

Posudek disertační práce s názvem "Tenké vrstvy chalkogenidů se specifickými vlastnostmi" od Ing. Jiřího Jemelky

Předkládaná disertační práce (DP) Ing. Jemelky se zabývá přípravou tenkých vrstev amorfních chalkogenidů metodou „*spin-coating*“. Cílem disertační práce je prozkoumat možnosti přípravy a vlivu směsných roztoků o různých složení na optické vlastnosti, morfologii, topografii a atomární strukturu připravených vrstev chalkogenidů binárního a ternárního složení.

Teoretická část práce (kapitoly 2.1–2.8) slouží jako ucelený, avšak základní úvod do problematiky chalkogenidových skel a tenkých vrstev. Poskytuje přehled definic, vlastností, metod přípravy a depozice. Text je psán srozumitelně a systematicky a je tak dobrou studijní oporou pro zájemce, kteří se s danou oblastí teprve seznámují. Je zřejmé, že autor vynaložil úsilí na shromáždění a utřídění značného množství základních informací.

Nicméně, teoretické části předkládané DP chybí kritický literární přehled, který by měl být jedním z klíčových částí teoretické části DP. Text se drží na úrovni základních učebnicových definic a popisů. Disertační práce by měla jít nad rámec základních a jednoduchých faktů a analyzovat komplexnější souvislosti a dávat jim nové myšlenky a významy, tj. ukázat jak věci na sobě závisí, jak se vzájemně ovlivňují, a propracovat se tak k cílům DP. Autor popisuje existující poznatky, ale neprovádí jejich srovnání, hlubší analýzu, neporovnává různé přístupy a neidentifikuje např. "chybějící místa" ve výzkumu. Některé formulace jsou příliš obecné a postrádají vědeckou preciznost a hloubku. Např. v popisu mechanických a optických vlastností jsou jevy jako pružnost, tvrdost, nebo lom světla, vysvětleny na úrovni neodpovídající nárokům na DP. Autor správně popisuje principy jednotlivých technik příprav tenkých vrstev (napařování, CVD...), ale popis by měl být hlubší a zasadit text do kontextu cílů DP. Kapitoly 2.8.1–2.8.3 představují stěžejní části celé DP. Zde bych očekával hlubší popis mechanismů, kritické zhodnocení dosavadního výzkumu, vlivu různých podmínek na výsledné vlastnosti tenkých vrstev, popis nejnovějších trendů a problémů apod. Je zde možnost detailněji rozebrat předchozí práce, na které DP navazuje.

K teoretické části mám následující komentáře a dotazy.

1. Str. 11. – chalkogenidová skla se obecně u CD nepoužívala, pouze u prepisovatelného typu CD-RW.
2. Str. 12. – Autor uvádí, že krystalické látky mají přesně definované vlastnosti jako složení, pevnost a tvrdost, což v kontextu implikuje, že skla takové definované vlastnosti nemají. Tato pasáž DP je nejasná.
3. Str. 12. – „...amorfni nemají částice...“ – není zřejmé co autor myslí pojmem „částice“.

4. Autor uvádí, že T_g se standardně měří pro hodnoty ohřevu/chlazení 10 K min^{-1} . Jaký vliv by mělo použití rychlejšího nebo pomalejšího ohřevu na stanovení T_g ? Jaký vliv na určení T_g má použití i) pomalejšího nebo ii) rychlejšího ohřevu oproti rychlosti chlazení z taveniny?
5. Str. 13. – autor uvádí, že praktické rychlosti chlazení jsou 10^6 K s^{-1} . To je obecně pravda pro přípravu pásek skel, např. kovových skel jak uvádí autor, pomocí lití taveniny na chlazený měděný kotouč. Nicméně je třeba zmínit, že laserové metody umožňují dosáhnout až o cca 4 řády vyšších rychlostí chlazení a používají se pro přípravu vzorků malých objemů.
6. Obr. 5 – i když to vyplývá z podstaty kalorimetrických křivek je zvykem, že se v obrázku naznačuje exo- nebo endotermní směr. Diskutabilní je definice T_m v daném obrázku.
7. Kapitola 2.4.2 – myslím, že zde by se lépe hodilo definovat modul pružnosti ve smyku a Poissonovo číslo, neboť ty principiálně souvisí s elastickou deformací. Youngův modul není v textu přesně definován. Autor uvádí, že pro skla se nejčastěji modul měří pomocí ultrazvukové spektroskopie. Předpokládám z textu, že autor tím míní primárně chalkogenidová skla. Je třeba vysvětlit, proč se u chalkogenidových skel nevyužívají běžná mechanická měření tak jako např. u zmiňovaných kovových skel.
8. Formát jednotek není sjednocen – někdy se uvádí jako „ K s^{-1} “, jindy jako „ K/min “.
9. Zápis veličin není jednotný – někdy jsou psány jako I_T a jindy jako I_r .
10. Teplota tání má v textu dva symboly T_m a T_i . V DP by měl být použit jednotný zápis.
11. Obr. 7 – chybí název x-ové osy.
12. V textu se objevuje nesprávný termín „oxidická skla“ – správný termín je „oxidová skla“.

Zpětná vazba na experimentální část DP

Experimentální část, zahrnující kapitolu 3 (Experimentální část) a kapitolu 4 (Výsledky a diskuse), představuje jádro DP. Tematicky se výsledky skládají ze tří částí: i) příprava ternárních skel pomocí binárních prekurzorů; ii) příprava skel As-S-Se přidavkem Se do As-S, a iii) modifikace As-Se přidavkem S a Se. Autor přistoupil k řešení problému se systematičností a prokázal odpovídající metodologické a praktické dovednosti v řadě experimentálních technik (spin-coating, měření optických vlastností, SEM, AFM a Ramanovy spektroskopie). Návaznost jednotlivých experimentů, od syntézy výchozích skel přes jejich modifikaci v roztoku až po komplexní charakterizaci finálních tenkých vrstev, je logicky provázána. I přes pečlivost provedených experimentů však shledávám prostor pro zlepšení, a to především v hloubce diskuse a interpretaci naměřených dat – diskuze výsledků je často pouze deskriptivní.

K experimentální části mám následující komentáře a dotazy.

1. Str. 44 – správné psané jednotky u rozměru substrátu $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$.
2. Str. 44 – není uveden původ použitých prvků.
3. Str. 45 – není uveden původ ani čistota použitých chemikálií.
4. Na straně 65 se nahodile objevuje dříve nedefinovaná zkratka „TV“ – předpokládám, že se jedná o „tenkou vrstvu“.

5. U Ramanových spekter – obrázek 26 – není identifikován pík mezi $224\text{--}237\text{ cm}^{-1}$ u $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$. Jaký je pro to důvod? Tento pás se významně překrývá s nejintenzivnějším pásem krystalického Se (Obr. 35).
6. Souhlasím s autorem, že identifikace Ramanových pásů v roztocích skel je velice složitá věc a i odborná literatura se v tomto rozchází, nebo jsou zde často špatné interpretace, které bez podpůrných simulací konkrétních strukturních uspořádání nedávají smysl. Rozhodně pro interpretace pásů v roztocích nelze použít ekvivalentní vibrace v pevných vzorcích, které mohou být velice zavádějící. Jako návodné by mohly sloužit následující práce, které jsem u DP nenašel v seznamu použité literatury. Jedná se o:
 - *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 543;
 - *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 480;
 - *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 350;
 - *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1859 (tato citace je v DP uvedena jako: Daly, F.P.; Brown, C.W. Raman spectroscopy of sulfur, sulfur-selenium, and sulfur-arsenic mixtures. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 1859–1861. – tato citace je v DP uvedena špatným názvem článku, není tak jasné zda odkaz se řídí názvem, nebo zařazením do vydání časopisu);
 - *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2085.
7. Zajímalo by mě, jak vypadají fitované křivky transmitance např. u obr. 29, vzorku $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. tento vzorek je cca pouze 160 nm tlustý a použitá metoda (sekce 3.7 DP) tak již nemusí být spolehlivá, či může poskytovat výsledky s velkou odchylkou. Může se autor k tomuto vyjádřit?
8. Nejvyšší teplota temperace $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vysoko nad T_g) vede u některých vrstev k jejich degradaci, zatímco u některých ne. Mohl by autor popsat důvody tohoto chování?
9. Dle Ramanova spektra amorfního Se (Obr. 35 – červená křivka) lze soudit, že „amorfní“ Se by případně mohl obsahovat část krystalické fáze, kterou by mohlo být jednoduché detekovat pomocí XRD.

Závěrem konstatuji, že i přes výše uvedené nedostatky, zvláště slabou teoretickou část DP, **doporučuji práci k obhajobě.**

doc. Ing. Jiří Oravá, Ph.D.

Vedoucí katedry environmentální chemie a technologie

Fakulta životního prostředí

Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem

Pasteurova 3632/15

Ústí nad Labem 400 96