

Oponentský posudok dizertačnej práce Ing. Martiny Vlasovej

„*Studium vybraných vlastností a štruktúry
objemových nekystalických materiálov a tenkých filmov*”

Predkladaná dizertačná práca je zameraná na charakterizáciu vlastností chalkogenidových skiel a tenkých filmov. Hlavným cieľom dizertačnej práce bolo pripraviť tri systémy: *Ge-Se-As*, *Ge-Se-In* a *Ge-Se-Te* v oblasti ich sklotvornosti. Zloženie študovaných skiel a filmov doktorandka kontrolovala pomocou EDS analýzy, neprítomnosť kryštalickej fázy zisťovala metódou XRD. Štruktúru objemových skiel a tenkých filmov doktorandka charakterizovala pomocou Ramanovej spektroskopie a rigiditu systémov určila na základe merania teploty skelného prechodu pomocou DSC analýzy. Za účelom zmapovania aplikovateľnosti tenkých vrstiev doktorandka pripravila modelový systém, na ktorom študovala starnutie tenkých filmov pri rôznych experimentálnych podmienkach. Oceňujem neštandardný spôsob diskusie experimentálnych výsledkov dizertačnej práce pomocou už publikovaných výstupov v karentovaných časopisoch s vysokým citačným indexom, konkrétne: „*Materials Chemistry and Physics*“ a „*Journal of Non-Crystalline Solids*“.

Práca v rozsahu 105 strán (69 strán dizertačnej práce + 4 karentované publikácie v rozsahu 36 strán) je členená do 7 kapitol.

„*Teoretická časť*“ je napísaná jasne a prehľadne a korešponduje so súčasným stavom poznania, o čom najlepšie svedčí aj adekvátny počet odkazov na odbornú literatúru.

V druhej kapitole „*Experimentálna časť*“ oceňujem a vyzdvihujem podrobné a precízne spracované informácie o experimentálnych metódach, ktoré boli potrebné na naplnenie stanovených cieľov doktorandskej práce.

Kapitola „*Vybrané výsledky a diskusia*“ je koncipovaná tak, že poskytuje ucelený obraz o vytýčených i dosiahnutých cieľoch doktorandského štúdia Martiny Vlasovej. Je škoda, že doktorandka v tejto kapitole nevyzdvihla i ďalšie pozitívne aspekty svojich výsledkov – čitateľ (oponent) dizertačnej práce sa k nim samozrejme dopracuje v prílohe obsahujúcej publikácie doktorandky.

K práci mám tieto pripomienky / otázky a budem veľmi rada, ak mi ich doktorandka zodpovie:

1) Prečo ste v prípade tenkých filmov v systéme $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{(70-x)}\text{In}_x$ aplikovali postup zahŕňajúci použitie dvoch lodičiek?

2) Vo svete vyspelých technológií sa veľmi často diskutuje o aplikácii amorfných chalkogénov.

Prosím, mohli by ste nám viac priblížiť využitie objemových vzoriek a tenkých filmov.

3) Jedným z cieľov dizertačnej práce bolo štúdium starnutia tenkých filmov – Váš modelový systém bol zložený z Ge, Sb a S, aj jedna z Vašich prác sa zaoberá štúdiom uchovávania tenkých filmov.


Aké podmienky by ste odporučili na dlhodobé uchovávanie tenkých filmov?

4) Jednou z foriem amorfných materiálov sú aj optické vlákna.

Je možné aj Vami študované systémy pripraviť vo forme optických vlákien?

Konštatujem, že ciele doktorandskej práce boli splnené – autorka predložila 4 články opublikované v rokoch 2017 - 2020 v karentovaných vedeckých časopisoch – preukázala tak schopnosť samostatne plniť zadané úlohy v nadštandardnom rozsahu a preto odporúčam prijať predloženú prácu k dizertačnej skúške a po úspešnom obhájení udeliť Martine Vlasovej titul PhD.

v Trenčíne 16.02.2023


Doc. Ing. Mária Chromčíková, PhD.

Oponentský posudek disertační práce

Studentka: Ing. Martina Vlasová

Školitelka: doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

Téma: STUDIUM VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ A STRUKTURY OBJEMOVÝCH NEKRYSALICKÝCH MATERIÁLŮ A TENKÝCH FILMŮ

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

Předložená disertační práce se zabývá charakterizací vlastností chalkogenidových skel a tenkých vrstev, které jsou obecně studovány pro využití především v oblasti optiky, elektroniky a mikroelektroniky. Z připravených objemových skel systémů $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{In}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ byly metodou termického napařování připraveny tenké filmy, které byly charakterizovány a studovány. K charakterizaci získaných objemových vzorků i tenkých filmů byla použita řada dostupných metod: rentgenové difrakční analýzy pro studium (ne)přítomnosti krystalické fáze; složení objemových vzorků skel a tenkých filmů bylo studováno pomocí energiově disperzní analýzy; struktura připravených objemových skel a tenkých filmů byla analyzována Ramanovou spektroskopií; byla určena teplota skelné transformace, která souvisí s rigiditou systému a byly studovány optické vlastnosti tenkých filmů. Rovněž bylo studováno stárnutí tenkých filmů za různých experimentálních podmínek. Jako modelový tenký film byl připraven a studován tenký film o složení $(\text{GeS}_2)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.2}$. Toto složení bylo vybráno s ohledem na jeho snadnou přípravu a aplikovatelnost. Důvodem tohoto studia byl fakt, že stárnutí tenkých filmů rozhodujícím způsobem ovlivňuje jejich aplikovatelnost. Zjištěná experimentální data jsou diskutována pomocí publikovaných výsledků.

Práce je psána zčásti klasicky, obsahuje oddíly jako Teoretická část a Experimentální část, zčásti jako komentovaná práce publikovaných výsledků. Je psána čistě, přehledně, s drobnými překlepy či nedostatky.

Hlavními cíli disertační práce bylo připravit a následně charakterizovat vhodnými, dostupnými technikami chalkogenidová skla tří systémů: $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{In}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ v dostupném koncentračním rozmezí dané oblasti tvorby skla objemových vzorků a tenkých filmů, následně z objemových vzorků připravit odpovídající tenké filmy metodou tepelného odpařování. Všechny tyto vzorky pak charakterizovat. Jak je patrné z předložené práce, doložených výsledků i publikovaných článků, cíle práce byly splněny.

I když jde o komentovaný tvar prací, zcela postrádám nějaký souhrnný Závěr na konci práce, kde by byly nějak uceleny výsledky studentčina bádání, stručné, ale přehledné zhodnocení výhod a nevýhod připravených a testovaných vzorků pro zamýšlené aplikace, apod.

Překlepy nebo připomínky:

K práci mám následující připomínky k drobným překlepům a nedostatkům v textu:

Celá práce je psána česky, ale v celém textu se nmísto desetinných čárek vyskytují esprávně desetinné tečky.

I uváděné složení vzorků, tedy zejména modelového systému $(\text{GeS}_2)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.2}$ by asi mělo být psáno „česky“, tedy s desetinnými čárkami: $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$.

Taktéž i dále v textu je užíváno desetinných teček, místo čárek, jak by mělo být v českém textu správně: např.: str. 21: „*tenký film* vysoce čistý materiál (amorfni, krystalický) o tloušťce mezi

0.1 nm–100 μm deponovaný (napařený, naprášený atd.) na substrát (sklo, kov, křemík, plast)...“, mělo by být 0,1 nm–100 μm .

Taktěž např. str. 52: „...Bylo zjištěno, že absorpce ve spektrální oblasti 2.0–6.5 eV..“

A další.. v celém textu a zejména pak ve všech uváděných výsledcích.

Symbole veličin by měly být psány kurzívou a není to všude splněno, např. (E_g), str. 9; naopak na str. 12 je to psáno již správně...

Na str. 27 je dokonce různý zápis použit v 1 odstavci: „... Fermiho meze E_f blízko středu... šířka optického zakázaného pásu E_g^{opt} ...

Rozhodně by měl být zápis symbolů veličin v celém textu jednotný.

To stejné se týká i zápisu v Seznamu zkratk a symbolů na str. 63-64.

Taktěž vztahy a jejich komentáře jsou psány nejednotně, viz např. str. 28, vztah (1), str. 29, vztah (6), str. 30, vztah (7) jsou psány s veličinami bez kurzívy, ostatní vztahy s veličinami s kurzívou, to samé se týká popisu vztahů v textu pod vztahy, některé veličiny jsou kurzívou (k , T , ...), jiné nikoli (d)..

Str. 12: „... obsahující jeden nebo více prvků z VI. a skupiny...“, neměla by být mezera mezi VI.a nebo psáno s velkým A (VI.A) ... takto to vypadá jako spojka mezi VI. a skupiny..

Zejména, je-li o 3 řádky níže úplně jiný zápis: „... prvky IV-A a V-A... „

Rozhodně by mělo být v celém textu jednotné.

Str. 12: „... přítomných atomů patří chalcogenidová skla... „, má být patří

Jednotky by se měly psát s jiným znaménkem než znaménkem pro desetinnou tečku, tedy ne $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$, ale $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ (např. str. 20).

Str. 49, zkratka či označení UV-VIS-NIR by se správně mělo psát UV-**Vis**-NIR.

Str. 54: „... (teoretická hodnota $\Delta d/d_0 = -1.2\%$)...., má být správně: „... (teoretická hodnota $\Delta d/d_0 = -1,2\%$)... a opět desetinné čárky místo teček všude...

V Literatuře se též vyskytují nestejně zápisy, např. iniciály křestních jmen, někde bez mezer (např. B.T.), jinde s mezerami (např. N. F.);

Někde město a rok bez čárky (Praha 1978), jinde s čárkou (Pardubice, 1992);

Někde je uveden rozsah stran (např. str.6-16), jinde jen první strana (str. 153) a to i když se jedná o citace ze stejného časopisu (J. Non-cryst. Solids);

Ke studentce mám následující dotazy:

1) V metodách přípravy chalcogenidových skel píšete: „Základním předpokladem každé metody přípravy amorfních materiálů je dostatečně vysoká rychlost chlazení, aby se zabránilo krystalizaci. Krystaly jsou termodynamicky stabilnější, a proto pokud to podmínky umožní, vznikají na úkor amorfni fáze ..“ Proč vlastně chcete připravit čistě amorfni materiál? Proč je krystalizovaná forma nežádoucí?

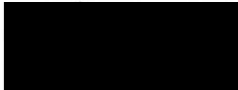
2) Studentka se ve své práci věnuje přípravě a následné charakterizaci vzorků mnoha dostupnými metodami. Nikde však neuvádí, které činnosti prováděla ona a které někdo jiný. Které části práce studentka prováděla opravdu sama?

3) Kolikrát byl každý ze studovaných vzorků připraven? A kolik stojí např. ampule pro přípravu 1 vzorku?

I přes drobné připomínky uváděné výše, které však nijak nesnižují kvalitu předložené práce, je zřejmé, že předložená disertační práce přináší nové poznatky a mnoho nových, zajímavých a cenných výsledků v oblasti studia chalkogenidových skel a tenkých vrstev, které jsou obecně studovány pro využití především v oblasti optiky, elektroniky a mikroelektroniky. O tom svědčí i přiložené publikace, ve kterých je studentka uvedena jako spoluautorka.

Proto **doporučuji** předloženou práci k obhajobě.

V Ústí nad Labem, 31.1.2023


prof. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D.

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor: Ing. Martina Vlasová

Název práce: Studium vybraných vlastností a struktury objemových nekrytalických materiálů a tenkých filmů

Obor: Povrchové inženýrství

Školitelka: doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

Oponent: prof. Ing. V. Švorčík, DrSc., VŠCHT Praha

Předložená disertační práce Ing. Vlasové je zaměřena na charakterizaci vlastností chalkogenidových skel a tenkých vrstev, které jsou studovány pro využití v oblasti optiky, elektroniky a mikroelektroniky. Z připravených objemových skel byly napařovány připraveny tenké filmy, které byly následně charakterizovány a studovány. K charakterizaci získaných vzorků byla použita řada analytických metod. Důležitými parametry byly optické vlastnosti tenkých filmů. Dále bylo studováno stárnutí tenkých filmů za různých experimentálních podmínek.

Forma předložené práce: práce je kombinací „klasické“ a komentované formy doktorské práce.

Cílem práce bylo připravit chalkogenidová skla tří systémů: $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{In}_x$ a $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ v koncentračním rozmezí dané oblasti tvorby skla objemových vzorků a tenkých filmů. Z objemových vzorků byly připraveny tenké filmy metodou tepelného odpařování. Objemové vzorky i tenké filmy byly charakterizovány vybranými metodami.

V teoretická část disertační práce autorka shrnuje základní poznatky o chalkogenidových sklech. Chalkogenidy ve formě objemových vzorků se nejčastěji připravují rychlým ochlazením taveniny - zakalením. Amorfní struktura skel je popsána různými modely. Dále popisuje sklotvornost chalkogenidových skel, objemových vzorků a tenkých filmů. Zabývá se zejména skly systému Ge-Se-As, Ge-Se-In, Ge-Se-Te. Popisuje metody přípravy a aplikacemi chalkogenidových skel a metody přípravy tenkých filmů. Dále popisuje metody studia základních vlastností objemových vzorků a tenkých filmů.

V experimentální části práce byla popsána podrobně a přehledně příprava studovaných materiálů a charakterizace připravených objemových vzorků a tenkých filmů dostupnými analytickými a diagnostickými metodami.

V kapitole vybrané výsledky a diskuse doktorandka „komentovanou“ formou diskutuje 4 práce publikované v impaktovaných časopisech, ve kterých je spoluautorkou.

(i) V práci v časopise *Journal of Non-Crystalline Solids* se zabývá elektronovými stavy a optickými vlastnostmi tenkých filmů systému $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$ pomocí elipsometrie. Bylo zjištěno, že absorpce ve spektrální oblasti 2.0–6.5 eV souvisí s vazebnými a protivazebnými p orbitaly germania, selenu a arsenu.

(ii) V další práci studuje teplotní závislost optických vlastností tenkých filmů systému Ge-Se-In (časopis *Journal of Non-Crystalline Solids*). V tomto případě byly studovány tenké filmy připravené napařením ze dvou lodiček zároveň, tzv. ko-evaporací, což vedlo k lepší homogenitě připravených materiálů než při použití objemového vzorku skla odpovídajícího složení při napařování z jedné lodičky.

(iii) Byly studovány i vlastnosti a struktura skel a tenkých filmů skel systému Ge-Se-Te (časopis *Journal of Non-Crystalline Solids*). Vyšší přídavky telluru vedly k částečnému nebo dokonce úplnému zakrystalování vzorků detekovanému pomocí DSC a rentgenové difrakční analýzy. Při

studiu optických vlastností tenkých filmů bylo zjištěno, že index lomu rostl s rostoucím obsahem telluru, jak pro objemové vzorky, tak pro tenké filmy.

(iv) Práce s názvem „Stárnutí tenkého filmu $\text{Ge}_{24.9}\text{Sb}_{11.6}\text{S}_{63.5}$ při různých podmínkách“ (časopis *Materials Chemistry and Physics*) se zabývá podmínkami dlouhodobého uchovávání filmů na základě stanovením kinetiky stárnutí po dobu jednoho roku. Práce se snaží o zobecnění podmínek. Jedním z důležitých závěrů této práce je, že podmínky uchovávání tenkých filmů jsou limitujícím faktorem pro jejich aplikací.

Podle mého názoru se jedná o zdařilou a práci s velkým množstvím získaných a diskutovaných výsledků, kde disertantka dokázala zvládnout spektrum fyzikálně chemických i analytických metod včetně vyhodnocení výsledků těchto měření.

Doložená publikační aktivita studenta je dostatečná. Nejzajímavější výsledky byly publikovány v impaktovaných časopisech. Podle Web of Science je disertantka spoluautorkou 4 impaktovaných prací.

Disertantka prokázala následující schopnosti:

- ✓ věnovat se aktuálnímu výzkumnému tématu a připravit velké množství vzorků,
- ✓ 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 má „částečně“ tradiční členění, „Teoretickou část“ bych ale nazval např. „Přehled o současném stavu problematiky“, pokud nemá Univerzita „doporučenou struktura práce“,
- ✓ publikace [58] má odlišnou formu citace v kapitole „literatura“ oproti jiným pracem,
- ✓ domnívám se, že pro čtenáře by bylo zajímavé, když by doktorandka velmi krátce závěru shnula získané výsledky a naznačila i některé praktické možnosti jejich využití.

Dotazy k disertační práci

- ✓ napařování vs. napařování vrstev, kterou metodu a proč by jste zvolila, když by bylo cílem připravit přesné a homogenně tlusté struktury na povrchu podložky „přes masku“,
- ✓ který film můžeme nazvat „tenkým“ (píšete o tom na st. 25),
- ✓ jak byla měřena povrchová drsnost substrátů pro depozici vrstev (rozdílné R_a mikroskopického skla a Si desky),
- ✓ „UV-VIS-NIR spektrometru Cary 5E (Varian. Kanada) v oblasti 400-2500 nm“ (str. 49), proč jste neměřila i v UV, tam skla neabsorbují?

Závěr

Na závěr svého posudku konstatuji, že i přes uvedené připomínky doktorská práce Ing. Martiny Vlasové 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 3.2.2023