

## OPONENTSKÝ POSUDOK DIZERTAČNEJ PRÁCE

Ing. Simony Martinkovej:

„Nucleation and Crystal Growth in Chalcogenide Amorphous Materials“

---

Predloženú dizertačnú prácu na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD. v študijnom odbore Fyzikálna chémia vypracovala Ing. Simona Martinková na Katedre fyzikálnej chémie Fakulty chemicko-technologickej Univerzity Pardubice pod vedením školiteľa prof. Ing. Jiřího Mála, DrSc. a školiteľky špecialistky Ing. Jany Shánělovej, PhD.

Dizertačná práca je zameraná na skúmanie nukleácie a rastu kryštálov v chalkogenidových sklách. Prvým cieľom dizertačnej práce bolo štúdium kinetiky nukleácie a overenie platnosti existujúcich teórií ustálenej a neustálenej nukleácie a ich prípadná modifikácia. Druhým cieľom bolo komplexné štúdium kinetiky rastu kryštálov pomocou priamych (optická a elektrónová mikroskopia) a nepriamych (RTG difrakcia, DSC, TMA) metód. Kombinácia viacerých metód mala pritom umožniť hlbšiu a kvalitnejšiu analýzu prebiehajúcich dejov. Tieto ciele sú prehľadne prezentované v súhrne práce. Z pohľadu súčasného stavu problematiky a s prihliadnutím na orientáciu na chalkogenidové sklá možno vytýčené ciele práce hodnotiť ako nanajvyš aktuálne. Práca sa organicky začlenila do vedeckého profilu renomovaného školiaceho pracoviska, ktoré v danej oblasti nesporne zaujíma špičkové postavenie v celosvetovom meradle.

Predložená dizertačná práca je vypracovaná v jazyku anglickom so stručným súhrnom v jazyku českom a pozostáva z úvodnej textovej časti s rozsahom 54 strán a prílohy tvorenej piatimi autorkinými publikáciami.

Prvé dve kapitoly úvodnej textovej časti sumarizujú základné poznatky a definície teórie skleného stavu a problematiky nukleácie a rastu kryštálov. V tretej kapitole sú stručne a výstižne prezentované charakteristiky pripojených piatich publikácií so zameraním na ich najdôležitejšie výsledky. K prehľadnosti pritom významnou mierou prispievajú grafické „súhrny“ prezentované na obrázkoch 9, 12, 13, 14 a 15. Z pohľadu vytýčených cieľov sú získané výsledky detailnejšie komentované v kapitole 3.3. Na základe uvedených skutočností možno ciele práce považovať za splnené.

Pripojených päť publikácií bolo uverejnených v špičkových karentovaných časopisoch, kde boli podrobené prísnej oponentúre. V troch z piatich prípadov je Ing. Marinková prvou autorkou. Tieto skutočnosti v dostatočnej miere potvrdzujú autorkinu odbornú spôsobilosť.

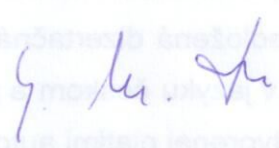
Po formálnej i jazykovej stránke je práca napísaná na vysokej úrovni s minimálnym množstvom chýb.

K práci nemám žiadne pripomienky zásadnejšieho charakteru. Uvítal by som komentár znamienka mínus v rovnici (3) na strane 17 v kontexte definície veličiny  $\Delta G_V$  uvedenej na prelome strán 17 a 18.

V diskusii by som uvítal stanovisko doktorandky k možnostiam využitia matematického modelovania (metódy konečných prvkov) na tvorbu matematických modelov, ktoré by mohli slúžiť k overeniu predpokladaných mechanizmov využívaných v analytických vzťahoch kvantitatívneho opisu kinetiky nukleácie a rastu kryštálov.

Záverom konštatujem, že Ing. Simona Martinková 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 31.10.2018

  
Prof. Ing. Marek Liška, DrSc.

**Posudek PhD disertace „Nucleation and Crystal Growth in Chalcogenide Amorphous Materials“, Ing. Simona Martínková.**

Práce kolegyně Martínkové je věnována velmi komplikované a velmi žádoucí problematice - studiu nukleace a krystalizace ve vybraných chalkogenidových sklech. Není pochyb, že téma práce je velmi aktuální (stabilita skel, sklo-keramické materiály, materiály pro paměti na bázi fázové přeměny atd.) a není pochyb, že práce je mimořádně zdařilá. Je už tradicí ve skupině prof. Málka, že se nespokojí s rutinním experimentem a s rutinní interpretací výsledků. Předmětná práce je toho pěkným důkazem. Práce má bezvadnou strukturu a úpravu, z věcného hlediska je velmi pěkná a velmi přínosná. Autorka věnovala neobyčejnou péči jak experimentu tak skutečně kvalitní interpretaci výsledků. Práce se mi velmi líbí a není pochyb, že bohatě splňuje kritéria na PhD disertace. Výstupem disertace je 5 publikací uveřejněných ve skutku renomovaných časopisech. Autorka také byla na ročním pobytu na prestižním pracovišti NIMS Tsukuba. Není pochyb, že tento pobyt a autorčiny schopnosti i její pracovitost také přispěly k vysoké kvalitě disertace.

Mám několik drobných poznámek/dotazů.

(i) Trochu jsem na rozpacích z textu práce I, str.4563: „Typical crystals, which are shown in Figure 1,...“ a textu k obr. 1 „Time evolution of nuclei in  $\text{Ge}_{1.8}\text{Sb}_{36.8}\text{S}_{61.4}$  thin films...“.

(ii) Mám dotaz týkající se studia krystalizace Se-Te, práce II. Autoři dosáhli rozumné shody  $E_G$  a  $E_{DSC}$  poté když vypočítali  $E_G$  z modelu. Důvod, jak uvádějí je výrazná nelinearita  $\log(u)$  vs.  $1/T$ , obr. 8 a proto korigovali  $E_G$  dle modelu. Asi nebylo jiné řešení nicméně model je model a výrazná nelinearita se objevuje někde pro  $T < 70\text{C}$  ( $10^3/T > 2.9$ ) kde lze již asi těžko prakticky studovat kinetiku krystalizace opticky a ověřit tedy model. V této souvislosti vidím trochu problém v tom, že  $E_{DSC}$  je pro prášek ( $d < 125 \mu\text{m}$ ) zatímco  $E_G$  je pro objemový vzorek. Lze očekávat shodu aktivačních energií? Dělali autoři v tomto směru nějaké experimenty, vliv zrnitosti na aktivační energii případně na mechanismus krystalizace, nebo mají v tomto směru relevantní literární data? Je vůbec aktivační energie krystalizace určená z DSC či z DTA veličina, které opravdu dobře rozumíme?

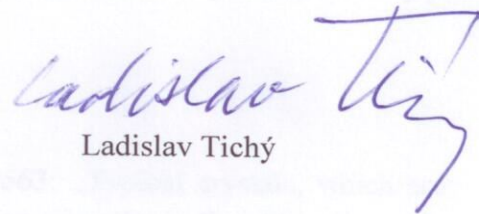
(iii) V práci III je uvedeno, že sklo  $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{S}_{56}$  bylo zakrystalováno a poté krystalická fáze byla použita k přípravě tenkých vrstev  $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{18}\text{S}_{56}$ . Proč byl použit zakrystalizovaný vzorek?

(iv) V práci IV mne poněkud překvapil obr. 4 respektive XRD záznam objemového skla („bulk glass“). Záznam je spíše typický pro krystalickou fázi.

(v) V práci V, experimentální část, je zmíněno, že vzorky pro neizotermní studia byly opracovány. Některé vzorky byly leštěny do optické kvality. Je možné, že mohl být tímto opracováním modifikován mechanismus nukleace a následně krystalizace?

Závěr.

Disertace je excelentní, a doporučuji ji bez výhrad akceptovat pro, nepochybně úspěšné, PhD disertační řízení.



Ladislav Tichý



## Assessment corresponding to

PhD thesis

**Title: Nucleation and Crystal Growth in Chalcogenide Amorphous Materials**

**Author: Ing. Simona Martinková**

**Supervisor: prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.**

**Supervisor specialist: Ing. Jana Shánělová, Ph.D.**

**Department of Physical Chemistry. Faculty of Chemical Technology.**

**University of Pardubice**

The thesis of Ing. Simona Martinková and supervised by prof. Ing. Jiří Málek, DrSc. and Ing. Jana Shánělová, Ph.D. deals with studies of nucleation and crystal growth of chalcogenide glasses, with a special focus on the kinetics of these processes. The thesis has a modern arrangement and consists of five papers that have also being published in high-impact international journals, being Ing. Simona Martinková the first author of three of them.

The topic of the present thesis is of interest both academic and applied. Despite the fact that most studies on glasses deal with oxides, chalcogenide glasses are a family of materials with very interesting properties and less studied by the scientific community. Chalcogenide glasses have high refractive index, are transmitters in infrared region and are bandgap semiconductors. Thus, they are used in applications such as phase-change memories that store binary information in amorphous-crystalline phases using the reversible switching between them, optical components for infrared cameras and fibers and glass ceramics. For all these applications, crystallization studies are of paramount importance. Understanding the nucleation and growth processes will allow optimizing the composition and conditions for practical applications.

The thesis is divided in **five** papers:

The **first** paper reports on the nucleation process in  $\text{Ge}_{1.8}\text{Sb}_{36.8}\text{S}_{61.4}$  thin films. This study has been performed by means of optical microscopy equipped with a heating stage that allows *in situ* measurements of the nucleation. Experimental results are modeled using state of the art procedures. Results have been published in the journal *Crystal Growth and Design*.



The **second** paper is focused in the analysis of crystal growth kinetics in  $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$  ( $x = 10, 20, 30$ ) bulk glasses using infrared microscopy. A growth mathematical model is proposed using a combination of growth and viscosity data. A correlation between the kinetic coefficient of crystal growth and viscosity is presented. As in the previous case, results are published in the journal *Crystal Growth and Design*.

The **third** paper studies crystal growth kinetics in  $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$  thin films under isothermal conditions using infrared and scanning electron microscopes and in situ X-ray diffraction. A complete kinetic model of the crystal growth that takes into consideration all experimental data is provided. These results are published in the *Journal of Applied Physics*.

The **fourth** paper deals with the crystal growth, melting process, temperature dependence of viscosity and structure of crystalline phase in  $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{28}\text{Se}_{54}$  bulk glasses and thin films. A growth model that takes into account all these experimental data has been presented. Results are published in *The Journal of Physical Chemistry B*.

The **fifth** and final paper extends to high temperatures (close to melting point) the description of the crystal growth rate for  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , while completing the study with optical microscopy and thermoanalytical measurements under different heating conditions. Results are published in *Crystal Growth and Design*.

#### Overall evaluation

The PhD thesis of Ing. Simona Martinková has very clear objectives focused on a topic of nucleation and growth of amorphous chalcogenides. It is very relevant both from the scientific and technical point of view. Chalcogenides are very interesting in applications such as memory devices, infrared windows or vitroceraamics. For all these applications, crystallization is of great significance.

From the experimental point of view, a large amount of experimental techniques has been applied. Thus, techniques that provide direct observation of the crystallization process such as optical and electron microscopy have been combined with others, such as thermoanalytical methods that provide indirect information. It should be also stressed the large amount of experimental work developed in this thesis both in terms of applied techniques and number of studied parameters. A good scientific work should rely in careful and precise experimental data. This condition has been fulfilled here. Moreover, experimental data have been analyzed



in great detail. Kinetic models have been applied considering every experimental measurement. Thus, the resulting models provide a comprehensive description of the studied processes. All the discussion presented here is supported in results obtained by the author and in an updated review of the actual literature published in the topic of crystallization. Moreover, from the formal point of view this thesis is excellent. All details have been considered. The organization of the different chapters is clear, figures and tables are of quality and the literature review is up-to-date.

Results presented here represent a step further in the understanding of glass crystallization that goes beyond the specific objectives of this specific work. From my point of view, the strength of the present work relies on combining different experimental techniques for understanding the crystallization phenomena while extending the temperature ranges explained by the models.

In conclusion, the PhD thesis of Ing. Simona Martinková is of great interest and of high quality. The thesis has clear objectives focused on a topic of the most scientific and technical significance. An important experimental work has been done together with a relevant kinetic analysis. A significant number of experimental techniques have been used and many experiments have been performed. Data are presented in well-organized figures and tables and discussed in detail taking into consideration previously published papers. Results are significant as far as they contribute to a great extent to the field of crystallization by providing a better understanding. Additionally, kinetic results can be used for the design of new applications of these chalcogenide materials. Conclusions are totally supported in presented data. Finally, the thesis is excellent in terms of presentation quality. Thus, I totally support Ing. Simona Martinková for obtaining the PhD title.

External reviewer:

Luis A. Pérez Maqueda [maqueda@cica.es](mailto:maqueda@cica.es)

Institute of Materials Science of Seville

University of Seville-C.S.I.C.