

Prof. **Jaroslav Šesták**, MEng., Ph.D., Dr.S., Dr.h.c.

Program Auspice, West Bohemian University in Plzeň,
Emeritus Scientist, the Czech Academy of Sciences in Prague



♥ V stráni 3, CZ-15000 Praha 5, tel (+420) 776 101 378 ♣
New Technologies - Research Centre of the Westbohemian
Region (NTC), University of West Bohemia, 301 14 Plzeň
Email: sestak@fzu.cz

Universita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studentská 573

53210 PARDUBICE

V Praze dne 20. března 2019

Věc: Oponentský posudek dizertační práce Ing. Daniely Brandové

“Crystallization behavior of far-infrared chalcogenide glasses“

Doctoral thesis - dizertace obsahuje 106 stran textu a 138 citací a vedlejší soubor 16 publikovaných článků, což má a další reference u jednotlivých publikací. Dizertace je napsána anglicky a je sestavena přehledně a ukazuje velmi dobrý nadhled dizertantky nad problematikou studia skelně-krystalických materiálů chalkogenidů, tj. oboru, který nabyt v posledních (a i neposledních) letech značného objemu dat jak v oblasti teoretické tak i experimentální a dizertace je tak součástí dlouhodobého excelentního přínosu Univerzity Pardubice na tomto mezinárodně uznávaném poli.

Dizertace je hezky upravená a dobře se čte. Úvodní část „Glass“ mohla však být obsáhlejší, protože odráží řadu otázek (a i nezodpovězených odpovědí) relevantních k diskutované problematice skla a sklotvornosti. V disertaci postrádám závěr a cílenou diskuzi, kde by se mohly prodiskutovat některé otázky možné aplikovatelnosti těchto úvah včetně experimentálně získaných dat chalkogenidových materiálů a kdy bych také ocenil, kdyby zde dizertant vymezil svůj vlastní názor na optimalizaci postupů, včetně odhadů perspektivy dalšího vývoje.

K práci mám následující dotazy:

1) Determination of glass stability on the basis of Hruby criterion (p. 21, your ref. 23-28) is not complete while missing the recent finishing evaluation by Kozmidis-Petrovic, e.g.:

* Kozmidis-Petrovic AF Sensitivity of the Hrubý, Lu-Liu, Fan, Yuan, and Long glass stability parameters to the change of the ratios of characteristic temperatures T_x/T_g and T_m/T_g . Thermochim Acta (2010) 510: 137-143.

* Kozmidis -Petrovic AF Theoretical analysis of relative changes of the Hruby, Weinberg, and Lu-Liu glass stability parameters with application on some oxide and chalcogenide glasses. *Thermochim. Acta* (2010) 499: 54-60

* Kozmidis-Petrovic, A., Šesták, J., Forty years of the Hruby' glass-forming coefficient via DTA when comparing other criteria in relation to the glass stability and vitrification ability. *J Therm Anal Calorim* (2012) 110: 997-1004

2) Better illustration of dynamic crystallization would, however, be C-T diagram (cooling-transformation) as it is more prospective to match the kind of such a nonisothermal process (p. 22, fig. 4); could you explain it, see your ref. 96, at p. 266, and

* R.A. Grange, J.M. Kiefer, "Transformation of Austenite on Continuous Cooling and Its Relation to Transformation at Constant Temperature. *Trans. ASM* 29 (1941) 85 or

* D.R. McFarlane, Continuous cooling (CT) diagrams and critical cooling rates: a direct method of calculation using the concept. *J. Non-cryst. Sol.* 53 (1982) 61

3) What is the difference within the compensation and heat flow DSC, please specify your statement on basis of equations, see p.33, eq.1; e.g.: in view of your ref. 79 and 96, and e.g.:

* J. Šesták, P. Holba. Heat inertia and temperature gradients in the treatment of DTA peaks. *J Thermal Anal Calorim.* 2013; 113:1633- 1643.

* Holba P., Šesták J. Sedmidubský D. Heat transfer and phase transition at DTA experiments. Chapter 5 in J. Šesták, P. Šimon. Editors, *Thermal analysis of Micro-, nano- and non-crystalline materials*, Springer Berlin 2013, pp.99-134. (ISBN 978-90-481-3149-5).

4) What is the factual (physical) meaning of activation energy for processes taking place in solid state, see, e.g.:

* Galwey AK, Brown ME. Application of the Arrhenius equation to solid-state kinetics: can this be justified? *Thermochim. Acta* 2002; 386: 91-98;

* Galwey. A.K. What theoretical and/or chemical significance is to be attached to the magnitude of an activation energy determined for solid-state reactions? *J Therm Anal Calorim* (2006) 86 (267-286)

* Šimon P, Dubaj T, Cibulková Z. Equivalence of the Arrhenius and non-Arrhenian temperature functions in the temperature range of measurements. *J Therm Anal Calorim*, 2015; 120: 231-238;

5) What is the role heat transfer and dissipation during thermoanalytical experiments; Your cit 83 and e.g.:

* Chen R., Kirsh Y., Methods for evaluating parameters from thermally stimulated curves. Chapter 6 in their book: *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, pp. 109-110, Pergamon Press, Oxford, 1981 (ISBN: 9781483285511)

* Boerio-Goates J., Callen J.E., Differential Thermal Methods. Chapter 8 in book: "Determination of Thermodynamic Properties". (Rossiter, B.W., Beatzold, R.C. eds.), pp. 621-718, Wiley, New York 1992. (ISBN: 9780471570875)

* J. Šesták, The quandary aspects of non-isothermal kinetics beyond the ICTAC kinetic committee recommendations. *Thermochim Acta* 2015; 611; 26-35

* P. Holba, J. Šesták: The Role of Heat Transfer and Analysis Ensuing Heat Inertia in Thermal Measurements and Its Impact to Nonisothermal Kinetics. Chapter 15 in book by Šesták J, Hubík P, Mareš JJ, eds. *Thermal Physics and Thermal Analysis*. . 319–344. Berlin: Springer; 2017: pp

6) Kissinger evaluation method, p. 39, eq. 8, is under critique so that I would like to know your attitude to it and how it would possibly touch your evaluation, e.g.:

* P. Holba and J. Šesták Imperfections of Kissinger Evaluation Method and Crystallization Kinetics. ISSN 1087_6596, *Glass Physics and Chemistry*, 2014, Vol. 40, No. 5, pp. 486–495. © Pleiades Publishing, Ltd., 2014.

* J. Šesták, Is the original Kissinger equation obsolete today: not obsolete the entire non-isothermal kinetics? *J Therm Anal Calorim* (2014) 117:3–7

* Farjas J, Roura P. Exact analytical solution for the Kissinger equation: determination of the peak temperature and general properties of thermally activated transformations. *Thermochim. Acta* (2014) 508: 51-58

7) The determination of A and E on two decimal places seems me too overwhelming toward their meaning and the appraisal course, p.82, table 6, could you reason it?

8) I would prefer to have the extend citation service of your 138 dissertation references completed by some yet commendable papers, such as:

* Koga N. Physico-geometric kinetics of solid-state reactions by thermal analysis. *J. Therm. Anal.* 1997; 49:45-56.

* J. F. Xu, F. Liu, D. Zhang, Z. Y. Jian. An analytical model for solidification of undercooled metallic melts. *J Therm Anal Calorim* (2015) 119:273–280

* I. Avramov, J. Sestak. Generalized kinetics of overall phase transition explicit to crystallization *J Therm Anal Calorim* (2014) 118:1715–1720.

* J. Šesták, I. Avramov, Rationale and Myth of Thermoanalytical Kinetic Patterns: How to Model Reaction Mechanisms by the Euclidean and Fractal Geometry and by Logistic Approach, Chapter 14 in book by Šesták J, Hubík P, Mareš JJ, eds. *Thermal Physics and Thermal Analysis*. Berlin: Springer; Berlin 2017, pp. 295-318.

* L. Červinka, P. Holba. CdAs₂-based glasses: relation to the equilibrium crystalline phases *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, October 2016, 57 (5), 201–205

- * P. Holba, J. Šesták. Czechoslovak footprints in the development of methods of thermometry, calorimetry and thermal analysis. *Ceramics – Silikáty* 56 (2) 159-167 (2012)
- * Strnad Z: *Glass–ceramic Materials: liquid separation, nucleation and crystallization*, Elsevier, Amsterdam (1986).
- * Gutzow, J. Schmelzer, „The Vitreous State: thermodynamics, structure, rheology and crystallization“ Springer, Berlin 1995
- * J. Šesták (ed) compendium: ”Vitrification, transformation and crystallization of glasses” special issue of *Thermochim. Acta*, Vol. 280/281 Elsevier, Amsterdam 1996
- * J. Šesták, P.Šimon, (eds), kniha: *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials*. Springer, Berlin 2013, ISBN 978-90-481-3149-5
- * Proks I. *The Whole is Simpler than its Parts: chapters from the history of exact sciences*, Veda (Slovak Academy of Sciences), Bratislava 2012 (in Slovak), ISBN 978-80-334-1158-5

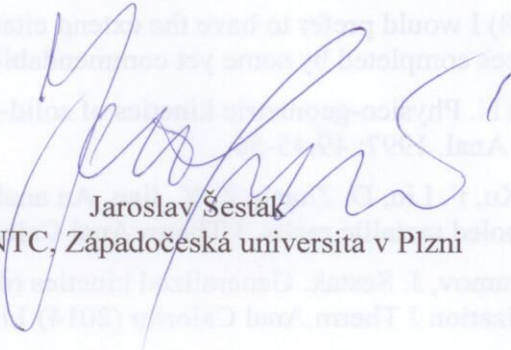
Celkově jsem s prací velmi spokojen, zpracováním a náplní ji hodnotím a zařazuji mezi nadprůměrné dizertační práce odevzdávané v souvisejících oborech fyzikální chemie a cíleného materiálového výzkumu v oblasti fyziky, chemie a technologie kondensovaných soustav.

Dizertace splňuje požadavky kladené na dizertační práce jak MŠMT tak University Pardubice a proto

doporučuji

práci k obhajobě a dizertantku k udělení titulu **PhD**.

S přátelským pozdravem



Jaroslav Šesták
NTC, Západočeská universita v Plzni



**Posudek na dizertační práci Ing. Daniely Brandové
„Crystallization Behavior
of Far-Infrared Chalcogenide Glasses“**

Oponent: Prof. Dr. Ing. David Sedmidubský

Předložená dizertační práce je zaměřena na studium chalcogenidových skel na bázi Ge-Te dopovaných dalšími složkami za účelem zvýšení sklotvornosti respektive modifikace některých užitečných vlastností. Tyto amorfní materiály vynikají především vysokou transmitancí v IČ oblasti a jsou proto využívány v řadě aplikací jako jsou biosenzory či detektory různých chemických látek. Dizertace vznikla vznikla na Katedře fyzikální chemie FCHT Univerzity Pardubice pod vedením prof. Málka jako školitele a Ing. Romana Svobody, Ph.D. jako školitele – specialisty. Práce je pojata jako komplexní materiálová studie několika systémů Ge-Te dopovaných Se, Ga, I a dále systému As-Se-Te s hlavním zaměřením na kinetiku procesů krystalizace nad teplotou skelného přechodu. Vedle tohoto hlavního tématu je pozornost věnována i posouzení sklotvornosti a analýze relaxačních procesů zmíněných materiálů.

Vlastní text zaujímá 99 stran, po nichž následuje část příloh obsahující úctyhodných šestnáct vlastních publikací v mezinárodních časopisech (jeden článek je ve stadiu manuskriptu zaslaného do časopisu), přičemž u šesti šesti publikací je Ing. D. Brandová první autorkou. Ve všech případech se jedná kvalitní časopisy patřící ke špičce v oboru. Text je členěn na teoretický úvod, tři části komentářů k přiloženým pracím a závěr. V úvodní části jsou obecně popsány vlastnosti skel, metody studia krystalizace, kinetická analýza krystalizace a strukturální relaxace a specifické vlastnosti chalcogenidových skel na bázi telluru.

Hned v prvním oddílu je definován vznik skla jako „reverzibilní přechod, kdy podchlazená kapalina přechází do termodynamicky nerovnovážného skelného stavu“ (str. 16), což navozuje dojem, že podchlazená kapalina je ve stavu rovnovážném. Rovněž tvrzení o reverzibilitě přechodu je problematické. Následuje chybný výrok, že klasická krystalizace je spojena s nespojitou změnou Gibbsovy energie (str. 16). Dále autorka uvádí několik nepřesných tvrzení, např. že podchlazená kapalina představuje „rovnovážný stav“, zatímco skelný stav představuje „kinetickou rovnováhu“ či „metastabilní rovnováhu“ (str. 18).

V části 2 jsou v ternárním diagramu na obrázku 6B oproti diagramu na obr. 6A prohozeny složky Ge a Te. Prosím o potvrzení, zda je notace správná. Podobně v ternárním diagramu na obr. 8 je pravděpodobně chybné číslování os (neodpovídá koncentraci I uváděné v textu nad obrázkem ani sumě obsahů složek 100%) a na obr. 9 není vyznačen pseudobinární řez diskutovaný v textu. Na str. 26 je nižší hodnota ΔT přisuzována „kovovému charakteru telluru“ - prosím o bližší vysvětlení.

V úvodu části 3 bych nesouhlasil s tvrzením, že pouze přechody prvního druhu jsou doprovázeny výměnou tepla (str. 32). Na téže straně je tepelná kapacita netradičně nazývána „thermal capacity“ a je nepřesně definován princip DSC (jedná se o měření tepelného toku a nikoliv přímo množství tepla). V rovnici (1) je pak chybně definován tok tepla.



Oproti úvodní teoretické části obsahuje vlastní souhrn a diskuse publikací (oddíl 5) jen málo chyb a nepřesností. Přesto mám několik dotazů, které mohou posloužit jako podklad k diskusi při vlastní obhajobě.

- Jsou známy rovnovážné fázové diagramy studovaných systémů a nebyla by znalost rovnovážného pozadí užitečná pro interpretaci sledovaných procesů?

- V této souvislosti bych ocenil bližší vysvětlení existence dvou krystalizačních píků pozorovaných u většiny křivek DSC. Jedná se vždy o povrchovou vs. objemovou krystalizaci a jsou vznikající krystalické fáze rovnovážné? Není vznik odlišných fází při druhém efektu spojen se změnou celkového složení skelné fáze a posunem do pole primární krystalizace jiné fáze? Dále prosím o podrobnější interpretaci vlivu mechanicky indukovaných poruch. O jaký typ defektů se jedná a jakým způsobem ovlivňují krystalizaci.

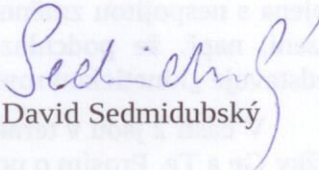
- Není příčinou různých aktivačních energií (a dalších parametrů) vyhodnocených pro různé rychlosti ohřevu limitující faktor přenosu tepla?

- Proč byla použita odlišná kritéria pro posouzení sklotvornosti systému Ge-Se-Te než v případě ostatních systémů (Ge-I-Te, Ge-Ga-Te a As-Se-Te)?

Celkově je práce napsána jasně, přehledně a má dobrou grafickou úpravu. V textu jsem našel jen relativně malý počet překlepů a gramatických chyb. Faktické chyby a nepřesnosti v úvodní části, na něž poukazuji výše, v zásadě nesnižují celkovou kvalitu dizertace. Předloženou dizertační práci hodnotím především jako kvalitní a originální přínos k popisu tvorby skelného stavu a kinetiky krystalizace u těchto aplikačně významných materiálů. Mimo jiné oceňuji využití komplementárních technik DSC a TMA (a řady dalších metod strukturní analýzy) při interpretaci výsledků. O významu této studie svědčí i publikace v renomovaných časopisech, které tvoří základ dizertace.

Z výše uvedených důvodů soudím, že předložená práce Ing. Daniely Brandové „Crystallization Behavior of Far-Infrared Chalcogenide Glasses“ splňuje požadavky na dizertační práce a doporučuji ji proto k obhajobě.

V Praze, 29. 3. 2019


David Sedmidubský

Oponentský posudek

Disertační práce: Crystallization Behavior of Far –Infrared Chalcogenide Glasses.

Autorka: Ing. Daniela Brandová

V předložené disertační práci, ve formě komentovaných publikací, se autorka zabývala přípravou a charakterizací objemových chalcogenidových skel systému Ge-Te dopovaných selenem, gallium a jódem, a dále skly systému $As_2Se_3-As_2Te_3$. V této práci byl studován $Ge_{20}Se_xTe_{80-x}$ ($x = 2; 4; 6; 8 \%$), $Ge_{21}Se_xTe_{79-x}$ ($x = 2; 4; 6; 8 \%$), $(GeTe_4)_x(GaTe_3)_{100-x}$ ($x = 40; 50; 60; 67; 75; 86; 100 \%$), $Ge_{20}I_xTe_{80-x}$ ($x = 2; 5; 8; 12; 15 \%$) a $(As_2Se_3)_{100-x}(As_2Te_3)_x$ ($x = 0; 17; 34; 50; 67; 84; 100\%$).

Krystalizačního chování všech zkoumaných systémů bylo charakterizováno pomocí DSC (a TMA ve vybraných případech). Kinetika krystalizace (a relaxace) byla popsána použitím běžně používaných kinetických modelů v závislosti na experimentálních podmínkách (forma vzorku, velikost částic, rychlost ohřevu) z důvodu možnosti získat podrobné informace o probíhajících procesech v závislosti na dopování systému Ge-Te galliem, selenem, jódem a dále při hledání optimálního poměru As_2Se_3 a As_2Te_3 v systému As-Se-Te.

Za zvláště cenné považuji v této práci pokus o interpretaci krystalizačních (a relaxačních) kinetických dějů a podrobnou systematickou strukturní analýzu, která byla provedena s podporou XRD analýzy, Ramanovy spektroskopie a infračervené mikroskopie, ve snaze získat úplné termo-strukturní informace ve studovaných systémech.

Další cenná část práce a další cíl doktorské práce je návrh řešení složitých a komplexních krystalizačních procesů pomocí dvou přístupů, tj. matematické dekonvoluce a kinetické dekonvoluce.

V neposlední řadě lze v práci vyzdvihnout snahu o využití kombinovaných informací získaných z měření krystalizace provedených prostředky DSC a TMA, vyplývající z kinetických výpočtů krystalizace a výsledků z klasického postup hodnocení stability skla u všech zkoumaných systémů za účelem posouzení vhodnosti studovaných skel na bázi telluru pro potenciální využití v reálných aplikacích, jako je IČ optika, sklo-keramika, keramika. Ke zlepšení předpovědi stability skla byly navrženy nově definované parametry („okno“ zpracovatelnosti a nový parametr zpracovatelnosti), které umožňují snadný, rychlý a přesnější způsob určení a posouzení termomechanických vlastností skelných materiálů. Tyto parametry pak mohou sloužit k účinnému odhadu zpracovatelnosti skelného materiálu.

Práce je velmi dobře a pečlivě sepsaná, jak po faktické tak i formální s tradičním členěním pro formu práce typu „komentované publikace“.

Lze si snad jen postesknout na drobné nepřesnosti např. obrázky 23 (c) a 30 nejsou v textu práce zmíněny, překlep v popisu obr. 23 (b); chybějící indexy u některých chemických vzorců.

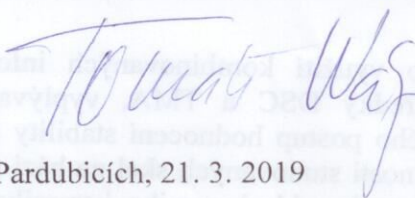
Lze naopak s úctou konstatovat, že autorka v průběhu studia zvládla teoreticky i prakticky řadu experimentálních technik, které vhodně použila k charakterizaci termických nebo strukturních vlastností.

Otázky:

- 1) Pozorovaná komplexita krystalizačního procesu všech zkoumaných systémů je řešena s využitím dvou přístupů, a to matematické a kinetické dekonvoluce krystalizačních DSC dat. Jaké jsou výhody a nevýhody obou metod?
- 2) Termické chování studovaných systémů je v práci korelováno se strukturními informacemi. Jaké strukturní jednotky u jednotlivých systému jsou významné pro pozorované procesy?
- 3) Tepelná stabilita a zpracovatelnost jsou klíčovými faktory pro optické aplikace. Které ze studovaných systémů chalkogenidových skel jsou aplikačně perspektivní a proč?
- 4) Prosím, blíže vysvětlit v textu práce uvedené ...“ body tání (viz obr. 22A) poukazují na existenci eutektika (při asi 357 ° C); přesné eutektické složení se zdá být blízko složení $(\text{GeTe}_4)_{67}(\text{GaTe}_3)_{33}$.

Z předložené práce a z přehledu publikačních aktivit (16 článků v zahraničních oponovaných časopisech) s řadou hodnotných citačních ohlasů, z aktivních účasti na zahraničních i domácích konferencích a z účasti na grantových projektech, vyplývá, že ing. Daniela Brandová, splňuje beze zbytku veškerá předepsána rámcová kritéria pro úspěšnou obhajobu disertační práce.

Disertační práce ing. Daniely Brandové je výborně zpracovaná, splňuje všechna odborná kritéria, a proto ji doporučuji přijmout k obhajobě a udělení titulu PhD.



V Pardubicích, 21. 3. 2019

prof. ing. Tomáš Wágner, DrSc.