

Oponentský posudek

Disertační práce: Depozice a charakterizace tenkých vrstev sulfidových chalkogenidových skel připravených metodou spin-coating.

Autor: Ing. Stanislav Šlang

V předložené disertační práci se autor zabýval přípravou a charakterizací tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-S(Se); Ge-(Sb)-S deponovaných z jejich roztoků metodou rotačního nanášení. V této práci byl studován vliv teploty a expozice zářením vhodné vlnové délky na jejich optické vlastnosti, strukturu a chemickou odolnost. V práci jsou takto připravené vrstvy porovnány s vrstvami připravenými vakuovými technikami. V závěru práce byly vrstvy úspěšně strukturovány UV a elektronovou litografií.

Práce je velmi dobře až pečlivě sepsaná, jak po faktické tak i formální s tradičním členěním.

Lze si snad jen postesknout např. na malou čitelnost některých obrázků v teoretické části práce, převzatých z literatury (např. obr. 21, 24), dále na nevhodně volená anglická slova v názvu kapitol (např. "Striation",...), překlepy v popisu obr. 34, indexování chemických vzorců v textu pod obr. 41,...., na str. 65 formulačně „kostrbaté“ věty typu... „molekuly rozpouštědla vytrhávají část síry ze struktury objemového skla, což vynucuje formaci klastrů...“

Lze naopak s úctou konstatovat, že autor v průběhu studia zvládl teoreticky i prakticky řadu experimentálních technik, které vhodně použil k charakterizaci nebo dalšího strukturování připravených vrstev. Jak ve skupině rutinně využívané zařízení Ramanovy spektroskopie, tak analytická zařízení typu "HS-LEIS", "HR-XPS", případně litografie v oblasti UV a EBL. Některé z nich dokonce byly využity v rámci zahraničních studijních pobytů (např. USA, Německo) ing. Šlanga.

Otázky:

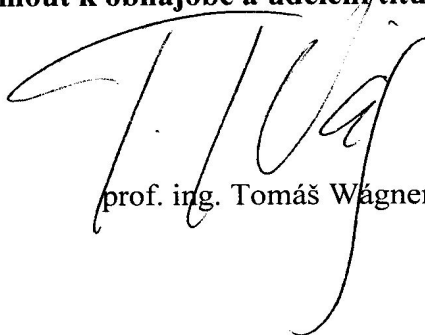
- 1) Jak souvisí $E_{g, opt}$ a index lomu v obr. 42 a 43. Jakými technikami byly tyto parametry určeny? Jaký může mít vliv na tyto parametry koncentrační profil popsáný v kapitole 3.1.4?
- 2) Prosím o vysvětlení informace uvedené na str.62- 63...."závislost transmitance při vlnové délce prvního interferenčního maxima na leptacím čase", s pomocí obr. 44.
- 3) Autor zmiňuje v textu na str. 65 "luminiscenční pozadí", které ovlivňuje vyhodnocení Ramanovských spekter. Jak bylo postupováno při vyhodnocení takových spekter?

Z předložené práce a z přehledu publikačních aktivit (10 článků v zahraničních oponentovaných časopisech) s řadou hodnotných citačních ohlasů, z účasti na konferencích (6x) a z účasti na grantových projektech, vyplývá, že ing. Stanislav, splňuje beze zbytku veškerá předepsaná rámcová kritéria pro úspěšnou obhajobu disertační práce.

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

V Pardubicích, 21. 11. 2017

prof. ing. Tomáš Wágner, DrSc.



Posudek oponenta

Student: Ing. Stanislav Šlang

Vedoucí práce: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

Téma: Depozice a charakterizace tenkých vrstev sulfidových chalkogenidových skel připravených metodou spin-coating

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

Předložená práce se zabývá přípravou a studiem fyzikálně-chemických vlastností vybraných tenkých vrstev chalkogenidových skel $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{45}Se_{25}$, $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ deponovaných metodou spin-coating z jejich roztoků. Byl studován vliv tepelné stabilizace a expozice UV zářením či laserem na jejich optické vlastnosti, strukturu a chemickou odolnost. Vlastnosti takto deponovaných tenkých vrstev byly porovnány s vlastnostmi vrstev připravených vakuovým napařováním.

K charakterizaci tenkých vrstev byly použity různé techniky (DSC, EDS, spektroskopické techniky, AFM, SEM, XPS, stanovení optických parametrů a tloušťky vrstev, ...). Byla studována rychlost rozpouštění; vybrané vzorky tenkých vrstev složení $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ byly strukturovány metodou kontaktní UV foto-litografie a elektronové litografie.

Práce je velmi objemná a obsahuje množství nových cenných výsledků v dané oblasti. Skládá se z bohaté Teoretické části, ve které je vysvětlena problematika a co již bylo v oblasti výzkumu provedeno a téměř více jak 60 stran výsledků a jejich diskuze, vše přehledně zpracováno.

Vše je přehledně sepsáno, diskutováno, práce obsahuje velmi dlouhý závěr shrnující získané výsledky. Vzhledem k tomu, že student popisuje mnoho technik, které byly použity k charakterizaci připravených vrstev, postrádám v textu informaci o tom, které analýzy prováděl student sám, na kterých se alespoň nějak podílel, a které prováděl někdo jiný. Ale jinak práce obsahuje velké množství úkolů, odvedené práce a získaných nových výsledků.

K sepsané práci mám několik připomínek, které však nijak nesnižují kvalitu i množství práce a uvádím je pouze pro případnou další práci s textem.

Str. 34: správnější je pojem teplota varu než bod varu a značí se převážně t_v , resp T_v , tlak nasycených par pak mívá symbol p případně p_v , apod. Na dalších stranách pak již student používá termín „teplota“.

Oddíl 1.6.1 bych nenazývala „Optické konstanty materiálů“, protože se nejedná o konstanty, ale o parametry, jak také student v odstavci (a i dále v textu) uvádí.

Na str. 25, předposlední věta, je chybný odkaz na Obr. 20.

Některé převzaté obrázky jsou velmi malé a mají špatnou kvalitu a jsou tak špatně čitelné (např. obr. 3, 15, 18, 21, ...).

Jednotky by bylo možná lépe psát buď bez teček nebo s tečkou uprostřed, tedy ne: 10^{12} - 10^{13} N.s, ale buď N s nebo N·s.

Symbole veličin by měly být psány kurzívou nebo alespoň v celém textu (včetně obrázků a tabulek) jednotně.

Část Výsledky a diskuze začíná opět popisem, co a jak bylo prováděno, což je již uvedeno v části Experimentální část. Není to však úplně na závadu, alespoň je čtenáři rychle připomenuto, jak probíhaly experimenty před vlastní diskuzí výsledků.

Na str. 46 a 47 je použit termín „namyté substráty“, to je asi spíše slang než odborný text.

Český výraz pro elipsometrii se píše s jedním „l“. Rozhodně by měl být tento výraz v celém textu jednotný (str. 51: „*ellipsometr/y/ie*“ – 4x, str. 92-94, 96, 98, 104, ...atd.: „*elipsometrie*“)

V textu se vyskytují občas překlepy: (některé věty neznějí úplně česky, případně „jim chybí“ sloveso, některá slova jsou špatně skloňována apod.)

Např.:

Str. 15: „...*teplota sklené transformace*...“ (má být skelné)

Str. 15: „...*Zahřátím skel k teplotám skelného přechodu dochází k uvolňování pnutí v materiálu* ...“ (má být „...v materiálech...“)

Str. 17: „...*mění spolu s protonovým číslem*...“ (má být „... mění se...“)

Str. 23: „...*Citlivost chalkogenidových skel vůči záření (hlavně elektromagnetickému) je způsobem jejich*...“ (má být „...způsobeno...“)

Str. 27: „*Množství odraženého záření*...“ (má být „... odraženého...“)

Str. 45: „...*naváženo do hliníkového DSC cely*...“ (má být „... hliníkové...“)

Str. 50: „...*z přibližných energie efektivního disperzního oscilátoru*...“ (patrně chybí slovo „hodnot“: „z přibližných hodnot energie efektivního disperzního oscilátoru...“)

Str. 52: „*Leptací roztok stabilizován pomocí*...“ (patrně chybí sloveso „byl“)

Str. 58, popis Tabulky 2 (též str. 75, Tab. 4, též text str. 95): „*Kalkulované hodnoty*...“ (mělo by být „Vypočtené...“)

Str. 60: „...*nížený tlak 0,3 bar*...“

U některých textů nejsou dodrženy indexy, např. str. 61, popis pod obr. 41: „...*Egypt na teplotě temperace tenkých vrstev As₃₀S₇₀*...“; taktéž pod obr. 43 na str. 64: „...*WREL*...
As₃₀S₇₀...“

Str. 83: „*Tenká vrstva s latentním obrazem byla*...“ (má být asi „...latentním ...“)

Str. 121: „...*způsobené přítomnosti elektronového páru*...“ („...přítomností...“)

Překlepy se však vyskytují v každé práci a v tomto případě, nijak nesnižují kvalitu práce. Spíše na ně upozorňuji pro nějakou případnou další práci s textem.

Ke studentovi mám následující dotazy:

1. Proč byla použita skla 2 typů, ale různých složení (As:S 30:70 a As:S:Se 30:45:25 a u Ge:S 25:75 a Ge:Sb:S 20:5:75)? Tedy proč ne u obou stejný poměr, např. 30:70 a 30:45:25?

2. Student na str. 40 a 41 píše o nehomogenitách na čtvercových substrátech... a na str. 45 (část 2.3) popisuje přípravu čtvercových substrátů, na které byly následně deponovány tenké vrstvy studovaných chalkogenidových skel. Byla nějak studována homogenita deponovaných tenkých vrstev na skleněném substrátu?

3. Na str. 48 student u expozice tenkých vrstev UV zářením (též str. 74 laserem) popisuje, že expozice probíhala po dobu 60 minut. Proč právě 60 minut? A není to příliš dlouhý čas? Byl někdy studován vliv doby expozice?

4. Z celé práce vyplývá, že bylo provedeno množství analýz. Nikde však není uvedeno, co prováděl student. Mohl by tedy student specifikovat, které práce a zejména které analýzy student prováděl sám?

5. Hodnoty v grafech na Obr. 39 až 43 mají chybové úsečky. Z kolika experimentálních hodnot jsou jednotlivé body vypočtené? A jedná se o experimenty na 1 vzorku nebo na více vzorcích?

6. Na str. 54 student popisuje, že XPS byla použita při úhlu 90° (tedy, jak popisuje na str. 71, sleduje chemii ca 10 atomárních vrstev). Jak je patrné z tabulky 3 (str. 70), množství As a S stanovené XPS se malinko liší od předpokládané stechiometrie. Je možné, že by stanovení pod jiným úhlem (ca 9° , tedy ca 2-3 atomárních vrstev) poskytlo jiné informace? Je možné, že by na povrchu mohla být větší koncentrace As?

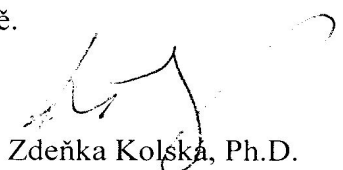
7. Trochu možná v celé práci postrádám závěr - k jakým aplikacím by byly studované tenké vrstvy skel vhodné a zda pro tyto aplikace je některá ze studovaných tenkých vrstev a její vlastnosti nejlepší a nejvhodnější?

Připomínky a otázky uvedené výše nikterak nesnižují množství a kvalitu odvedené práce a nic neubírají na hodnotě předložené práce, která své cíle splnila, novými a zajímavými výsledky obohatila poznání studovaných chalkogenidových skel. Rozhodně poskytuje celou řadu cenných nových výsledků.

Koneckonců, o tom svědčí i velké množství článků, ve kterých student publikoval prezentované výsledky z této oblasti a v řadě z nich je prvním autorem. Výrazný podíl na nově získaných cenných výsledcích je tedy zřejmý.

Proto jednoznačně **doporučuji** předloženou práci k obhajobě.

V Ústí nad Labem, 14.11.2017


doc. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D.

Oponentský posudek disertační práce Ing. Stanislava Šlanga

Název práce: Depozice a charakterizace tenkých vrstev sulfidových a chalkogenidových skel připravených metodou spin-coating.

Školitel: Prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

Téma posuzované práce, depozice a charakterizace tenkých vrstev sulfidových a chalkogenidových skel připravených metodou spin-coating, považuji za významné a vědecky zajímavé a podle mého názoru zapadá do současných světových trendů v oblasti materiálového výzkumu se zaměřením na přípravu tenkých vrstev chalkogenidových skel v systémech As-S, As-Se a GeSe. Téma disertace je součástí dlouhodobého výzkumného programu, který je na školícím pracovišti řešen na vysoké mezinárodně srovnatelné úrovni, což garantuje i odpovídající úroveň posuzované disertační práce. Konkrétně je vlastní disertace zaměřená na přípravu a charakterizaci struktury a vlastností vrstev skel o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{45}Se_{25}$, $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ připravených depozicemi z roztoků pomocí techniky spin-coating. V disertaci se podařilo prokázat, že roztoková depozice chalkogenidových skel je perspektivní metoda, schopná poskytnout vrstvy s poněkud jinými vlastnostmi, někdy i kvalitnější, než analogické materiály připravené vakuovými technikami.

Samotná disertační práce je zpracována přehledně a srozumitelně, je zřejmé, že doktorand problematice dobře rozumí. Jako formální nedostatek vidím kvalitu některých obrázků, (např. 53 a řada dalších) na kterých není prakticky nic vidět. Jinak je po formální stránce práce sepsána velmi pěkně. V úvodní části autor prokazuje dobré znalosti vlastní řešené problematiky disertační práce a je schopen ji zasadit do širších souvislostí. Uváděná literatura použitá v disertaci zahrnuje významné a zdroje v této mezioborové problematice. Autor prokazuje dobré znalosti jak materiálové stránky řešené problematiky, tak i související problematiky chemické.

Práce má zřejmý cíl, i když není explicitně v práci definován. Metodika experimentů i použité syntetické postupy jsou dobře popsány a umožňují čtenáři orientaci ve výsledcích. Výsledková část disertace je podle mého názoru jak svým obsahem, tak i rozsahem kvalitní a odpovídá požadavkům kladeným na disertace v oblasti chemie materiálů. Je napsána srozumitelně, je přehledně členěna a diskuse výsledků je adekvátní. Hloubka diskuse výsledků prokazuje, že autor nejen problematice rozumí, ale že má i celkově dobré znalosti jak z oblasti chalkogenidových skel, tak i dobrou úroveň všeobecných chemických znalostí. Jako kvalitní a přínosnou hodnotím studium stabilizace vrstev a jejich mokré leptání, což může být významné z praktického hlediska.

Disertace představuje vyváženou kombinaci experimentální práce a teoretické diskuse. Popisy experimentů jsou důkladné a vcelku působí věrohodně. Experimentální postupy jsou promyšlené a diskuse výsledků vypadá přesvědčivě. Výsledky presentované v disertaci byly z větší části publikovány v kvalitních mezinárodních časopisech uvedených na WOS (resp. v databázi Scopus) a zařazených podle citačního ohlasu většinou do prvního nebo druhého quartilu, a prošly tak mezinárodním recenzním řízením. Na pěti z těchto publikací je Ing. Šlang uveden jako první autor.

Charakterizace materiálů je založena především na mikroskopických (AFM, SEM) a spektroskopických metodách – zejména Ramanově spektroskopii. Presentované výsledky prokazují, že autor dobře rozumí možnostem i omezením těchto metod a použil je adekvátně řešeným problémům. Autor použil pro mikroskopickou charakterizaci materiálů velmi kvalitní přístroje, což se projevilo v dobré charakterizaci vrstev. Diskuse výsledků je zajímavá a nenašel jsem v ní žádná tvrzení, která by bylo možné zpochybnit.

Mohu konstatovat, že výsledky popsané v této disertaci jsou zajímavé a představují jednoznačný příspěvek k poznání vlastností chalkogenidových skel připravených z roztoků. Považuji za sympatickou i skutečnost, že autor uvažuje i o aplikaci svých výsledků pro zápis obrazu a jeho využití jako rezist pro výrobu optických mikroelementů. Myslím, že v této oblasti je stále dosti široké pole pro další výzkum. K práci nemám negativní připomínky, jen několik dotazů.

Dotazy:

1. EDS při 5 kV. Jednoznačná výhoda je malý objem materiálu, ze kterého se nabírá spektrum. Nevýhodou je ale jen možnost sejmout jen úzkou část spektra. Byla tato část dostatečná pro charakterizaci materiálů? Byla použita nějaká forma kalibrace?
2. Teplotní stabilizace – nedocházelo ke vzniku defektů ve vrstvách při tak velkých hmotnostních úbytcích?
3. Co vlastně přesně vidíme na obrázcích 38, 53, 69?

Jako celek hodnotím práci jako kvalitní. Negativní připomínky k ní nemám. Pozitivně hodnotím i dosavadní publikační aktivitu disertanta, deset vyšších publikací na WOS v kvalitních mezinárodních časopisech a šest příspěvků na mezinárodních konferencích považuji za publikační aktivitu za vysokou a plně odpovídající požadavkům na udělení titulu PhD. Je možné předpokládat i vznik dalších publikací na základě výsledků uvedených v této disertaci.

Závěrem proto konstatuji, že podle mého názoru Ing. Stanislav Šlang splnil všechny požadavky vyžadované pro udělení titulu PhD příslušnými zákony. Doporučuji proto, aby práce byla k obhajobě přijata.

V Řeži 21. 11. 2017



Ing. Jan Šubrt, CSc.