

Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.  
Katedra chemie  
Technická univerzita v Liberci  
Studentská 2  
461 17 Liberec

**Oponentní posudek**  
**na disertační práci Ing. Karla Pálky**  
**„Mikrostrukturování tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-Se“**

Předložená disertační práce se zabývá přípravou a vlastnostmi tenkých vrstev systému As-Se. Skla byla připravena v masivní formě tavením a tenké vrstvy následně vakuovým napařením. Pro charakterizaci připravených vzorků, hlavně jejich struktury, byla použita řada experimentálních technik jako UV/VIS spektroskopie, DSC, Ramanova spektroskopie, AFM, XPS, elipsometrie a EDX mikroanalýza.

Cíle práce nejsou samostatně definovány, jsou však uvedeny v úvodu práce. Celá práce je přehledně uspořádána tak, aby dosažení těchto cílů bylo postupně dokladováno.

Teoretická část je dobře a přehledně zpracována a je napsána věcně. V experimentální části jsou dobře popsány postupy přípravy vzorků i postupy měření. Hlavní pozornost v kapitole Výsledky a diskuze je věnována zjišťování vlastností připravených vzorků tenkých vrstev tří vybraných chemických složení. Získané výsledky jsou přehledně uspořádány a v návazné diskusi logicky prezentovány a interpretovány. Závěry jsou logické, věcně správné a vycházejí z doložených výsledků. V kapitole Závěr jsou opakovány diskutované výsledky a z nich vyplývající závěry, tato kapitola je však příliš obsáhlá a chybí souhrnné závěry nebo se v textu ztrácejí.

Po formální a jazykové stránce je práce jako celek dobrá, obsahuje však drobné chyby a nepřesnosti. Hlavní připomínkou je nekorektní vyjadřování číselných hodnot se stupni Celsia bez mezery mezi číslem a jednotkou a dále často číslo a jednotka na různých řádcích. K této problematice je stále platná norma ČSN 01 6910 Úprava písemností zpracovaných textovými editory (poslední verze duben 2007, která je v oblasti psaní jednotek navázána na mezinárodní ISO normu jako ČSN ISO 31-0). Také některé věty v textu nejsou z hlediska češtiny příliš korektní a chybí jim buď podmět, nebo sloveso. Objevný je také výraz

„pniktogen“, který jsem objevil na internetu pouze v německé verzi Wikipedie. Naopak v literatuře jsou odkazy jednotně a pečlivě zpracovány.

Konkrétní připomínky k předložené disertační práci:

1. s. 26 poslední řádek Orbitaly nemohou být přenášeny mezi valenčním a vodivostním pásem, lze přenášet pouze elektrony mezi energetickými hladinami (případně spojenými s konkrétními molekulovými orbitaly, v případě vodivostního pásu zpravidla nedefinovanými)
2. s. 60 tabulka 4.4 Chybí jednotka eV
3. s. 63 poslední odstavec Zákon je Lambert-Beerův, ne Lamber-Beerův

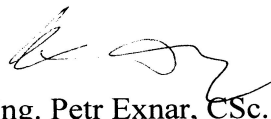
#### **Dotaz**

1. Co znamená přítomnost samostatné Se fáze ve vzorku  $As_{20}Se_{80}$  a jakým mechanismem pravděpodobně vznikla (s. 57)?

#### **Závěr**

Ing. Karel Pálka prokázal schopnost systematicky vědecky pracovat, orientovat se v odborné problematice, provádět experimenty a jejich výsledky správně interpretovat. Předložená práce obsahuje řadu nových vědeckých poznatků, které mohou být zajímavé i z praktického hlediska. Proto jeho práci doporučuji přijmout k obhajobě.

V Liberci 6.8.2013



Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

## Posudek na disertační práci Ing. Karla Pálky s názvem „Mikrostrukturování tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-Se“.

Předložená práce je příspěvkem k přípravě tenkých vrstev fotocitlivých chalkogenidových skel v systému As-Se, vhodných pro jejich strukturování. Práce má rozsah 120 stran, příslušná literatura zahrnuje 130 odkazů, na začátku obsahuje anotaci a souhrn v českém i anglickém jazyce a podrobný obsah. Má obvyklé členění na úvod, teoretickou část, experimentální část, kapitola výsledků je spojena s jejich diskusí, závěr je pak poměrně podrobným shrnutím dosaženého. V práci postrádám její jasně vymezené a podrobněji uvedené cíle, které je nicméně možno si odvodit již z úvodu. Přesto však měly být v práci separátně uvedeny. Text je napsán jasným jazykem, chyby jsou jen výjimečné. Obrázky a grafy jsou instruktivně provedené. Grafické zobrazení vlastních výsledků je uvedeno formou příloh. I když použití příloh poněkud znesnadňuje čtení a chápání textu k výsledkům, šetří na druhé straně místo, je tedy přijatelné. Práce je doplněna anglickými tezemi se seznamem vlastních publikací. Po formální stránce tady disertační práce splňuje všechny požadavky.

Teoretická část shrnuje základní poznatky o promyšleně vybraných systémech a je dobře čtivá. Podrobnější je kapitola o optických vlastnostech a fotoindukovaných jevech, které mají pro zaměření práce základní význam. Kapitola o strukturování vrstev je již speciální, avšak rovněž souzní se záměry autora. Experimentální část pak vykazuje stručný a víceméně chronologický přehled řady v práci použitých postupů a metod. Jsou popsány i měřicí postupy zahraničních pracovišť (XPS, studium fotoluminiscence a přímý zápis laserovým paprskem). Předložená teorie a přehled metod se shodují s potřebami vlastní práce. Tady je nutno dodat, že autor měl k dispozici velmi kompletní soustavu metod, která je výsledkem dlouhodobého budování zázemí na fakultě i navazování cenných zahraničních spoluprací. Kapitola výsledků je zpracována systematicky a obsahuje důsledně zkoumání připravených objemových vzorků, čerstvě napařených vzorků, čerstvě napařených a temperovaných vzorků a korugovaných vzorků. Kvantifikace výsledků je provedena, pokud k příslušné části je k dispozici použitelný a užitečný vztah, jako je obdoba Hillovy rovnice, zde použitá pro výpočet konstant závislosti posunu krátkovlnné absorpční hrany při dosažené transmisii 10% na době expozice vzorku. Taková vyhodnocení pak dovolila vyřčení obecnějších závěrů. Zajímavé je zkoumání vlastností tzv. „stržených“ vrstev, dovolující vyhodnocení nejranější části vrstvy, které je zřejmě originální stejně jako zdokonalení kinetiky selektivního leptání. Velmi užitečné bylo pak měření časové stability vytvořených struktur. Výsledky jsou diskutovány velmi podrobně a s odkazy na literaturu, většinou nejde o jejich prosté komentování, neočekávané jevy a nepravidelnosti jsou doloženy hypotézou a je ověřována její platnost. Autorovi se v průběhu práce podařilo ukázat, že existuje vztah mezi stálostí struktury, vlastností a intenzitou korugace vrstvy, což má velký obecný význam pro vytváření struktur i v dalších systémech. Závěr práce je dosti rozsáhlý a je spíše shrnutím diskuse výsledků. Na konci se sice konstatuje vhodnost příslušných systémů pro přípravu tenkých vrstev a jejich strukturování, ale přece jen chybí nějaký obecnější odkaz z výsledků této práce na daný obor, např. odhad možností dalších systémů pro tuto aplikaci. Celkově je nutno říci, že práce v sobě shrnuje kromě nemalého vědeckého i velký aplikační potenciál. Obojí je jejím značným přínosem.

K předložené práci mám několik dotazů nebo připomínek:

Str. 54 a obr. 4.4-4.6: Alespoň u jednoho obrázku bych uvítal grafickou konstrukci nalezení  $T_g$ . Dosti by to usnadnilo čtení textu.

Str. 60 a obr. 4.20: Jedná se o závislost parametru  $q$  na vlnové délce. Uvádí se monotónně rostoucí trend, ale dále i zlom. Z čeho lze usuzovat na zlom? Může přece jít o kontinuální růst. Navíc je asi těžké odhadovat charakter závislosti veličiny, jejíž fyzikální význam ještě není vyjasněn.

Str. 68: Roztoky EDA a DMSO byly zvoleny na základě zkušeností s jinými systémy? Existuje studie vhodnosti různých typů rozpouštědel?

Str. 71 a obr. 4.26 a 4. 27: Zdá se mi, že z uvedených křivek lze jen obtížně vyčíst odchylky od linearity. Derivace jsou sice citlivé, avšak mohou poskytnout zkreslený obraz. Jak byla např. z leptací křivky při 0,55 mol/l získána ona závislost derivace v obr. 4.27? Na obrázku 4.26 nejsou

vidět příslušné hodnoty tloušťky vrstvy pro krátké časy kolem maxima derivace.

Str. 71: Lze odhadnout, které produkty leptání by mohly způsobovat autokatalytický efekt? To by mohlo mít pro leptací proces význam.

Str. 72: Předpokládám, že číslice 100 znamená 100 s.

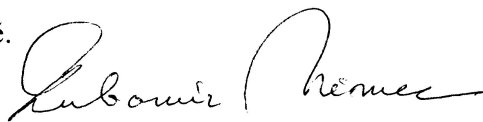
Str. 72 a obr. 4.30: Rychlost leptání je v rozměru délka nebo relativní délka za s?

Str. 73: Jak se zjistily rozdíly v rychlostech leptání čerstvě připravené a halogenovou lampou plně exponované TV, pokud se vrstvy odlupovaly nebo rozrušovaly?

V závěru i v textu se hovoří o parametru  $r$  obdoby Hillovy rovnice jako o rychlostním parametru. Přece jen si myslím, že se jedná o parametr časový, byť vztažený na nějaký úsek. Rychlostním parametrem je teprve vztažení hodnoty  $r$  na celkový vlnový posun KAH, kdy se získá převrácená hodnota rychlosti posunu (rozměr  $\text{snm}^{-1}$ , jak je uvedeno v obr. 4.19).

Jak je již z dotazů a připomínek zřejmé, nic z nich neubírá na hodnotě předložené práci, která na základě promyšleného plánu uskutečnila úspěšně celou sekvenci přípravy materiálů, jejich podrobného zkoumání a zpracování prakticky až k aplikaci. Práce je proto cenným přínosem k poznání daných systémů i k posouzení možnosti jejich aplikace. Záměr a cíle práce byly tímto splněny a s odkazem na zákon o VŠ č. 111/1998 Sb

**d o p o r u č u j i** předloženou práci pro přijetí k obhajobě.



prof. Ing. Lubomír Němec, DrSc.

V Praze 24. srpna 2013



**Posudek disertační práce: Ing. Karel Pálka: „ Mikrostrukturování tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-Se“**

Předložená disertace je věnována aktuální problematice - studiu mikrostrukturování tenkých amorfních vrstev v daném případě mikrostrukturování tří vybraných amorfních vrstev  $As_{20}Se_{80}$ ,  $As_{40}Se_{60}$  a  $As_{50}Se_{50}$ . Práce shrnuje podle mne neobyčejné množství trpělivé a velmi kvalifikované experimentální práce. Práce je členěna v podstatě klasicky, je sepsána jasně, srozumitelně a v obrazové příloze jsou výsledky přiměřeně dokumentovány. Práce zapadá do koncepce studia amorfních chalkogenidových materiálů na fakultě a na KOAnCh. Autor věnoval pozornost velké řadě dílčích problematik: (i) kinetika fotoindukovaných změn, (ii) kinetika temperace při  $T = T_g - 10$ , (iii) optickým vlastnostem v oblasti krátkovlnné absorpční hrany, (iv) struktura z pohledu Ramanovy spektroskopie, (v) X-ray fotoelektronové spektroskopii, fotoluminiscenci a (vi) zápisu laserovým paprskem i tvorbě holografické mřížky. Nevím jestli to byl úkol, nebo to vše vyplynulo v průběhu práce, ale myslím, že takový rozsah sice na jedné straně svědčí o schopnostech autora, o jeho velmi širokém záběru a je svým způsobem výhodou pro pracoviště, na druhé straně mu ale patrně nedovolil věnovat se některým věcem hlouběji. Práce je jistě cenná a zejména pro další orientaci v experimentální práci, a může prospět i aplikovanému výzkumu. Doufám, že v budoucnu budou některé výsledky použity i k hlubšímu rozboru.

K práci mám některé dotazy nebo poznámky, které níže uvádím. Formální přepisy jsem nehledal, jde mi to špatně.

1. Zajímal by mne důvod použití Hillovy rovnice. Je fakt, že tato rovnice má „širokospektrální“ použití od astronomie přes biologii k vodivosti kovů až k cyklotronu. Nicméně v literatuře o kinetice fotoindukovaných jevů v amorfních chalkogenidech, pokud mi je známo, až tak používaná není na rozdíl např. od exp a expexp. Zdá se mi, že takový popis kinetiky je spíše formální, i když flexibilita Hillovy rovnice jistě umožní dobrý fit a může být vhodná i pro „predikci“.
2. K výsledkům a diskuzi expozice polychromatickým zářením: Myslím, že tyto výsledky byly očekávatelné. Je řada prací z nichž je zřejmé, že flexibilní systém je poměrně snadno excitovatelný, ale excitovaný respektive parciálně relaxovaný stav moc neudrží a systém má snahu dosáhnout základního stavu. Fotoindukovaná změna je tedy rychlá, ale menší. Oproti tomu spíše rigidní stav potřebuje více času a energie na dosažení excitovaného stavu respektive quasiexcitovaného stavu, ale relaxace zpět do základního stavu je pomalá a změna je dosti velká. Někde mezi leží stav „mechanické stability“ ( $As_{40}Se_{60}$ ), který již má dobrou paměť. Samozřejmě toto platí zejména pro fotoindukované lokální změny struktury. Trochu mi chybí v práci zamyšlení např. v tomto směru, respektive trochu více diskuze.
3. Podobně u výsledků studia temperace by bylo příjemné pro čtenáře trošku více výsledky diskutovat.
4. U DSC experimentů mám problém myslím, že čtenáři chybí způsob určení  $T_g$ : onset, extrapolovaný onset, inflex, integrace? Endo pík , str. 55, blízko  $T \approx 160^\circ C$  u  $As_{50}Se_{50}$ , obr. 4.6. (objemový vzorek) jsem nenašel, stejně tak endo pík při  $T \approx 100^\circ C$  u čerstvě napařené vrstvy nevidím. U vzorku  $As_{40}Se_{60}$ , obr. 4.5, nevidím endo píky u  $T \approx 120$  a  $160^\circ C$ , zmíněné na str. 55. Konstatování na str. 56 je akceptovatelné.

5. Studium struktury pomocí Ramanovy (R) spektroskopie vychází z již klasického přiřazení pásů. Zdá se mi, že autor prezentuje redukovaná spektra, pak si ale mohl dovolit, pokud i další podmínky experimentu byly v pořádku, zkusit udělat „rozdílová“ spektra a pokusit se zviditelnit čtenáři některé změny v R spektru. Čtenář by též uvítal označení, např. uvedením polohy maxima pásu, některých významných pásů na relevantních obrázcích.

5. U optických vlastností mi trochu chybí komentář/diskuze autora k pozorovaným změnám  $E_g$  a indexu lomu  $n$ . Je dobře si uvědomit také problém ve srovnávání změn  $v \rightarrow e$ ,  $v \rightarrow t$  (v-virgin, e-exponovaný t- temperovaný vzorek). U případu  $v \rightarrow e$  nepochybně běží dvě změny současně, tj. ireversibilní i reversibilní fotoindukovaná změna. Z tohoto pohledu je třeba také s rozvahou přistupovat ke studiu kinetiky procesu.

6. Spektrální závislost fotoindukovaných změn: V této kapitole vidím jeden problém, který je ilustrován větou na str. 65: „...Fotoindukovaný posuv KAH je tedy totožný jak při expozici polychromatickým tak i úzkospektrálním zářením“. Zdánlivě to tak je, ale aby toto tvrzení bylo ve své podstatě fyzikálně pravdivé bylo by nutné mít na ose x počet absorbovaných fotonů. To je ale trochu problém pro polychromatické záření. Myslím, že fotoindukované změny je žádoucí korelovat nejen s vlnovou délkou excitačního záření, ale i s počtem absorbovaných fotonů v jednotkovém objemu, tj. je nutné zohlednit intenzitu i penetrační hloubku expozičního záření. Jsem proto přesvědčen, že změny vyvolané „nad-gapovým“ zářením, str. 66, (405, 450, 525 nm) reflektují nejen různé intenzity expozičního záření, ale významně jsou ovlivněny penetrační hloubkou záření. Ve skutečnosti tyto vzorky jsou ve směru průchodu měrného paprsku opticky nehomogenní a tvoří něco jako „dvojvrstvu“.

7. Leptání je sympaticky zpracováno a výsledky studia XPS a fotoluminiscence jen podtrhují šíři záběru a snahu o komplexní charakterizaci.

8. Ke korugaci myslím čtenáři chybí pár slov/názor na mechanismus korugace. V této souvislosti mi připadá tvrzení, že složení  $As_{20}Se_{80}$  je stabilnější než  $As_{50}Se_{50}$  poněkud „bezpečněji“. Není totiž možné, že mechanismus korugace je založen zejména na ablaci? Pokud ano je možné, že při expozici HeCd laserem. 442 nm, dochází k oxidaci. Pak se patrně bude lépe/efektivněji oxidovat  $As_{50}Se_{50}$  než  $As_{20}Se_{80}$ . Dělal autor v tomto směru nějaký pokus?

9. Holografické mřížky – opět kvalitní experiment a ilustrace záběru autora. Jen dotaz ke třetímu bodu zleva na obr. 4.39 pro  $As_{20}Se_{80}$  – je v pořádku? Pokud ano má pro něj autor nějaké vysvětlení?

Závěr.

Práce je podle mne napsána srozumitelně. Výsledky jsou doloženy a řada z nich je velmi zajímavá. Práce obsahuje neuvěřitelné množství velmi kvalifikované experimentální práce. Je logické, že při takovém zatížení se těžko hledá čas na hlubší diskuzi takového souboru výsledků. Přeji autorovi aby ten čas našel a aby ho nacházel i při své další badatelské práci. Při tomto nasazení asi nebyl čas na oslnivou publikační aktivitu, nicméně tato je v souladu s interními pravidly FCHT a KOAnCh. Podle mého názoru autor prokázal obdivuhodnou experimentální zručnost a pracovní nasazení i schopnost solidního zpracování výsledků. Doporučuji proto komisi přijmout tuto práci k PhD obhajobě bez výhrad.

Ladislav Tichý