

# OPONENTSKÝ POSUDOK DIZERTAČNEJ PRÁCE

Ing. Zuzany Olmrovej Zmrhalovej:

„Crystallization processes in undercooled glass-forming liquids.“

---

Predloženú dizertačnú prácu na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD. vypracovala Ing. Zuzana Olmrová Zmrhalová na Katedre fyzikálnej chémie Fakulty chemicko-technologickej Univerzity Pardubice pod vedením školiteľa Prof. Ing. Jiřího Mála, DrSc.

Dizertačná práca predložená v anglickom jazyku pozostáva zo 67-stranovej teoretickej úvodnej časti, separátov piatich časopiseckých publikácií, rukopisu jednej publikácie pripravenej na odoslanie do tlače a dvoch dodatkov, z ktorých prvý sumarizuje porovnanie DSC a TMA štúdia kryštalizácie skiel  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  a druhý prezentuje technickú špecifikáciu prístroja TMA CX03RA-T.

Hlavný cieľ práce, ktorým je skúmanie kinetiky kryštalizácie chalkogenidových skiel, je explicitne formulovaný v abstrakte práce s dôrazom na originálny vlastný vedecký prínos doktorandky spočívajúci vo vývoji metódy na výpočet aktivačnej energie z termomechanického monitorovania priebehu kryštalizácie pri ohreve vzorky skla sériou konštantných rýchlostí. Do kontextu súčasného stavu problematiky je tento cieľ logicky začlenený v úvodnej teoretickej časti, kde je logicky zdôvodnená aj potreba riešenia tejto problematiky.

Možno jednoznačne konštatovať, že zvolené ciele práce sú aktuálne a riešené úlohy plne zodpovedajú súčasnému stavu poznania v študovanej oblasti. Okrem prínosu pre základný výskum, ktorý práca reprezentuje v oblasti skúmania vzťahov zloženie - štruktúra - vlastnosti, oceňujem aj jej previazanosť s potenciálnym využitím výsledkov v pri výrobe materiálov pre optoelektroniku a mikroelektroniku. Práca sa organicky začlenila do vedeckého profilu renomovaného školiaceho pracoviska. Tu treba zdôrazniť, že ciele práce a zvolené metódy riešenia sú priamočiarym pokračovaním dlhodobejšej a systematickej vedecko-výskumnej aktivity vyvíjanej školiteľom práce v predmetnej oblasti. Významnou črtou predloženej práce je aj podstatný príspevok medzinárodnej spolupráce.

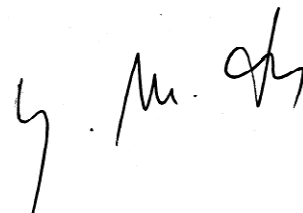
Úvodná časť práce pozostáva z troch kapitol. Z nich prvá sumarizuje súčasný stav poznania v oblasti chalkogenidových skiel. V druhej kapitole sa opisujú základné poznatky o teplotnej závislosti viskozity a prezentujú sa základné

experimentálne metódy jej merania. V tretej časti sa detailne rozoberá problematika nukleácie a rastu kryštálov vrátane experimentálnych postupov ich skúmania a vyhodnocovania experimentálnych dát v kontexte rôznych kinetických modelov. Úvodná časť práce je kvalitne spracovaná, text je jasný a zrozumiteľný a neobsahuje formálne ani vecné chyby.

V štvrtej kapitole sú prehľadne zosumarizované výsledky pripojených šiestich časopiseckých publikácií. Vo všetkých prípadoch ide o špičkové svetové impaktované časopisy (2 x Journal of Non-Crystalline Solids, 2 x Thermochemica Acta, Physica Status Solidi a Journal of Thermal Analysis and Calorimetry). Tu treba v prvom rade zdôrazniť, že vedecký prínos práce je nespochybniteľne doložený kvalitou uvedených časopisov. Vlastný prínos doktorandky vyplýva z jej začlenenia do zväčša 3-4 členných autorských kolektívov publikovaných prác (4 x druhá autorka, 2 x prvá autorka).

K práci nemám žiadne pripomienky zásadnejšieho charakteru a v diskusii by som autorku rád požiadal o jej názor na možnosti tvorby rastovo nukleačných kinetických modelov nekongruentnej kryštalizácie, vrátane prípadov, keď zo skla postupne kryštalizujú dve rôzne kryštalické fázy.

Záverom konštatujem, že Ing. Zuzana Olmrová Zmrhalová 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 11.4.2011

Prof. Ing. Marek Liška, DrSc.

Prof. **Jaroslav Šesták**, MEng., PhD., DrSc, Drh.  
Senior Scientist, the Czech Academy of Sciences in Prague  
Program Auspice, West Bohemian University, Institute of Interdisciplinary  
Studies  
Visiting professor, New York State University, Business School in Prague



♥ V stráni 3, CZ-15000 Praha 5, tel (+420) (2) 57214234,  
Institute of Physics, Cukrovarnická 10, CZ-16253 Praha 6,  
Email: sestak@fzu.cz, +420 2 fax 33343184 tel 20318559♣

**Universita Pardubice**

**Fakulta chemicko-technologická**

*Prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc, děkan*

**Nám. Legií 565**

**53210 PARDUBICE**

*V Praze dne 7. dubna 2011*

**Věc:** Oponentský posudek dizertační práce Ing. Z. Olmrové-Zmrhalové

**“Crystallization processes in undercooled glassforming liquids“**

Práce obsahuje 137 stran a 89 citací, je napsána anglicky, velmi přehledně a ukazuje autorčin dobrý nadhled nad problematikou struktury, vlastností a krystalizačních schopností chalkogenidových skel systému Ge-Sb-S včetně teoretické kinetické analýzy. Tato sféra zájmu v posledních letech nabylo značného objemu jak v oblasti teoretické tak i experimentální, což ukazuje vynikající přínos Univerzity Pardubice na tomto mezinárodním poli. V práci zejména oceňuji nové prvky kinetických vyhodnocování termomechanických měření a srovnání s přímým optickým pozorováním.

Dizertace je hezky upravená, je napsána velice racionálně a dobře se čte. V práci postrádám cílenou diskuzi, kterou lze sice vysledovat v analýze jednotlivých článků, nicméně by potřebovala být oddělena od výsledků a vysvětlování singulárních publikací, která by tak vymezila vlastní názor autorky na optimalizaci postupů, včetně odhadů perspektivy dalšího vývoje vyhodnocovacích metod. Nicméně zmíněný popis a analýza jednotlivých pojednání jsou vynikajícím přínosem, zejména v rámci systematické prezentace dizertantky.

K práci mám následující připomínky a dotazy:

Str. 13, jak amorfni tak skelný stav je charakterizovatelný procesem přípravy - u skelného stavu bych raději řekl, že je úměrný způsobu chlazení.

- Str. 15, jak je to s úrovní uspořádaností u rychle a pomalu chladnoucích tavenin, nezávisí také na předuspořádanosti taveniny (temperování, atd)

- Str. 30, jak lze vysvětlit minimum křivky v obr. 2-3 ?

- Co je Kazmanova teplota, v textu není zmiňovaná ?

- Dal by se pro popis sklotvornosti pomocí TMA dat použít i Hrubého koeficient sklotvornosti ? (Czech J. Phys. B22 (1972) 187)

- Získávání přímopozorovatelných dat nukleace a růstu je velice obtížná a náročná záležitost - jak jste časově zajišťovali postupný nárůst počtu nukleí ? (např. J. Šesták, Z. Strnad "Simulation of DTA crystallization peak on basis of nucleation-growth curves determined by optical microscopy" in J. Gotz (ed), J. Proc. XI Inter. Congress on Glass, DT CVTS, Prague 1977, Vol. II, P. 249)

- V citacích postrádám odkaz na vynikající kapitulu Fokina et al "On the application of DTA/DSC methods for the study of glass crystallization kinetics" v knize viz ref. 36

- Kromě schematického obr. A-9 (str. 137) jsem nenašel bližší popis experimentálního uspořádání, zejména držáku vzorku a jeho velikosti, takže nelze zjistit, jak je zaručeno měření teploty a definovaný převod tepla během experimentálního uspořádání (i když v člancích je tento problém řešen: velikost vzorku-tepelná inerce-rychlost ohřevu).

- Porovnání dat TMA a DTA poukazuje na zpožděnou reakci tepelné odezvy DTA, nicméně i v TMA je nárůst tepelné kapacity vzorku obdobný (stejný problém druhých derivací), takže v čem tkví tak brzká odezva nukleace při TMA ?

- Názor, že vzdálenost paralelních povrchů TMA vzorků může ovlivnit krystalizační proces je inspirující, v čem ?

Celkově jsem s prací nadmíru spokojen, zpracováním a náplní hodnotím a zařazuji práci jako vynikající v průměru dizertačních prací odevzdávaných v souvisejících oborech materiálového výzkumu

Dizertace splňuje požadavky kladené na doktorské dizertační práce jak MŠMT, tak University Pardubice a proto **doporučuji** práci k obhajobě a dizertantce udělení titulu PhD.

S přátelským pozdravem

Jaroslav Šesták

Fyzikální ústav AV ČR, Sekce fyziky pevných látek

## Posudek disertační práce: Zuzana Olmrová Zmrhalová „Crystallization processes in undercooled glass-forming liquids“

Disertační práce je věnována nepochybně aktuální problematice – studiu procesu krystalizace sklotvorných tavenin. Úvodem konstatuji, že zvolená forma zpracování disertační práce je sympatická a u autorky, která má již řadu publikací je dobře akceptovatelná. I pro čtenáře je tato forma příjemná, protože se neprodírá k výsledkům „houštinou“ často redundantních informací.

Z mého pohledu lze rozdělit práci na tři základní části. V první části, str. 9-43, autorka věcně shrnula základní představy o skelném stavu a o problematice viskozity a krystalizace sklotvorných tavenin ze kterých také vycházela při hodnocení a interpretaci řady svých výsledků, viz. práce I-VI „List of Papers“. Ve druhé části, str. 45-67, autorka stručně komentuje a shrnuje výsledky prací I a II jako dobrý úvod i důvod pro následující diskuzi výsledků studia procesu krystalizace velmi netradičním způsobem – termomechanickou analýzou (TMA). Není třeba asi zdůrazňovat význam tohoto počínání pokud vezmeme v úvahu problematiku kompozitních materiálů včetně například sklokeramiky. Právě v pracích III-VI spatřuji významný a nový přínos disertace k problematice studia krystalizace sklotvorných tavenin. Ve třetí části práce autorka přikládá kopie publikovaných prací, nebo prací v tisku či práce připravované k odeslání, patrně dodatek.

Angličtina není mým mateřským jazykem, ale podle mého názoru je práce napsána jasně, věcně a velmi dobře ilustruje odvedenou práci. Výsledky práce skupiny a školitele v oblasti fenomenologického popisu krystalizace jistě patří ke špičce alespoň v Evropě a tato práce tomu také odpovídá. K provedeným experimentům, jejich vyhodnocení a interpretaci nemám připomínek. Myslím, že v dané fázi studia této nové problematiky jsou bez výhrad akceptovatelné.

K vlastní práci mám několik poznámek/otázek.

1. Paper I, p. 71. Je možné, že kyslík pasivuje některá aktivní místa na povrchu a tím může dojít k redukci rychlosti krystalizace? Byly v tomto směru dělány nějaké experimenty ?
2. Str. 56 disertace. Předpokládám, že Al folie má význam zejména ochrany křemenných částí TMA před korozí stykem s viskózní taveninou vzorku. Pokud ano, proč padla volba právě na Al, cena, snadná manipulace ? Jak to je se smáčivostí Al?

3. Na obr. 4-3 vpravo dole asi má být ( $T_f; h_f$ ).

4. Pokud rozumím dobře obr. A-1, zhruba někde kolem  $0.4 < x \leq 0.7$  v systému  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ , za podmínek užitých pro TMA, leží možná „minimum ochoty ke krystalizaci“. Z jednoduché vazebné statistiky v rámci „Chemicky uspořádaného modelu“ právě v této oblasti ( $x = 0.6$ ) leží také největší pravděpodobnost výskytu tříatomových můstků  $\equiv\text{Ge-S-Sb}\equiv$ . To může znamenat, že v závislosti na stupni „homo asociace“  $\text{GeS}_{4/2}$  tetraedrů a  $\text{SbS}_{3/2}$  pyramid právě někde v tomto koncentračním intervalu dochází tvorbou  $\equiv\text{Ge-S-Sb}\equiv$  k blokování krystalizace ať již  $\text{GeS}_2$  nebo  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Zajímá mne názor autorky na tuto možnost této nebo jiné příčiny nevalné ochoty ke krystalizaci v oblasti  $0.4 < x \leq 0.7$ .

#### Závěr

Práce je věnována velice zajímavému a novému problému, jehož řešení, jsem přesvědčen, přispěje k hlubšímu pochopení problému krystalizace podchlazených sklotvorných tavenin. Práce obsahuje pozoruhodné výsledky, které jsou nepochybně nové a zajímavé. Autorka jistě odvedla solidní penzum jak experimentální tak interpretační práce a prokázala schopnost samostatné vědecké práce.

Své výsledky publikovala v kvalitních mezinárodních časopisech relevantních jak studované problematice tak i studovaným materiálům.

**Práce je nepochybně disertabilní a doporučuji ji přijmout k obhajobě.**

Ladislav Tichý