

Posudek disertační práce Ing. J. Barták „Kinetika krystalizace v podchlazených chalkogenidových systémech“

Hodnocená disertační práce je věnována velmi důležité problematice – kinetice krystalizace konkrétně chalkogenidových skel a amorfních (a) tenkých vrstev tedy studiu krystalizace v a tenkých a- vrstvách i v objemových vzorcích Se a v systémech Se-Te a Ge-Sb-S.

Práce má rozsah - 176 stran a tři publikace jsou v příloze. Podle mého názoru je práce zpracována po formální i věcné stránce bezchybně, jak je konečně standardem školícího pracoviště v této oblasti, a velmi se mi líbí. Tematika disertační práce je nepochybně aktuální. Práce má klasické členění, autor věnoval opravdu pečlivou pozornost nejen experimentům a jejich interpretaci ale i formální prezentaci výsledků. V příloze autor předkládá tři již publikovaná sdělení kde shrnuje některé výsledky své disertace. Považuju za nutné zdůraznit komplexní přístup k problematice krystalizace což znamenalo i odvedení pozoruhodného množství experimentální a to nikoliv triviální práce.

K práci mám některé dotazy a/nebo poznámky:

Str. 54

Zde jsem trochu na rozpacích - platí RO model a vztah 28 opravdu pro neizotropní nuklea? Platí-li také i pro kulová nuklea s $k = 1/3$ platí patrně pro izotropní nuklea, protože kulová nuklea jsou podle mne izotropní.

Str. 56

Lze doporučit podle autorovy zkušenosti některou z uvedených metod pro odhad aktivační energie?

Str. 63.

Podařilo se připravit uvedeným způsobem všechny vzorky skutečně amorfní? Zejména mám na mysli vzorky s $x = 0.1$.

Temperace byla na vzduchu. Nemohl být problém s oxidací a potažmo s modifikací povrchové nukleace/krystalizace?

...Leštěné vzorky zbavené povrchové vrstvy krystalů. Jak byly leštěné vzorky zbaveny povrchové vrstvy krystalů, nebo je tím míňeno právě leštění jako prostředek pro odstranění povrchové vrstvy krystalů? Mohla by Beilbyho vrstva modifikovat povrchovou nukleaci/krystalizaci?

Str. 73

Autor zmiňuje silnou povrchovou krystalizaci Se a nutnost zlomit nebo zbrusit vzorek a leštit vzorek po každé temperaci, aby bylo možné sledovat vznikající objemovou krystalizaci. Měření na zlomených vzorcích asi bude nejméně ovlivněno povrchem, ale jistě není moc komfortní. Byly nalezeny významné rozdíly mezi zlomeným a leštěným vzorkem? Může povrchová krystalizace indukovat objemovou? Když se mluví o objemu jak hluboko pod povrchem byly sledovány krystalky?

Str. 83

Fakt, že z XRD vyplývá, že atomy Se jsou nahrazeny statisticky atomy Te dobře odpovídá fázovému diagramu, viz str. 32.

Str. 88

Difraktogramy TV a práškový objemový vzorek se dosti liší. Je to důsledek problému přednostní orientace u TV?

K měření elektrické vodivosti, str. 90 a dále konstatuji, že se jedná o velmi záslužný počin, ale současně o dosti náročnou záležitost. Jedním z problémů pro korektní interpretaci bývá absence dat

typu $\sigma_a(T)$ a $\sigma_c(T)$, viz. rovnice 52-54. Navíc se stává, že se mění tloušťka zakrystalované vrstvy a tím i geometrie vzorku. U komplikovanějších systémů může docházet ke krystalizaci jedné složky, k posunu chemického složení zbylé amorfní vrstvy což také komplikuje interpretaci. Navzdory těmto problémům soudím, že studium krystalizace s využitím pečlivého měření $\sigma(T)$ je velmi důležité a nedoceněné.

Str. 120

Výsledek na str. 120, omezená platnost Stokes-Einsteinova vztahu – krystalizace z amorfního Se je určitě velmi zajímavý.

Str. 127

Upřímně řečeno pokud se nejedná o přepis moc nerozumím konstatování na str. 127... "Kolmý růst předpovídá také závislost U_R na podchlazení v objemových vzorcích složení $x = 0.25$ ". U_R pro kolmý růst právě na ΔT nezávisí, viz ostatně str. 50, 51, resp. str. 116.

Str. 138

Využití zbytkových entalpií pro určení stupně krystalizace a srovnání těchto dat s výpočtem stupně krystalizace z měření elektrické vodivosti je dobrý nápad, který může vést k dalšímu hlubšímu pochopení procesu krystalizace studovaného měřením elektrické vodivosti.

Str. 145/146

Možná místo 54a,b mohlo být 55a,b a dále číslovat rovnice x+1.

Ke zlepšení identifikace původu krystalků, Sb_2S_3 a/nebo GeS_2 by možná bylo užitečné udělat chemickou analýzu např. pomocí EDX, což by pomohlo přesvědčivěji přiřadit vzniklé krystalky k např. Sb_2S_3 . To se týká zejména obr. 11.1 na str. 97. Ačkoliv věřím, že krystalická fáze bude asi Sb_2S_3 , srovnání experimentálních difrakčních linií TV -Ge-Sb-S s XRD c- Sb_2S_3 a c- GeS_2 není příliš přesvědčivé zejména pro složení $x = 0.4$.

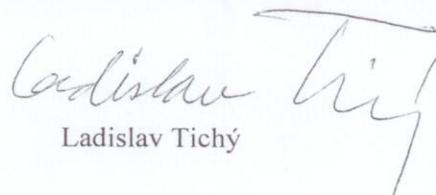
Z velmi pěkného komplexního rozboru dat pro GeS_2 - Sb_2S_3 systém autor navrhuje 2D povrchově nukleační růstový model pro růst Sb_2S_3 nebo GeS_2 v GeS_2 - Sb_2S_3 sklech. To dobře odpovídá i historickým zkušenostem se skly tohoto systému.

Závěr

Práce se mi velmi líbí. Je nejen pěkná svou úpravou, ale zejména svým obsahem. Je příjemné, že autor odolal možným svodům sice perfektních fitů, ale bez fyzikálního významu nebo s velmi vágním fyzikálním významem což se často objevuje. Práce představuje pozoruhodný komplexní a velmi korektní přístup ke studiu růstu krystalů ve studovaných systémech a měl by inspirovat extenze tohoto přístupu pro ostatní systémy.

Konstatuji, že autor (i) získal řadu zcela původních výsledků, (ii) zavádí komplexní přístup ke studiu růstu krystalů, (iii) prokázal experimentální zručnost a schopnost interpretace výsledků na velmi kvalitní úrovni. Výsledky práce jsou publikovány ve třech velmi pěkných sděleních ve velmi solidních zahraničních periodikách.

Práci rozhodně doporučuji k dalšímu řízení, bezpochyby úspěšnému, k udělení hodnosti PhD.


Ladislav Tichý

Hodnocení doktorské disertační práce

KINETIKA KRYSTALIZACE V POSCHLAZENÝCH CHALKOGENIDOVÝCH SYSTÉMECH

Autor práce: Ing. Jaroslav Barták

Posudek vypracoval: prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.

Hodnocená práce je zaměřena na studium kinetiky růstu krystalů v nekrystalických skelných matricích. Růst krystalů je studován pomocí mikroskopických metod (růst sledován v optickém mikroskopu) i makroskopických termoanalytických metod zejména diferenční skenovací kalorimetrie a to za isotermních i neisotermních podmínek.

Předložená práce je klasickým dílem s popisem všech výsledků v rámci jednoho celku. Práce je logicky členěna na **Úvod**, **Teoretickou část** (s dvěma podkapitolami), kde autor velmi detailně zpracoval literární rešerši, podpořenou 148 literárními odkazy, s vnitřním dělením na (i) Sklo, (ii) Krystalizace. Tato část zpracována na bezmála na 40-ti stranách textu. Zpracování této části si za vysokou kvalitou a syntetickým propojením údajů i modelů zaslouží pochvalu.

V další části **Experimentální část** autor uvádí nezbytné základy všech použitých charakterizačních metod.

V částech **Výsledky, Diskuze** autor přehledně oddělil vše nutné o třech studovaných systémech, tj. Se, Se-Te a Ge-Sb-S. Předložená disertační práce je věnována studiu kinetiky krystalizace ve třech chalkogenido-vých systémech: amorfni **Se**, **Se_{1-x}Te_x** ($x = 0.1 - 0.3$) a **(GeS₂)_x(Sb₂S₃)_{1-x}** ($x = 0.1 - 0.9$). Proces krystalizace byl sledován řadou experimentálních technik: optickou a elektronovou mikroskopii, DSC, měřením elektrické vodivosti, in-situ XRD. Získaná data byla interpretována na základě standardních růstových a kinetických modelů. Výsledná data byla kombinována v rámci použitých experimentálních technik a srovnána s daty nalezenými v literatuře.

Růst krystalů v amorfním **Se** byl studován pomocí infračervené mikroskopie. Z optických měření bylo zjištěno, že v amorfním selenu rostou dva typy sférolitických krystalů.

V systému **Se_{1-x}Te_x** byla studována kinetika krystalizace v tenkých vrstvách a objemových vzorcích. Bylo zjištěno, že v tenkých vrstvách dochází k rychlejšímu růstu krystalů než v jím příslušejících objemových vzorcích. Krystalizační proces v objemových vzorcích **Se_{1-x}Te_x** ($x = 0.1 - 0.3$) byl také studován pomocí měření elektrické vodivosti za neizotermních podmínek. Kombinací vodivostních měření s optickou mikroskopíí a DSC bylo možné interpretovat vodivostní data.

Třetím studovaným systémem byl systém **(GeS₂)_x(Sb₂S₃)_{1-x}**, ve kterém byla sledována kinetika růstu krystalů v tenkých vrstvách ($x = 0.1 - 0.5$ a $0.8 - 0.9$) a objemových vzorcích ($x = 0.8 - 0.9$). Z XRD analýzy a z morfologie pozorovaných krystalů bylo zjištěno, že ve vzorcích o složení $x = 0.1 - 0.5$ dochází k růstu krystalů **Sb₂S₃**, zatímco ve vzorcích o složení $x = 0.8$ a 0.9 rostou krystaly β -**GeS₂**.

Disertační práce shrnuje experimentální metody využité ke studiu kinetiky krystalizace v chalkogenidových materiálech. Za cenné považuji to, že v práci jsou uvedeny hlavní výhody ale i úskalí použitých technik, které mohou být využity samostatně nebo v kombinaci ke

studiu procesu krystalizace. V závěru práce autor konstatuje, že nepřímé metody jsou převážně využívány ke studiu celkového, makroskopického nukleačně-růstového procesu krystalizace, zatímco přímé metody nám poskytují informaci o mechanismu nukleace a růstu krystalů ve studovaných systémech. Jak bylo ukázáno v předložené disertační práci, kombinací jednotlivých technik a informací, jež poskytuje, pak lze docílit komplexnějšího porozumění procesu krystalizace v amorfích materiálech.

Práce je v příloze doplněna kopiami 3 publikovaných prací v zahraničních časopisech, které tematicky i logicky patří do celé „konstrukce“ této práce.

Autor velmi systematicky a téměř učebnicovým způsobem vše velmi přehledně zpracoval a popsal.

Přesto bych rád požádal o vysvětlení či odpovědi k následujícím poznámkám:

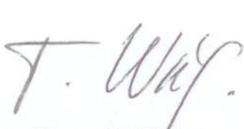
- 1) Jak byly připravovány objemové amorfí vzorky Se pro měření krystalizace?
- 2) Jaký vliv má transport tepla v tenkovrstvém a objemovém vzorku na proces a teplotu krystalizace?
- 3) Můžete vyloučit, zda při sledování krystalizace v optickém mikroskopu nebyl proces krystalizace ovlivněn osvětlením vzorků (100W halogenovou žárovkou)?
- 4) Pozorované krystaly např. v systému Se-Te mají nepravidelný tvar a z textu není zcela jasné, který rozměr byl měřen.
- 5) Mohl by autor, alespoň slovně, prezentovat srovnání závěrů z měření kinetiky krystalizace vzhledem k případnému použití těchto materiálů např. v záznamových (paměťových) mediích.

Práce je napsaná systematicky a jednotlivé body cíle práce byly podle mého názoru splněny.

Autor nashromáždil unikátní experimentální materiál. Jeho podíl na publikacích svědčí o jeho schopnostech a píli. Jsem si vědom toho, že se jedná o popis vycházející ze současného stavu poznání a předpokládám, že další studium uvedených systémů bude dále pokračovat. Autor prokázal hluboké znalosti studovaných systémů, vysokou experimentální zručnost a pochopení řady poměrně složitých modelů. Za významné považuji i to, že se autor se věnoval tématu, který má významný aplikační podtext, například pro pevnolátkové fázové paměti. Prokázal rovněž, že je schopen samostatné vědecké práce.

Disertační práci ing. Jaroslava Bartáka doporučuji přijmout k obhajobě.

V Pardubicích, 3. 3. 2014


prof. ing. Tomáš Wágner, CSc.

OPONENTSKÝ POSUDOK DIZERTAČNEJ PRÁCE

Ing. Jaroslav Barták:

„Kinetika krystalizace v podchlazených chalkogenidových systémech“

Predloženú dizertačnú prácu na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD. vypracoval Ing. Jaroslav Barták v rozsahu 177 strán na Katedre fyzikálnej chémie Fakulty chemicko-technologickej Univerzity Pardubice pod vedením školiteľa prof. Ing. Jiřího Málka, DrSc.

Hlavným cieľom práce explicitne formulovaným v úvode experimentálnej časti bolo skúmanie rastu kryštálov v sústavách Se , $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ a $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$. Rast kryštálov v čistom seléne sa skúmal optickou mikroskopiou, kryštalizácia v tenkých vrstvách $\text{Se}-\text{Te}$ sa skúmala metódami optickej a elektrónovej mikroskopie a RTG difrakcie a v objemových vzorkách tejto sústavy sa na skúmanie kryštalizácie okrem optickej mikroskopie využili aj metódy merania elektrickej vodivosti a termomechanické meranie viskozity. Kryštalizácia v sústave $\text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ sa sledovala tak v tenkých vrstvách ako aj v objemových vzorkách metódou optickej mikroskopie. Do kontextu súčasného stavu problematiky je význam takto stanovených cieľov, vrátane nutnosti využitia kombinácie viacerých experimentálnych metód, zaradený v úvodnej kapitole a v kapitole 1.3 venovanej chalkogenidovým sklám.

Možno teda jednoznačne konštatovať, že zvolené ciele práce sú aktuálne a riešené úlohy plne zodpovedajú súčasnemu stavu poznania v študovanej oblasti. Okrem prínosu pre základný výskum, oceňujem aj previazanosť s potenciálnym využitím výsledkov pri výrobe materiálov pre rôzne špeciálne aplikácie, najmä v oblastiach optiky, fotoniky a optoelektroniky. Práca sa organicky začlenila do vedeckého profilu renomovaného školiaceho pracoviska. Tu treba zdôrazniť, že ciele práce a zvolené metódy riešenia sú priamočiarym pokračovaním dlhodobejšej a systematickej vedeckovýskumnnej aktivity vyvájanej školiteľom práce v predmetnej oblasti. Významnou črtou predloženej práce je aj podstatný príspevok medzinárodnej spolupráce.

V teoretickej časti práce sú zosumarizované základné poznatky o štruktúre a vlastnostiach chalkogenidových skiel a zrozumiteľne a dostatočne podrobne sa

tu opisuje aj problematika kinetiky kryštalizácie. Pozornosť si zaslúži aj pomerne rozsiahly zoznam citovanej literatúry (198 položiek) s dostatočným zastúpením prác najnovšieho dátu.

V experimentálnej časti sú prehľadne a dostatočne podrobne opísané použité experimentálne postupy.

Výsledky získané pre jednotlivé skúmané sústavy sú dostatočne podrobne zhrnuté v kapitolách 9-11. Na tomto mieste treba oceniť enormný rozsah experimentálnych prác reprezentovaný jednak počtom skúmaných sústav či typov vzoriek, ale aj komplexným prístupom s použitím rôznych experimentálnych metód.

Diskusia získaných výsledkov je prezentovaná oddelenie podľa skúmaných sústav v kapitolách 12-14 a následne sú výsledky stručne zosumarizované v závere práce. Získané výsledky jednoznačne potvrdzujú významný vedecký prínos práce.

Treba tiež zdôrazniť, že vedecký prínos práce je doložený aj piatimi publikačnými výstupmi (v troch z nich je Ing. Barták prvým autorom) v karentovaných časopisoch, prepojenými objektovo a metodicky s predloženou pracou. Tri z týchto piatich publikácií tvoria prílohy práce. Okrem týchto piatich publikácií je Ing. Barták aj spoluautorom ďalších štyroch publikácií v renomovaných karentovaných časopisoch.

Po formálnej stránke je práca vypracovaná na vynikajúcej úrovni vrátane jej grafických častí.

K práci nemám žiadne pripomienky zásadnejšieho charakteru. V diskusii by som autora rád požiadal o názor na niektoré otázky a perspektívy výskumu v predmetnej oblasti.

V práci sú prezentované výsledky meraní elektrickej vodivosti pri použití jednosmerného napäcia. Nebolo by výhodnejšie využiť striedavé napätie, aby sa eliminoval vplyv polarizačných efektov? Aký je autorov názor na perspektívnu využitia impedančnej spektroskopie?

Vo všeobecnosti možno konštatovať, že skúmanie kryštalizácie prezentované v predloženej práci reprezentuje veľký objem časovo náročnej experi-

mentálnej práce. Aká je perspektíva istej „automatizácie“ takýchto meraní, napr. s využitím nástrojov typu analýzy obrazu a pod.?

Záverom konštatujem, že Ing. Jaroslav Barták v plnej miere preukázal spôsobilosť na tvorivú vedeckú prácu. Predložená dizertačná práca významne prispela novými poznatkami k súčasnému stavu poznania. Na základe uvedeného **odporúčam predloženú dizertačnú prácu prijať ako podklad k obhajobe na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD.**

V Trenčíne 8.3.2014



Prof. Ing. Marek Liška, DrSc.