

Oponentní posudek disertační práce
**STANOVENÍ TEPELNÝCH KAPACIT VYBRANÝCH
CHALKOHALOGEIDOVÝCH MATERIÁLŮ**

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, kat. anorganické technologie, 2017

Vědní obor: Anorganická technologie

Doktorand: Ing. Radim Pilař

Školitel: Doc. Ing. Ladislav Svoboda, CSc.

Rozsah práce: 158 stran včetně 31 příloh, 72 obrázků, 26 tabulek a 134 citací literatury

Posuzovaná doktorská práce se soustředí na (krystalické resp. amorfni) chalkogenidové sloučeniny As_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2S_3 s přednostním cílem (jak je upřesněn hned v úvodu práce) rozšířit a zpřesnit hodnoty tepelných kapacit těchto materiálů s využitím zařízení DSC Pyris 1 a Quantum Design PPMS 6000. Stanovený cíl práce se autorovi podařilo přesvědčivě naplnit, přičemž za originální pokládám především poznatky v hodnotách tepelných kapacit za hlubokých teplot až do úrovně ca. 2 K.

Práce je experimentálního charakteru s odpovídajícím členěním a bohatým doplněním o názorné/přehledné obrázky (celkem 72 obrázků).

Z drobnějších nejasností, které jsem v práci zaregistroval, uvádím následující:

- Str. 11, rovnice (7): Namísto výrazu $\int_{T_1}^{T_2} C_p (T_2 - T_1)$ patří uvést výraz $\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$;
- Str. 15, 10. ř, odspodu: Namísto „ T_D “ patří uvést „ θ_D “;
- Str. 16, 17: Popsání principu kalorimetrie jako „měřená energie se převede na teplo Q , které se změní na základě zvýšení teploty ΔT ...“ je sice jednoduché, jak uvádí autor (str. 16), ale v kontextu zaměření práce právě na kalorimetrická šetření jej nepokládám za vhodné – minimálně z toho důvodu, že tato charakteristika nevystihuje princip izotermní kalorimetrie, která byla vyvinuta jako první kalorimetrická technika (Lavoisierův ledový kalorimetr).
- Str. 89 (obr. 48) + str. 106 (obr. 65): Text legendy k oběma obrázkům „*Experimentální a publikované teplotní závislosti tepelné kapacity krystalického As_2Se_3 (obr. 48), resp. Sb_2Se_3 (obr. 65)*“ pokládám za poněkud zavádějící, když na daných obrazcích jsou uvedeny také tepelné kapacity obou látek při teplotách nad bodem tání, tedy v kapalném stavu;
- Str. 123: Rozměr pro entalpii H nemá být $[J K^{-1} mol^{-1}]$ ale $[J mol^{-1}]$ (správněji by se také mělo hovořit o *molární entalpii*); Podobná připomínka se týká i „experimentální změny entalpie ΔH_{exp} “ a „tabelované změny entalpie ΔH_{tab} “;

V průběhu vlastní obhajoby pak velmi uvítám, kdyby se autor mohl blíže vyjádřit ke dvěma následujícím „aspektům“:

- Str. 87: Zaujal mne strmý nárůst hodnot C_p u teplot okolo 600 K (obr. 46), který autor zdůvodňuje „*blízkostí teploty fázového přechodu (s-l) krystalického As_2Se_3* “ (1. odst., str. 87). Tento nárůst hodnot C_p se (ale) odehrává v teplotním intervalu asi 30°C (odhadnuto z grafu), když u krystalických látek bych (spíše) očekával skokovou změnu C_p při (zcela) diskrétní teplotě = teplotě tání (která je často uváděná (včetně této disertační práce) s přesností na setiny °C).

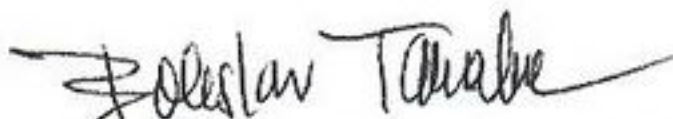
- Uvítal bych ujasnění situace ohledně Debyeovy teploty Θ_D/θ_D , jak je pojednána v rámci kapitoly 2.1.2 a následně uvedena formou grafických záznamů na obrázcích 50, 57, 62 a 67. Z textu v kapitole 2.1.2 je totiž zřejmé, že autor pokládá Debyeovu teplotu Θ_D de facto za synonymum Debyeovy *charakteristické* teploty Θ_D (definované maximální frekvencí, se kterou kmitají atomy v krystalu). V tabulce 1 (str. 14) jsou uvedeny Debyovy (charakteristické) teploty některých prvků (resp. NaCl) a je tedy evidentní, že Debyeova teplota by měla být pro danou látku charakteristickým (konstantním) parametrem. Za jistý nesoulad lze z tohoto pohledu spatřovat grafické závislosti na obrázcích 50, 57, 62 a 67 prezentující „*Teplotní závislosti Debyeovy teploty krystalického/amorfního „xxx“ vypočtené z experimentálních dat a určené vyhodnocovacím softwarem PPMS*“, což prokazuje (jasnou) závislost Debyeovy (*charakteristické (?)*) teploty Θ_D na teplotě. Situaci poněkud komplikuje i zvolené označování Debyeovy teploty na svislé ose zmíněných grafů symbolem „ Θ “, jenž není v seznamu použitých symbolů (na str. 123-124) uveden.

Celkové hodnocení:

Posuzovanou doktorskou práci pokládám za přínosnou a původní. Oceňuji autorovu (a rád zdůrazňuji, že přesvědčivě úspěšnou) snahu doplnit a zpřesnit data tepelných kapacit C_p vybraných chalkogenidových sloučenin především v experimentálně náročné oblasti nízkých teplot (do ca 2 K) s využitím výsostně moderního zařízení Quantum Design PPMS 6000. Naměřené údaje C_p (nejen v nízkoteplotní oblasti) autor názornou formou porovnává s publikovanými daty shromážděnými na základě velmi důsledné rešerše (celkem 134 referencí). Samostatně pak pochvalně zmiňuje vývoj a verifikaci originálního experimentálního postupu měření tepelných kapacit (pomocí DSC) modifikovanou krokovou metodou, která napomohla snížit experimentální chybu měření na atraktivní úroveň pod 2 %_{rel.}

Práci doporučuji přijmout k obhajobě.

Ostrava, 18. května 2017


Boleslav Taraba (Prof., Ing., CSc.)
katedra chemie PŘF
Ostravská univerzita
ul. 30. dubna 22, 701 03 Ostrava 1

Posudek disertační práce: Ing. Radim Pilař: „Stanovení tepelných kapacit vybraných chalcogenidových materiálů“.

Disertace je věnována velmi důležité problematice, a to korektnímu stanovení tepelných kapacit, přesněji řečeno tepelné kapacity za konstantního tlaku (C_p) vybrané skupiny materiálů – chalcogenidů prvků IV.(Ge) a V.(As, Sb) skupiny periodického systému. Tepelná kapacita je nejen významný fyzikálně chemický parametr, ale je to materiálový parametr, který má neobyčejný význam pro aplikaci. Nepochybuji, že řada pracovišť uvítá výsledky této práce a metodiku, která umožní, při zachování nutné pečlivosti, téměř rutinní určení hodnot C_p .

Disertace, vzhledem k úkolu disertanta a cíli práce, má dobré členění a adekvátní rozsah. Na str. 10 – 66 autor shrnuje základní fakta o tepelné kapacitě, jejím stanovení pomocí kalorimetrie, a uvádí výsledky literární rešerše relevantní cíli práce. V experimentální části, str. 67 - 77 jsou taxativně uvedeny použité přístroje, stručně charakterizovány metodiky užitě ke studiu připravených chalcogenidů a jsou popsány postupy přípravy chalcogenidů a stanovení C_p pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC - kontinuální, kroková a modifikovaná kroková metoda) a pomocí relaxační metody (Quantum Design PPMS 6000). Na tomto místě se sluší podotknout, že hlavním přínosem práce je právě vyvinutá modifikovaná kroková metoda, kde autor dosáhl solidního zvýšení přesnosti ve stanovení C_p ve srovnání s klasickou krokovou metodou. Tuto metodu publikoval autor se spoluautory v roce 2014. Výsledky práce jsou dokumentovány a diskutovány na str. 78 – 113 a také zejména v tabulkách v části Příloha str. 133 – 158. Práce je solidně a věcně sepsána a soudím, že odpovídá požadavkům na disertační práci.

K práci mám některé drobné dotazy, připomínky:

Str. 50. V literatuře se často uvádí, že existuje sloučenina GeTe_2 . V rovnovážném fázovém diagramu Ge – Te systému však existuje jediná sloučenina GeTe .

Str. 61 – 66. Z uvedení této části mám trochu ambivalentní pocity. Na straně jedné jsou to užitečné informace pro čtenáře, ale na straně druhé s nimi autor vůbec dále nepracuje. Je ale pravdou, že tepelná kapacita Bi_2Se_3 a Bi_2Te_3 je, v souvislosti s termoelektrinou, fundamentálním parametrem a může být pro čtenáře i tato část užitečná.

Str. 91, obr. 50, str. 98, obr. 57, str. 62, obr. 103, str. 108, obr. 67, str. 113, obr. 72, t.j teplotní závislosti Debyeovy teploty. Tyto $\theta_D(T)$ závislosti se mi zdají poněkud „divoké“. Je pravda, že Debyeův model je odvozen pro prakticky stojaté vlnění což není reálný případ a že teplotní závislost Debyeovy teploty tento problém pomáhá řešit. Obecně se traduje, že teplotní závislost Debyeovy teploty je poměrně slabá a odráží teplotní závislost elastických konstant resp. teplotní roztažnosti. Poměrně slabá závislost $\theta_D(T)$ zdá se odpovídá také výsledkům práce např.: X.X. Yang et al. J. Appl. Phys. 112 (2012) 082508, M. Simerská Acta. Cryst. 14 (1961) 1259, Č. Drašar et al. J. Solid. State Chem. 178 (2005) 1301. Nicméně mám problém zejména s hodnotou $\theta_D(T \rightarrow 300 \text{ K}) \rightarrow 0$ u Sb_2Te_3 . Obávám se, že to je fyzikálně nereálná hodnota.

Závěr

Podle mého názoru autor splnil cíl práce – stanovení tepelných kapacit vybraných chalcogenidových materiálů. Vyvinul citlivou metodu na kalorimetrické stanovení C_p ověřil a doložil její užitečnost a přesnost. Není pochyb o tom, že autor prokázal schopnost samostatné kvalitní tvůrčí práce, prokázal experimentální zručnost a vytrvalost i schopnost získané výsledky solidně zpracovat a prezentovat. Výsledky bezprostředně související s jeho prací jsou publikovány ve dvou sděleních v časopisech a byly prezentovány na řadě mezinárodních konferencích či sympoziích. Podle mého názoru je problematika Debyeovy teploty poněkud nad rámec této práce, problém korektního určení θ_D rozhodně není triviální záležitost a nebyl ani úkolem této práce, a proto také moje poznámka k této části nikterak nesnižuje přínos autora disertace. Doporučuji proto přijmout disertaci k řízení o udělení hodnosti PhD.


Ladislav Tichý

**Oponentský posudek disertační práce Ing. Radima Pilaře „Stanovení tepelných kapacit
vybraných chalkogenidových materiálů“**

Cílem práce Ing. Radima Pilaře bylo studium chalkogenidových sloučenin S, Se a Te s prvky IV. a V. skupiny periodické tabulky prvků. Naměřené hodnoty tepelných kapacit v širokém rozmezí teplot pak umožnila určení dalších termodynamických veličin, jako je změna entalpie, entropie, Gibbsovy energie a Debyeovy teploty. Práce v podstatě doplnila, popř. zpřesnila literární údaje tepelných kapacit chalkogenidových materiálů.

Teoretická a literární část práce se zabývá tepelnou kapacitou samotnou a Debyeovou teorií tepelných kapacit, metodami stanovení tepelné kapacity pomocí DSC a pomocí zařízení Quantum Design PPMS 6000. Poslední část teoretické části popisuje přípravu a využití chalkogenidových materiálů a zabývá se rovněž dosavadními výsledky ve stanovení tepelné kapacity těchto materiálů. Přehled současného stavu je podán v dostatečné šíři vzhledem k práci přitom jasně a přehledně. K této části bych snad měl několik poznámek např.:

- 1) Str. 16. Princip kalorimetrie ... Právě u použitého DSC je tvrzení o ΔT možná trošku diskutabilní.
- 2) Str. 33. Co je míněno anomálním píkem na závislosti C_p na teplotě u krystalické síry?
- 3) Str. 43, Obr. 18. Jak lze vysvětlit pokles C_p přibližně v oblasti 350 °C až 450 °C pro krystalický a amorfni As_2Te_3 ?

Teoretická část práce tvoří z jejího rozsahu asi dvě pětiny.

Experimentální část práce popisuje použité přístrojové vybavení a software, chemikálie, a způsoby měření tepelných kapacit.

Výsledky a diskuse (rozsahem asi jedna pětina práce) se v první části zabývají stanovením tepelné kapacity pomocí DSC. V tomto případě byla modifikována používaná kroková (stepwise) metoda a ověřena její přesnost a správnost. Tato nová metoda je vlastně jakýmsi hybridem krokové a kontinuálním měřením tepelné kapacity na DSC a poskytuje přesnější a správnější výsledky.

Další částí „Výsledků a diskuse“ je stanovení tepelné kapacity relaxační metodou na přístroji PPMS 6000. V tomto případě bylo nutno ověřit vhodnost využití této metody pro chalkogenidové materiály z důvodů uvedených právě v této části práce.

Podstatný podíl z této části práce pak tvoří vlastní stanovení tepelných kapacit chalkogenidových materiálů – krystalického a amorfniho As_2Se_3 , krystalických Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3

Sb_2Se_3 a Sb_2S_3 . Ve všech případech byly naměřené i vypočtené hodnoty srovnávány s literárními údaji a diskutovány případné odchylky.

Po formální stránce se práce nevyhnula některým obvyklým drobným chybám, např.:

Co je to optimálnější? Navážky vzorků pro DSC byly skutečně 1 až 200 mg? Počet těchto chyb je ale minimální.

Podle mého názoru Radek Pilař prokázal tvůrčí schopnosti v dané oblasti výzkumu a práce splňuje všechny požadavky kladené na disertační práce v daném oboru. Disertační práci doporučuji k obhajobě.

V Pardubicích 29. 5. 2017



Ing. Vladimír Špaček, CSc.