

OPONENTSKÝ POSUDOK DIZERTAČNEJ PRÁCE

Ing. Iva Voleská:

„Kombinovaný přístup ke studiu struktury a elektronických vlastností chalkogenidových skel“

Predloženú dizertačnú prácu na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD. vypracovala Ing. Iva Voleská v rozsahu 114 strán na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie Fakulty chemicko-technologickej Univerzity Pardubice pod vedením školiteľa prof. Ing. Tomáša Wágnera, CSc. a konzultanta Dr. Jaakko Akolu.

Hlavným cieľom práce explicitne formulovaným v jej úvode je kombinované experimentálne a teoretické skúmanie štruktúry a vlastností chalkogénnych skiel, menovite GaGeTe_7 , AsS_2 a AgAsS_2 . Práca využíva progresívne prepojenie reverznej metódy Monte Carlo (RMC) s metódou DFT molekulovej dynamiky, ktorá vychádza zo štruktúry získanej RMC. Podkladom pre RMC výpočty sú najmä RTG difrakcia a neutrónová difrakcia. Získané MD výsledky sa konfrontujú s experimentálnymi Ramanovými spektrami.

Možno teda jednoznačne konštatovať, že zvolené ciele práce sú aktuálne a riešené úlohy plne zodpovedajú súčasnému 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 vedeckovýskumnej aktivity vyvíjanej školiteľom práce v predmetnej oblasti. Významnou črtou predloženej práce je aj podstatný príspevok medzinárodnej spolupráce.

Špecifickou črtou predloženej práce je impozantný rozsah kombinácie rôznych experimentálnych a teoretických metód.

V teoretickej časti práce (kap. 2-4) sú v rozsahu 36 strán zosumarizované základné poznatky o štruktúre a vlastnostiach chalkogenidových skiel a základy

použitých difrakčných a teoretických výpočtových metód. Táto časť práce je do istej miery negatívne poznačená enormným rozsahom použitých metód, ktorý zrejme aj vďaka snahe o zachovanie primeranej stručnosti, viedol v jednotlivých konkrétnych prípadoch k niektorým zjednodušeniam (chýba napr. podrobnejšie objasnenie pojmu spinu, spinorbitálu a jeho vzťahu k výmennému členu energie) terminologickým chybám a nepresnostiam. Túto skutočnosť však vnímam skôr ako istú daň za široký a progresívny záber.

Pozornosť si zaslúži aj pomerne rozsiahly zoznam citovanej literatúry (150 položiek) s výrazným zastúpením prác najnovšieho dáta.

V experimentálnej časti (kap. 5) sú prehľadne opísané použité experimentálne postupy.

Diskusia získaných výsledkov je prezentovaná oddelene podľa skúmaných sústav v kapitolách 6.1 (GaGeTe_7) a 6.2 (AsS_2 , AgAsS_2). Získané výsledky jednoznačne potvrdzujú významný vedecký prínos práce. O ich kvalite svedčí aj to, že boli publikované v dvoch prácach uverejnených v špičkovom svetovom odbornom časopise, kde je doktorandka v jednom prípade prvou autorkou (GaGeTe_7) a v druhom prípade spoluautorkou (AsS_2 , AgAsS_2).

Ku kvalite predloženej dizertačnej práce isto prispeli aj odborné stáže, ktoré doktorandka absolvovala, najmä opakovaná stáž na pracovisku Technickej univerzity v Tampere a stáž na pracovisku Deutsches Elektronen-Synchrotron v Hamburgu.

Treba tiež zdôrazniť významnú doktorandkinu publikačnú činnosť v špičkových impaktovaných časopisoch reprezentovanú tromi publikáciami (v jednej z nich je doktorandka prvou autorkou), ktoré svojou témou úzko súvisia s predloženou dizertačnou prácou, a štyrmi publikáciami s metodicky príbuznou problematikou (tu je ing. Voleská prvou autorkou v dvoch prípadoch).

K práci nemám žiadne pripomienky zásadnejšieho charakteru. V diskusii by som autorku rád požiadal o názor na ďalšiu perspektívu aplikácie teoretických metód pri skúmaní štruktúry a vlastností skiel. Mám na mysli najmä dopad zvyšovania výkonnosti výpočtovej techniky, ale aj isté smerovanie k aplikácii

týchto metód vtelených do komerčne dostupných softwarov istým black-box spôsobom bez nutnosti detailnej znalosti fyzikálneho charakteru použitej metódy.

Záverom konštatujem, že Ing. Iva Voleská v plnej miere preukázala 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 22.6.2015

Prof. Ing. Marek Liška, DrSc.

Oponentský posudek disertační práce Ing. Ivy Voleské „Kombinovaný přístup ke studiu struktury a elektronických vlastností chalkogenidových skel“.

Disertační práce se zabývá studiem tří vybraných chalkogenidových skelných systémů. Amorfni materiály GaGeTe_7 , AsS_2 , a AgAsS_2 byly zvoleny s ohledem na současné a potenciální aplikace. GaGeTe_7 je tak reprezentantem systému Ga-Ge-Te, AsS_2 a AgAsS_2 zastupují systém Ag-As-S. Těžištěm práce je strukturní popis zvolených systémů, a to jak pomocí experimentálních technik, tak pomocí matematicko-počítačových simulačních přístupů. Experimentální popis amorfni struktur je bohužel stále omezený na krátkodosahové uspořádání. Na straně druhé, neexistuje vhodný strukturní homomorfismus amorfniho stavu, který by, podobně jako pro krystalické materiály, umožnil jednoznačný a jednoduchý teoretický popis struktury. Proto se strukturní kvantifikace skelných struktur omezuje na získání distribuce délek vazeb, vazebných úhlů, koordinačních čísel apod. V tomto smyslu se v předkládané práci jedná o standardní přístup k popisu amorfni materiálů. Co si zaslouží ocenění, je kombinace experimentálních dat s počítačovými simulacemi vedena snahou, co nejvíce se přiblížit reálné struktuře. Taktéž bych chtěl ocenit odvalu a jistě nemalé úsilí, nutné k proniknutí do oblastí chemie, která není na našich univerzitách zařazena do standardní výuky s poukazem na přílišnou složitost problematiky a předpokládanou rezistenci studentů.

Z formálního pohledu předkládaná práce obsahuje 112 stránek, z nichž je samotného textu asi 82 stránek (bez literatury a ukávek počítačových vstupů, které by spíše patřily do přílohy). Práce je členěna přehledně a logicky, výsledky spolu s diskusí jsou prezentovány na 45 stranách. Domnívám se, že oddělit výsledky od diskuse by měl být obligatorní požadavek a mnoho odborných časopisů tento přístup explicitně vyžaduje. Literární zdroje jsou v adekvátním rozsahu a přiměřeně využívány. Mezi publikacemi souvisejícími s disertační prací je jedna, u které je doktorandka uvedena jako první autor. Předpokládám, že je v tomto případě i autorem korespondujícím, a tak doktorandka prokázala, že je schopna nejenom generovat výsledky, ale je i vhodným způsobem prezentovat a obhájit. Jsem trochu v rozpacích, vida větší počet publikací nesouvisejících s prací, než publikací s prací souvisejících. Vytváří to dojem, že buď doktorandka studovala dvakrát anebo se její čas pro doktorské studium využil nejenom pro samotné studium, což je dle mého názoru vždy škoda. S potěšením naopak vidím velké množství osobních prezentací na národních a mezinárodních konferencích, které by měly být inherentní součástí doktorského studia.

Překvapilo mě u teoreticky koncipované práce velké množství nepřesností/nejednoznačností/chyb. Postupně jsem přestal mít sílu je všechny uvádět, takže alespoň jejich „krátký výběr“

Str. 13, „sklo vzniká, když se odchýlí od rovnovážného stavu“

Str. 14, „teplota, při které dochází ke změně směrnice, je označována jako teplota skelné transformace“

Str. 15, „Zachariasenův strukturní přístup pro určení sklotvornosti“

Str. 17, „Studovány jsou podobně jako krystalické látky s přesností větší 0.5 nm“.

Str. 17, „Běžně jde asi o 200 až 300 atomů, kterým odpovídá krychle s hranou tvořenou 5 atomy.“

Str. 23, přechod z rovnice (2) na rovnici (3) je ve Vašem případě v pořádku, ale neplatí obecně

Str. 24, „ $4\pi\epsilon_0$ je permitivita“

Str.26, na přechod z rovnice (10) na (11) stačí předpoklad nezávislosti elektronů

Str. 27, v rovnici (12) se přes spiny neintegruje, ale sčítá. Když jde o objemovou hustotu pravděpodobnosti, tak nepíšeme, že se jedná o pravděpodobnost.

Str. 29-30, rovnice (19)-(21) jsou nedostatečně vysvětleny. Co je to více-bodová teorie? Co je jednotný elektronový plyn?

Str. 40, „závislost“

Str. 47, Kvantově dynamické simulace nejsou deterministické

Str. 56, „se pro studium struktury využívají....EDX...nejedná se o metodu s přímou vazbu na strukturu...“

Str. 64 a dále, PDF –partiční distribuční funkce???

Str 76, „Boseho zastoupení“

V textu jsem narazil rovněž na řadu zvláštních termínů, odbornou hantýrku a anglikanizmy.

Opět „stručný výběr“

Str. 14, jednotková cela

Str. 17, 18, X ray difrakce

Str. 18, band gap, mid gap, stavy gapu

Str. 20, IR optika

Str. 31, jednotková cela, primitivní cela, reciproká cela

Str. 16, špatná koordinace

Str. 34, „produkt Kroneckerovy delty“

Str. 39, X-Ray fotoemisní spektroskopie

Str. 67, „částečné koordinační číslo“, „špatná vazba“

Str. 79, „experimentálně konstrainovaná metoda“

Str. 87, „slabý shoulder“

Zkratky jsou použity nekonzistentně, u některých je uváděn překlad, u některých anglický výraz, LEED a RHEED jsou např. nevysvětleny. Stejně tak se mi nelíbí, že některé obrázky/tabulky jsou anglicko-české, v textu se střídavě používají desetinné tečky a desetinné čárky.

Studované amorfni systémy byly připraveny tavením a prudkých ochlazením. Je známo, že vlastnosti skel jsou funkcí rychlosti chlazení a např. u silikátových skel se požaduje rychlost chlazení 20 K/min, abychom tuto závislost redukovali na přijatelnou míru. Nedefinovanost rychlosti chlazení tak do jisté míry vede k nedefinovanosti studovaného materiálu. Pro experimentální určení struktury byly využity ND, XRD a EXAFS. RMC bylo pak použito pro počítačovou generaci struktury tak, aby se dosáhlo nejlepší shody s experimentálními daty. Následně se použila CPMD molekulová dynamika při 300 K. Pochopil jsem tento krok tak, že sloužil k získání dynamických dat o struktuře. Nevím, co se skrývá pod dalším krokem; „výsledná struktura byla optimalizována při teplotě 0 K s konvergenčním kritériem jaderných gradientů...“. Následovalo „zpřesnění RMC modelu“. Opět nevím, co si pod tím představit. Tyto části jsou dle mě nedostatečně popsány a vysvětleny. Prosím v obou případech o vysvětlení. Druhé použití RMC vedlo ke zvýšení energie systému, tj. systém se posunul ze svého minima za cenu lepší shody s experimentálními daty. Pro posouzení oprávněnosti tohoto kroku mi však chybí kritické zhodnocení experimentálních nejistot. V paragrafu 6.2.2.3 se uvádí, že tento nárůst energie souvisí s tepelnými fluktuacemi – prosím o vysvětlení. Pro analýzu struktury se použilo vzdálenostního kritéria z PP RDF, kde se jako *cut-off* vzala hodnota prvního minima. Tento přístup je logicky konzistentní, pokud PP RDF vykazuje za prvním maximem nulovou oblast, je však obzvláště problematický v případě, kdy minimum je mělké, jelikož jsou koordinace silnou funkcí *cut-offu*. Proč se nepoužily distribuce elektronových

hustot pro definici vazeb mezi atomy? Z výsledné struktury se spočítaly hustoty elektronových a hustoty vibračních stavů. Nabyt jsem dojmu, že poslední dvě charakteristiky systému jsou (nedeklarovaným) cílem práce. Srovnání vypočtených DOS s experimentálními není uváděno (nejsou experimentální data?), takže se porovnává pouze šířka zakázaného pásu. Nicméně detailní znalost DOS a parciálních příspěvků od jednotlivých strukturních entit, umožňuje lépe pochopit elektrické vlastnosti studovaných materiálů.

Dále bych si dovilil položit ještě několik otázek v souvislosti hlavně s předchozím odstavcem.

Otázka 1. Na straně 25 se uvádí, že HF metoda zanedbává elektronovou korelaci. Můžete podrobněji vysvětlit, co se tím myslí? Myslím, že zde často dochází ke zmatení pojmů.

Otázka 2. Jaká byla homogenita připravených skel? Můžete odhadnout rychlost chlazení skel a změnu T_g v závislosti na rychlosti chlazení? Jak se změni struktura a vlastnosti se změnou rychlosti chlazení?

Otázka 3. Je známo, že RMC není vždy jednoznačné. Byla testována robustnost metody? Jaké jsou nejistoty experimentálních dat, na které se RMC fituje?

Otázka 4. Jak byly vybrány parametry CPMD? Jak byla testována jejich vhodnost? Byla testována konvergence vzhledem k použitým parametrům?

Otázka 5. Procento kavit je funkcí zvoleného cut-offu. Odpovídá zvolená hodnota cut-offu nějakému extrému?

Otázka 6. RMC se použilo dvakrát s mezistupněm MD. Jak se liší výsledky mezi prvním a druhým použitím RMC?

Předkládaná práce přes řadu nedostatků přináší nové poznatky z oblasti struktury chalkogenidových skel. Doktorandka prokázala schopnost vědecky pracovat ve zvolené oblasti a dokázala rozvinout současný stav poznání ve studovaných materiálech. **Doporučuji proto přijmout předkládanou disertační práci k obhajobě.**

Posudek vypracoval dne 12. 7. 2015 v Praze


Prof. RNDr. Ondrej Gedeon, Ph.D.

Oponentský posudek disertační práce Ing. Ivy Voleské

Název práce:

Kombinovaný přístup ke studiu struktury a elektronických vlastností chalkogenidových skel

Tato disertační práce se zaměřila na kombinaci teoretického a experimentálního přístupu ke studiu obecně struktury chalkogenidových skel se složením GaGeTe₇ a AsS₂ a AgAsS₂. Kombinace teoretického a experimentálního studia neznámá pouhé porovnávání teoretických předpovědí s experimentálními výsledky. Doktorant musel bezpodmínečně zvládnout aplikaci teorie funkcionálu hustoty na výše uvedené dva nekystalické systémy, které mají významný aplikační potenciál. Aplikace teorie funkcionálu hustoty je právě pro modely o několika stovkách atomů, což je případ této disertační práce, mnohem vhodnější než obvyklá HF metoda a navíc vedle úspory výpočetního času poskytuje metoda funkcionálu hustoty významně lepší shodu s experimentálními daty.

V případě v této práci studovaných materiálů nelze nalézt periodicky se opakující jednotkovou celou, a proto pro simulace a výpočty vlastností byl použit postup, při němž se systému „vnutí“ určité uspořádání. Takováto jednotková celá musí být dostatečně velká, nicméně její velikost musí příslušný výpočet umožnit. S dostatečnou výhodou byl doktorandkou použit Troullierův-Martinsův pseudopotenciál, který uvažuje do značné míry relativistické efekty.

V úvodní části disertace popisuje autorka excelentně fyzikální podstatu všech použitých experimentálních metod, z nichž některé jsou značně sofistikované. V této práci není podstatné zvládnutí těchto experimentálních metod, neboť jsou to pouze prostředky k získání experimentálně zjištěných strukturních parametrů. Samozřejmě naprosto zásadním je příprava studovaných vzorků z prvků polovodičové čistoty a zvláště pak určení jejich skutečné sklotvornosti.

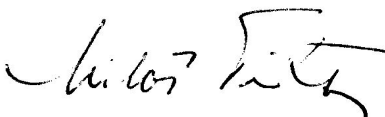
Vzhledem k amorfnímu (skelnému) charakteru studovaných systémů dostáváme jak experimentálně tak i teoreticky získané strukturní parametry, jako distribuci v určitých numerických intervalech. Z těchto dat získala autorka kvantitativní představu o charakteru vazeb mezi atomy a následně velmi detailní pohled na defekty v mřížce těchto systémů.

Na závěr dovoďte oponentovi, aby poněkud zavzpomínal: Termíny „operátor a matice hustoty“ se někdy ve 30. letech minulého století objevily ve statistické fyzice (viz Tolmanova monografie). V roce 1955 se ve Phys.Rev. objevila jako kometa práce Per-Olov Löwdina, které nastartovala aplikaci metody matice hustoty na mnohaelektronové systémy a tuto práci rychle následovaly přehledné články U.FANO (1957) a R.McWEENY (1960) ve Rev.Mod.Phys. a D.ter HAAR ve Rept.Prog.Phys. z roku 1961. Za několik málo let, v roce 1964 HOHONBERG a KOHN publikovali ve Phys.Rev. reformulaci Schrödingerovy rovnice v termínech hustoty, jejichž schůdné řešení už za rok publikovali ve Phys.Rev. KOHN a SHAM. Tak byl položen základ teorie funkcionálu hustoty, kterou autorka aplikovala ve své práci.

Seznam publikací autorky v nejprestižnějších časopisech, jakož i její aktivní účast na řadě konferencí a specializovaných setkáních spolu s excelentní úrovní její disertační práce mne vede k tomu, abych s čistým svědomím

doporučil tuto práci k obhajobě.

V Praze dne 15.srpna 2015



Doc.Ing. Miloš Titz, CSc.