál pro další výzkum s cílem řídit elektrické vlastnosti materiálů.

Nejsem odborníkem v dané oblasti, a proto se moje připomínky omezí na připomínky formální nebo na dotazy k obsahu práce, které byly vyvolány jejím čtením. K formálním připomínkám tedy:

Jazyk byl srozumitelný a jasný, jak jsem již uvedl, na několika místech chyběly v textu čárky, viděl jsem použití slova „tyto“ místo „tato“ tam, kde šlo o střední rod, na str. 112-113 a 123 zůstaly zbytky textového editoru „Chyba! Záložka není definována“, na str. 47 na druhém řádku má být B_2O_3 místo B_2S_3 , na str. 107 patří odkaz v textu na obr. 5.22 místo 5.23, na str. 108 do obrázku 5.24 patří na osu y poměr σ_{dep}/σ_{dc} . Dále mi z obr. 3.9 na str. 24 nebyla úplně jasná oblast sklotvornosti systému As-S-Se a co jsou plné čáry. Prosím dále o kontrolu rovnice 3.21 pro rovnovážnou disociační konstantu na str. 54.

K práci mám dále faktické dotazy:

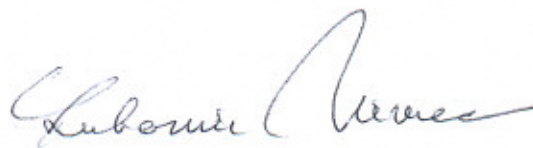
Jaké jsou rozměry paměťové PMC buňky na obrázku 3.29? Pokud mohou být elektrody vzdáleny jen několik iontových poloměrů, jak se to konstrukčně zařídí?

U systému Ag-As-S byl Ramanovou spektroskopií nalezen pík odpovídající vazbám As-S v $AgAsS_2$. U dalších systémů ho nebylo možno identifikovat? Např. z důvodu nedostatečně vyvinuté fáze?

U skel v systémech se S, Se a Te bylo možno pozorovat a dokázat snižující se náchylnost k fázové separaci. Je možno podat vysvětlení?

Uvedené připomínky a dotazy samy svědčí o tom, že nemohou ovlivnit jednoznačný názor na předloženou práci, tj., že si vytkla zajímavé a užitečné cíle, že volila správné metody i přístupy a že vytčené cíle beze zbytku splnila.

Proto předloženou práci Ing. Štěpána Stehlíka jednoznačně **d o p o r u č u j i** pro předložení k veřejné obhajobě.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Lubomír Němec', written in a cursive style.

V Praze, 25. července 2010

prof. Ing. Lubomír Němec, DrSc.