

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor:	Ing. Petra Hawlová
Název práce:	Amorfni chalkogenidové tenké vrstvy
Obor:	Chemie a technologie materiálů
Oponent:	Prof. Ing. V. Švorčík, DrSc., VŠCHT Praha

Cílem této disertační práce bylo najít složení amorfni chalkogenidů ze systému Ge-As-Te, které budou vykazovat známky fotostability. Byla studována příprava objemových vzorků, jejich charakterizace a následné použití pro přípravu tenkých amorfni vrstev pomocí pulzní laserové depozice. Připravené tenké vrstvy byly charakterizovány zejména s důrazem na studium jejich fotostability.

V přehledu o současném stavu problematiky autorka shrnuje základní poznatky o (i) chalkogenidových sklech a (ii) amorfni chalkogenidech. Zabývá se jejich přípravou a vybranými optickými a elektrickými vlastnostmi. Dále se zabývá přípravou chalkogenidových vrstev technikou pulzní laserové depozice, diskutuje její výhody a nevýhody.

V experimentální práci byla popsána příprava studovaných materiálů a jejich expozice. Pro charakterizaci složení a studium morfologie skel a vrstev byl použit SEM mikroskop s EDX, povrchová morfologie povrchu tenkých vrstev byla studována AFM. Struktura skel byla popsána pomocí Ramanovy spektroskopie. Pro získání T_g objemových vzorků byla použita DSC. Hmotnostní spektrometrie LDI-TOF MS poskytla informace o klastrech vyskytujících se v plazmatu při ionizaci objemových vzorků systému Ge-As-Te. Spektrální elipsometrií byly na tenkých vrstvách studovány reverzibilní a ireverzibilní fotoindukované jevy s cílem určit optické funkce.

Z výsledků vyplývá, že „optimálním“ složením, které vykazovalo fotostabilní optické parametry (při expozici zářením při všech použitých vlnových délkách) je $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$. Tyto tenké vrstvy jsou potenciálně využitelné v optice.

Podle **mého názoru** se jedná o zdařilou a metodicky komplexní práci, kde disertantka dokázala zvládnout spektrum fyzikálně chemických i analytických metod včetně vyhodnocení výsledků těchto měření.

Doložená publikační aktivita studentky je dostatečná. Nejzajímavější výsledky byly publikovány v časopisech a ve sbornících tuzemských a zahraničních konferencí. Podle Web of Science (ke dni 29.10.2017) je disertantka spoluautorkou 8 impaktovaných prací, které byly 16 x citovány (10 x bez autocitací) a H-index = 3.

Disertantka prokázala následující schopnosti

- ✓ věnovat se vysoce aktuálnímu výzkumnému tématu,
- ✓ obsáhnout a zajistit široké spektrum analytických metod,
- ✓ prosadit své výsledky do impaktovaných zahraničních časopisů, což je „čím dál“ obtížnější a přijetí prací v časopisech svědčí o originalitě získaných výsledků.

Připomínky k disertační práci

- ✓ práce je poměrně netradičně členěna - hlavní kapitoly jsou: ÚVOD, TEORETICKÁ ČÁST (tu bych raději nazval např. Přehled o současném stavu problematiky), EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST a ZÁVĚR, i když výsledky jsou uvedeny, formálně mě chybí kapitola VÝSLEDKY A DISKUZE, jak bývá obvyklé i ve vědeckých publikacích,
- ✓ doktorandka používá v doktorátu někdy citace literatury „jen číslo“, někdy jméno autora „Shimakawa [41]“ str. 21 a další, mělo by být jednotné,
- ✓ „10x10 μm“ str. 57 a dalších, jednotky je nutné psát 10x10 μm², což v práci občas chybí,
- ✓ proč máte ve Výsledcích zejména černobílé Obr. na rozdíl od ostatních kapitol, barevné Obr. by byly pro čtenáře přehlednější (např. Obr. 39-42 a další série).

Dotazy k disertační práci

- ✓ jaký je rozdíl mezi hodnotou E_g a E_g^{opt} , v práci používáte oba symboly,
- ✓ je index lomu n materiálová konstanta? Na čem to závisí,
- ✓ index lomu jste stanovovala elipsometrií, šlo/nešlo/studovala jste možnost u vašich vzorků stanovit n např. z UV-Vis spektrem podle Taucze,
- ✓ jakou vrstvu lze považovat za tenkou, jak si ji v práci definujete,
- ✓ jak rozlišíte vodivý a polovodivý charakter materiálu a čím je to způsobeno,
- ✓ Obr. 21 a str. 51 píšete „...vzorek o složení Ge₂₀As₂₀Te₆₀ byl **zcela** krystalický“, moje interpretace – když zcela, tak ze 100 %, nemohou se vyskytovat nějaké defekty, provokující je termín „zcela krystalický“,
- ✓ jaký je princip depozice vašeho materiálu při laserové pulzní depozici, k čemu dochází v materiálu a v jaké formě je materiál „přenášen“,
- ✓ Tab. 5, hodnoty drsnosti povrchu uvádíte v setinách nm (tj. desetínách Å^o), jsou to reálná čísla?,
- ✓ str. 56, „Porovnáním chemického složení objemového skla a tenkých vrstev lze soudit, že změny ve složení jsou **malé** a depoziční proces lze charakterizovat jako děj zachovávající stechiometrické složení materiálu.“ – s tím bych úplně nesouhlasil, čím si vysvětlujete „drobné odchylky“, **ale** na str. 60 píšete: „Pokud porovnáme spektra objemových vzorků a tenkých vrstev o stejném složení, jsou z obrázku 28 patrné rozdíly v amplitudách některých pásů při totožném vlnění. Což je způsobeno **rozdíly** v chemickém složení objemových vzorků a tenkých vrstev“, neprotiřečí si tyto formulace,
- ✓ indexy lomu pro objemové vzorky systému Ge-As-Te jsou v intervalu 3,6-3,8, pro vrstvy 3,5-3,7, je to významný rozdíl,
- ✓ jaké vidíte potenciální možnosti uplatnění vašich výsledků a jaké obtíže a rizika pro aplikace předpokládáte?

Závěr

Na závěr svého posudku konstatuji, že i přes uvedené připomínky doktorská práce Ing. Petry Hawlové splňuje požadavky kladené vysokoškolským zákonem č.111/98Sb. na disertační práci a je v souladu se Studijním a zkušebním řádem Fakulty chemické technologie Univerzity v Pardubicích.

Práci **doporučuji** k obhajobě a po obhajobě **doporučuji** udělení akademického titulu PhD.


.....
V. Švorčík

V Praze dne 1.10.2017

Posudek oponenta

Studentka: Ing. Petra Hawlová

Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.

Téma: AMORFNÍ CHALKOGENIDOVÉ TENKÉ VSTVY

Oponent: doc. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D. (ÚMC, PřF, UJEP v Ústí nad Labem)

Předložená práce se zabývá přípravou a studiem fyzikálně-chemických vlastností vybraných objemových skel a tenkých vrstev systému Ge-As-Te připravených metodou pulzní laserové depozice. Byly studovány tenké vrstvy o složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, které byly exponovány při různých vlnových délkách a relaxovány teplotami pod teplotou skelného přechodu.

K charakterizaci objemových skel a tenkých vrstev byly použity různé techniky, skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem, mikroskopie atomárních sil, Ramanova spektroskopie, diferenční skenovací kalorimetrie, hmotnostní spektrometrie LDI-TOF MS, elipsometrie a některé další.

Z výsledků vyplývá, že některé studované systémy vykazují fotostabilní optické parametry při expozici zářeními při všech použitých vlnových délkách. Tyto tenké vrstvy jsou potenciálně využitelné v optice.

Práce je velmi objemná a obsahuje množství nových cenných výsledků v dané oblasti. Skládá se z bohaté Teoretické části, ve které je velmi přehledně vysvětlena problematika a co již bylo v oblasti výzkumu provedeno, a více jak 50 stran výsledků a jejich diskuze, vše přehledně zpracováno.

Každá práce má být psána tak, aby se případný oponent „ochytil“, a to se v této práci podařilo. Velmi kladně hodnotím i fakt, že sepsaná práce je čtivá.

K sepsané práci mám několik připomínek, které však nijak nesnižují kvalitu i množství práce a uvádím je pouze pro případ nějaké další práce s textem.

Str. 14: „*CHS jsou vhodné i pro ...*“, mělo by být spíše „*CHS jsou vhodná i pro ...*“.

Symbole veličin by měly být psány kurzívou nebo alespoň v celém textu jednotně. Např. na str. 14, index lomu a extinkční koeficient jsou psány kurzívou, n a k , zatímco šířka zakázaného pásu energií, E_g či absorpční koeficient α nikoli. Na další str. 15 je toto ještě patrnější, protože editor rovnic, kterým jsou psány vztahy (1) až (3) píše symboly správně, zatímco v textu legend ke vztahům není kurzívy užito. Takto nejednotný zápis, i stejných veličin, se vyskytuje v celém textu.

Doporučovala bych v celém textu značit stejně složení skel a vrstev, např. ve většině textu se složení uvádí v %: „... $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$...“, ale např. na str. 23 (a popisu obr. 6 na str. 24) se uvádí najednou v molárních zlomcích: „ $\text{Ge}_x\text{As}_{0,20}\text{Te}_{0,80-x}$ ($x = 0,05, 0,1$)“. Ale možná je tento zápis dán jen skutečnou citací textu z primárního zdroje [52].

U tabulky 2, str. 25 je v nadpisu tabulky uvedeno: „ T_m počátek krystalizace“, ale v tabulce samotné je uvedeno: „počátek tání T_M “.

V tabulce 3, str. 25 chybí jednotky u hustoty a E_g .

Občas se v textu vyskytne nějaký překlep nebo chybějící čárka, např.:

„Tenké vrstvy chalkogenidů lze připravit různými metodami, některé byly vyjmenovány v kapitole 2.1.“ (chybí čárka)

„Schéma na obrázku 10 znázorňuje *experimentálního* uspořádání...“ (má být asi experimentální)

„Tenké vrstvy se v reálném složení lišily od teoretického složení maximálně o...“ (má být asisložení...)

V Závěru: „...s přibližnou tloušťkou vrstvy...“ (má být buď vrstev x vrstvy)

Překlepy se však vyskytují v každé práci, a pokud je jich málo, jako v tomto případě, nijak nesnižují kvalitu práce. Spíše na ně upozorňuji pro nějakou případnou další práci s textem.

Jednotky by bylo možná lépe psát buď bez teček nebo s tečkou uprostřed, tedy ne: $10^{16} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, ale buď $10^{16} \text{ W cm}^{-2}$ nebo $10^{16} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Plazma je středního rodu, dle toho by mělo být také skloňováno... tedy nikoli: „...mimo osu vznikající plazmy...“, ale: „...mimo osu vznikajícího plazmatu...“ atd.

V popisu k Tab. 7 chybí popis všech v tabulce prezentovaných údajů.

Ke studentce mám následující dotazy:

1. Na str. 19 se píše: „Mezi ireverzibilní fotoindukované změny se řadí např. fotoindukovaná oxidace nebo hydrolýza, *proces krystalizace či amorfizace*, fotoindukované rozpouštění, měknutí a tvrdnutí, změny indexu lomu, optické propustnosti apod.“

Na str. 20 pak: „Mezi reverzibilní fotoindukované změny řadíme *krystalizaci, amorfizaci, změny viskozity a drsnosti, změny optické propustnosti, posun absorpční hrany, změny objemu a tloušťky vrstvy a další*.“

Jak je to tedy se změnami krystalizace a amorfizace? Jsou vratné či nevratné?

2. Na str. 35 studentka u přípravy tenkých vrstev píše: „Terč byl umístěn *planparalelně k substrátům ve vzdálenosti 5 cm*.“ Vzdálenost substrátu a terče hraje u depozičních technik významnou roli, kterou se ovlivňuje jak homogenita, tak tloušťka nanášených vrstev. Proč byla zvolena právě tato vzdálenost, 5 cm?

3. Na str. 44 studentka píše, že pro stanovení povrchového napětí vzorků byly použity 4 kapaliny (voda, ethylen glykol, formamid a dijudmethan) a metoda Owens-Wendtova (správně by se měla skloňovat obě jména, tedy Owensova-Wendtova). Ví studentka, proč použila 4 kapaliny a proč právě uvedené 4 kapaliny? Nestačily by pro tento model pouze 2 kapaliny?

4. Proč není u difraktogramů 20 a 21 zvoleno stejné rozlišení (stejná stupnice osy Intenzity)? Takto se mezi sebou difraktogramy velmi špatně porovnávají.

5. Na str. 54 jsou v Tab. 5 uvedeny drsnosti vrstev o tloušťce 300 a 1000 nm. Všechny vzorky mají srovnatelné drsnosti určené při obou tloušťkách, až na vzorek $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$, kde se drsnost u 1000 nm vrstvy liší řádově. Je k této velké změně drsnosti nějaké vysvětlení?

resp. studentka píše: „*takto vysoká hrubost je pravděpodobně způsobena vysokým obsahem arsenu.*“. Dá se to tedy vysvětlit např. kumulací As na povrchu? Existují některé analýzy, které by tuto domněnku potvrdily?

6. Co je „parametr“ R^2 označovaný jako chyba měření u hodnot povrchového napětí (Tab. 7, str. 64)? Nemá být správný název spíše Koeficient determinace? Pokud ano, pak tvrzení na str. 65: „...*Grafická metoda udává velkou chybu měření (R^2)*...“ není zcela správné, byť je z údajů patrné, co tím studentka chtěla říci. Vyšší hodnota R^2 (blížící se 1) udává dobrou shodu mezi experimentálními daty a navrženým (v tomto případě lineárním) modelem. Tedy, v tomto případě pak nižší koeficient determinace buď může indikovat (i) velkou chybu měření nebo (ii) nevhodně zvolený lineární model pro proložení experimentálních dat. To se dá z přiloženého příkladu na obr. 66 špatně určit, protože není nikde popsáno, co jsou hodnoty A2 a A1 uvedené na osách.

Připomínky a otázky uvedené výše nikterak nesnižují množství a kvalitu odvedené práce a nic neubírají na hodnotě předložené práce, která své cíle splnila, novými a zajímavými výsledky obohatila poznání studovaných systémů a potvrdila nadějnost některých systémů pro jejich využití v oblasti optiky. Rozhodně poskytuje celou řadu cenných nových výsledků.

Koneckonců, o tom svědčí i velké množství článků, ve kterých studentka publikovala prezentované výsledky z této oblasti a v řadě z nich je první autorkou. Výrazný podíl na nově získaných cenných výsledcích je tedy zřejmý.

Proto jednoznačně **doporučuji** předloženou práci k obhajobě.

V Ústí nad Labem, 31.10.2017


doc. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D.

Posudek na disertační práci Ing. Petry Hawlové s názvem
„Amorfni chalkogenidové tenké vrstvy“

Předložená disertační práce Ing. Petry Hawlové, doktorandky z Katedry polygrafie a fotofyziky Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice má rozsah 104 strany, za prací je uveden seznam použité literatury čítající 102 odkazů. V některých disertacích je na konci uveden i autorův seznam publikací, který zde chybí, je však uveden v anglické anotaci přiložené k disertační práci. Cílem práce bylo studovat skla ternárního systému Ge-As-Te, připravit nejprve objemové vzorky skel a z nich pak tenké vrstvy metodou pulsní laserové depozice, charakterizovat získané tenké vrstvy a studovat zejména jejich fotostabilitu. V práci bylo tedy připraveno a studováno 6 různých složení skel uvedeného ternárního systému, z nichž pět obsahovalo 10 mol.% germania a 20-60 mol.% arsenu a šesté sklo o složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, ležící na hranici oblasti sklotvornosti, obsahovalo 20 mol.% germania.

Teoretická část práce se na 22 stranách zabývá nejprve obecně chalkogenidovými skly a jejich optickými vlastnostmi, přičemž rozebírá též jak reverzibilní, tak irreverzibilní fotoindukované změny v těchto sklech. Zhruba třetina první části práce je věnována rešerši předchozích prací zabývajících se amorfními materiály ze systému Ge-As-Te. Poslední část této kapitoly je věnována problematice přípravy tenkých vrstev chalkogenidových skel metodou pulsní laserové depozice. Rozsah této kapitoly lze hodnotit jako přiměřený předložené práci a text je velmi srozumitelně podaný.

Třetí kapitola nazvaná Experimentální část zahrnuje nejdříve popis přípravy objemových skel a tenkých vrstev a jejich expozice a temperace. Na dalších 14 stranách je pak uveden popis použitých experimentálních metod. Poté jako podkapitola jsou uvedeny získané výsledky a jejich diskuse, což je nezvyklé, protože tato hlavní část práce je většinou uváděna v diplomových i disertačních pracích jako samostatná čtvrtá kapitola.

Výsledky práce jsou prezentovány na 52 stranách se 66 obrázky a 18 tabulkami, dokumentujícími naměřené hodnoty i získané závislosti. Rozsah této kapitoly hodnotím jako přiměřený a výsledky prezentované v této práci jako velmi přínosné. Práce ukázala, že je možné připravit amorfní vrstvy i z krystalických terčů, pochopitelné je, že v případě separace krystalických fází v terči mohou vzniknout problémy ve složení vrstvy nanášené metodou PLD. Výsledky práce též ukázaly, že vzhledem k překrývající se poloze některých vazebných vibrací ve sklech Ge-As-Te je přiřazení vibračních pásů jednotlivým strukturním celkům poněkud obtížné. Co se týče naměřených hodnot hustoty připravených objemových materiálů (tab.7, str 64) rovněž bych neočekával její závislost na středním koordinačním čísle, ale přihlédl bych spíše k obsahu telluru ve vzorcích, jenž je výrazně těžší (127,46) než zbývající dvě složky germanium (72,59) a arsen (74,922). Kromě toho se zde nutně projeví menší hustota (neboli měrná hmotnost podle SI) u krystalických materiálů, v porovnání s materiály skelnými, která může činit i několik desetin g/cm^3 . Analýza procesu depozice vrstev Ge-As-Te hmotnostní spektrometrií je přínosem pro hodnocení transportu částic z terče na substrát. Rozbor elipsometrických dat přinesl důležité parametry připravených tenkých vrstev, jako jsou index lomu, optická šířka zakázaného pásu a extinkční koeficient a to jak u vrstev panenských, tak u vrstev temperovaných i exponovaných. Na základě výsledků předložených v disertační práci lze konstatovat, že cíl disertační práce byl splněn.

Kladně hodnotím zejména to, že výsledky práce disertantka publikovala ve třech zahraničních publikacích (Journal of American Ceramic Society, Rapid Communications in Mass Spectrometry a Scientific Reports), což potvrzuje vysokou úroveň výzkumu prezentovaného v disertační práci. Jako čtvrtý až sedmý odkaz v seznamu publikací disertantky, vztahujících se k tématu disertační práce, jsou uvedeny odkazy na abstrakta příspěvků prezentovaných na konferencích, které ovšem nelze klást na úroveň publikací.

Nicméně, v databázi Scopus má disertantka uvedeno deset záznamů na publikace na kterých se podílela, což svědčí o významném příspěvku Petry Havlové k výsledkům pracoviště Katedry polygrafie a fotofyziky Fakulty chemicko-technologické.

Pokud se týká formální úpravy disertační práce, texty u tabulek a obrázků jsou psány ve velikosti písma 10, které se mi jeví jako malé, obvykle se volí stejná velikost písma jako u textu. V disertaci jsou někdy až půlstránkové mezery, které by se daly eliminovat přehozením textu nebo korekcí velikosti obrázků, aby zaplnění stránek bylo rovnoměrnější. V části Seznam literatury disertantka používá celé názvy časopisů, ačkoliv se běžně dává přednost jejich zkratkám. Pár překlepů v textu či v literatuře nepovažuji za nutné uvádět.

K práci bych ovšem měl několik připomínek a dotazů:

1. V kapitole 2.4. se uvádí, že tato disertace navazuje na diplomovou práci [19, 45], ale ani jeden z uvedených odkazů není odkazem na diplomovou práci.
2. V popisu Tabulky 2 je nesprávně uvedeno, že T_M je počátek krystalizace, místo správného počátek tání, jak je uvedeno v samotné tabulce.
3. Na str. 27 se hovoří v druhém řádku o valenčních vibracích Te pyramid. Není mi jasné, je takové pyramidy vypadají. Mohla by to disertantka objasnit?
4. V Tabulce 3 na str. 25 chybí rozměr u hustoty a šířky zakázaného pásu.
5. U obr. 9 na str. 28 by měl být uveden vzorec, který by definoval co to je x.
6. Na str. 41 by bylo vhodnější zaměnit termín „termální analýza“ termínem „termická analýza“.
7. Na str. 46 je uvedena citace [89] u které v seznamu literatury chybí název knihy nebo časopisu.
8. Jaký byl účel měření povrchového napětí u studovaných skel a jaký význam mají získané hodnoty tohoto parametru?

Drobné připomínky, které jsou výše uvedeny, nemají ovšem vliv na celkové hodnocení předložené práce. Mohu pouze konstatovat, že v daném případě se jedná o vhodně zvolené téma s přínosem pro poznání v oboru i pro aplikace. Na závěr bych chtěl uvést, že předloženou disertační práci hodnotím jako velmi kvalitní a vypovídající o velmi dobré úrovni výzkumné práce disertantky. Proto předloženou práci

d o p o r u č u j i přijmout k obhajobě.



Prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.
Katedra obecné a anorganické chemie
Fakulta chemicko-technologická
Univerzita Pardubice

V Pardubicích, 2. listopadu 2017