

Posudek oponenta disertační práce

Student: Ing. Jan Smolík

Školitelka: doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

Školitel specialista: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

Téma: Fotoindukované jevy ve sklech s vysokým indexem lomu

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

V předložené disertační práci byla studována a popsána řada parametrů ovlivňujících fotoindukovanou tvorbu mikroútvárů na povrchu vybraných skel o různém chemickém složení, struktuře a s odlišným absorpčním mechanismem použitého záření. V práci byly studovány fotoindukované jevy vytvářené na povrchu oxidových skel s vysokým indexem lomu (systémy $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a $\text{PbO-ZnO-CoO-P}_2\text{O}_5$). Působením záření docházelo k tvorbě konvexních mikročoček, mikrokráterů a mikrolinií. Tyto uvedené mikroútvary by mohly nalézt uplatnění v optice. Byly studovány základní parametry ovlivňující tvorbu mikročoček (doba expozice, intenzita záření, chemické složení a struktura), vlastnosti vzniklých mikroútvárů (ověření propustnosti a zobrazování předmětů, určení indexu lomu, poloměru křivosti a ohniskové vzdálenosti). Vzniklé mikroútvary byly charakterizovány pomocí energiově disperzní rentgenové analýzy, Ramanovy spektroskopie a/nebo nanoindentace. Byl vytvořen teplotní model, který umožňoval určit lokální ohřev vzorku působením záření.

Práce má 135 stran, z toho 50 stran je úvodní část, následuje Experimentální část (10 stran) a Výsledky a diskuze. Práce uvádí 153 literárních zdrojů, je rozdělena do několika částí a řeší přípravu a následnou charakterizaci a fotoindukované děje a s nimi související změny několika typů skel: (i) chalkogenidového skla As_2S_3 ; (ii) oxidových skel, $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ a $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$; $\text{PbO-ZnO-CoO-P}_2\text{O}_5$, resp., jak zaznívá v Závěru, přesněji: binárních systémů $(\text{PbO})_x(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{100-x}$, kde $x = 69,8\text{-}78,9$ mol.% PbO, a ternárních systémů $(\text{PbO})_{75-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$, $x = 0\text{-}29,8$ mol.% Bi_2O_3 , a $((\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35})_{100-x}(\text{CoO})_x$, kde $x = 0\text{-}3,57$ mol.% CoO.

V první části disertační práce je popsáno studium fotoindukované tvorby mikročoček na povrchu skel binárního systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ pomocí kontinuálního laseru ($\lambda = 447$ nm, doba expozice 0,1-60 s); v druhé části disertační práce byl do binárního systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ přidán Bi_2O_3 a byl zkoumán vliv jeho přídavku na tvorbu mikročoček ve sklech ternárního systému $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Vedle tvorby mikročoček byly přímým zápisem kontinuálním laserem vytvářeny objemové změny povrchu v podobě mikrolinií a odstraněním materiálu mikrokrátery; následně byl pro studium tvorby mikročoček a mikrokráterů vybrán skelný systém $((\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35})_{100-x}(\text{CoO})_x$, kde $x = 0\text{-}3,57$ mol.%, který umožňoval vytvářet zmíněné mikroútvary pomocí průmyslově dostupnějšího a levnějšího CW laseru o $\lambda = 532$ nm.

V práci jsou obsaženy nové a velmi cenné poznatky z oblasti přípravy skel pro fotoindukovanou tvorbu mikroútvárů na povrchu vybraných skel o různém chemickém složení a jejich charakterizace. Jak vyplývá z uvedeného, jedná se o velké množství připravených, studovaných vzorků a velké množství získaných nových dat. Získané výsledky jsou srozumitelné a přehledně diskutovány a zpracovány ve formě obrázků, grafů a tabulek.

Práce je psána velmi pečlivě, téměř bez překlepů, je přehledně členěná, výsledky jsou přehledně prezentovány pomocí tabulek a grafů.

Překlepy nebo připomínky:

Mám jen drobné připomínky, spíše je zde uvádím proto, aby bylo zřejmé, že jsem práci četla, a pro případnou další práci s textem, rozhodně nijak nesnižují úroveň práce.

V odborném textu by se symboly veličin měly psát kurzívou. To zejména proto, aby byly v celém textu psány jednotně. Takto ve vztazích psaných pomocí nástrojů jsou symboly správně kurzívou (viz všechny vztahy 1 až 27, str. 25-62), ale všude jinde v celém textu i v seznamu symbolů, v tabulkách, obrázcích a legendách to tak není (až na výjimky, jako jsou převzaté obrázky, např. obr. 5, str. 28). Naopak, některé vztahy nejsou psány editorem rovnic a symboly zde taktéž nejsou uváděny kurzívou (viz. Tab. 4, str. 56).

Trochu překvapivé na celé práci je skutečnost, že všechny prezentované výsledky jsou zde uváděny bez standardních odchylek či chyb.

Ke studentovi mám následující dotazy:

- 1) Prezentované výsledky jsou v práci uváděny bez standardních odchylek či chyb, a to jak hodnoty v tabulkách, tak i údaje v grafech, kde nejsou žádné chybové úsečky. Znamená to, že byly hodnoty stanoveny pouze jednou? Byly experimenty pro některé vzorky opakovány pro ověření? Tato otázka je spíše jen k diskusi, protože je evidentní, že získané výsledky byly prezentovány v časopisech, prošly tedy recenzním řízením.
- 2) V Experimentální části je uvedena příprava chalkogenidového skla As_2S_3 („*Sklo As_2S_3 bylo připraveno pro použití jako modelový materiál pro kalibraci a ověření funkčnosti modifikovaného termomechanického analyzátoru, viz kapitoly 2.5 a 3.4.1.*“), ale v práci nejsou prezentovány výsledky pro tento typ skla. Jaký je tedy důvod přípravy a měření tohoto typu skla?
- 3) Můžete popsat, které parametry byly nejdůležitější pro výběr studovaných materiálů? A jak tyto parametry souvisí s tvorbou pozorovaných a studovaných mikroútvárů na povrchu těchto skel?
- 4) Z práce vyplývá, že jako důležitým parametrem pro vznik a vlastnosti mikročoček byla jejich výška. Je tento parametr mikročoček významný i z pohledu aplikovatelnosti?
- 5) Očekával byste rozdíl při tvorbě mikroútvárů na nativním povrchu připraveného skla vůči povrchu opracovanému leštěním do optické kvality?

Výše zmíněné připomínky nijak nesnižují kvalitu a množství získaných výsledků. Předložená disertační práce přináší nové poznatky a mnoho nových, zajímavých a cenných výsledků v oblasti přípravy skel pro fotoindukovanou tvorbu mikroútvárů na povrchu vybraných skel o různém chemickém složení a jejich charakterizace. Získané výsledky byly prezentovány v kvalitních IF časopisech, kde je student prvním autorem, což dokazuje výrazný a významný podíl autora na získaných výsledcích.

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

V Ústí nad Labem, 8.7.2022

doc. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D.

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor: Ing. Jan Smolík

Název práce: Fotoindukované jevy ve sklech s vysokým indexem lomu

Obor: Chemie anorganických materiálů

Školitelka: doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

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

Předložená disertační práce Ing. Smolíka se zabývá studiem fotoindukovaných jevů vytvářených na povrchu oxidových skel s vysokým indexem. Působením záření docházelo k tvorbě konvexních mikročoček, mikrokráterů nebo mikrolinií. Všechny uvedené mikroútvary by mohly najít uplatnění v optice.

V teoretická část disertační práce autor shrnuje základní poznatky o vybraných sklech. Dále se věnuje základním optickým vlastnostem a měření viskozit podchlazených tavenin skelných materiálů. Závěr teoretické části je věnován popisu nejvýznamnějších fotoindukovaných jevů. Tyto jevy jsou uváděny zejména na příkladu chalkogenidových skel. Tato část práce je zpracována velmi doobrně a přehledně.

Cílem práce bylo studium fotoindukovaných změn spojených se změnou topografie materiálu (fotoindukovaná expanze včetně tvorby linií a fotoindukované lokální odstraňování materiálu) pro přípravu mikročoček a mikrokráterů. Pro studium byla zvolena vysokoindexová skla zahrnující skla oxidová s vysokým obsahem těžkých prvků a sklo chalkogenidové.

V experimentální části práce byla popsána podrobně a přehledně: příprava chalkogenidového skla As_2S_3 a oxidových skel, broušení a leštění skel, přímý zápis laserem (tvorba mikroútvárů na povrchu skel), fotoindukované změny viskózního toku a charakterizace skel a fotoindukovaných mikroútvárů (optické, termické a magnetické vlastnosti; chemické složení skel a mikroútvárů, jejich struktura, topografie a jejich mechanické vlastnosti).

V kapitole Výsledky a diskuze autor shrnuje výsledky, které získal při studiu fotoindukované tvorby mikročoček na povrchu skel systému $PbO-Ga_2O_3$ a $PbO-ZnO-CoO-P_2O_5$. Dále byly studovány fotoindukované změny skel systému $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O$. Byla provedena charakterizace připravených skel, studována fotoindukovaná tvorba mikroútvárů, mikročoček, mikrolinií a mikrokráterů na povrchu skel, modelován přenosu tepla vzorkem během osvitů. Přídavek Bi_2O_3 příznivě ovlivňoval především prahovou hodnotu intenzity potřebnou pro tvorbu mikročoček. Jeho rostoucí koncentrace pozitivně ovlivňovala výšku vytvářených mikrolinií. Dále byly studovány fotoindukované změny viskózního toku objemových vzorků skel s odlišnými mechanismy absorpce.

V Závěru dizertant shnul získané výsledky a konstatuje, že vytvořené mikroútvary byly charakterizovány z pohledu jejich topografie. Vybrané vlastnosti - struktura, chemické složení a mechanické vlastnosti vytvářených mikroútvárů byly porovnány s vlastnostmi neosvícených skel. Všechna skla byla připravována chlazením odpovídající taveniny na vzduchu. Chemické složení a struktura použitého skla jsou parametry, které významně ovlivňují tvorbu mikročoček. Jako mechanismus tvorby mikročoček je v uvedeném systému skel za daných podmínek předpokládána lokální termální expanze spojená se zvětšením objemu přehřátého materiálu. V rámci zvolené řady skel byl pozorován výrazný vliv koncentrace CoO zejména na hodnotu optické penetrační hloubky použitého záření $\lambda = 532$ nm.

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

Doložená publikační aktivita studenta je dostatečná. Nejzajímavější výsledky byly publikovány v časopisech a ve sbornících tuzemských a zahraničních konferencí. Podle Web of Science (ke dni 30.6.2022) je disertant autorem/spoluautorem 5 impaktovaných prací.

Disertant prokázal 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 tradiční členění, „Teoretickou část“ bych ale nazval např. „Přehled o současném stavu problematiky“, pokud nemá Univerzita „doporučenou strukturu práce“,
- ✓ v práci nejsou uvedeny cíle práce ve speciální kapitole, což bývá v dizertaci obvyklé,
- ✓ občas se objeví nějaká „hantýrka“, např. str. 23 „Na druhou stranu některé vlastnosti ...“, stejná str. „Na druhou stranu, studium...“
- ✓ domnívám se, že pro čtenáře by bylo zajímavé alespoň jednou uvést obr. např. SEM nebo AFM, kde by byla názorně dokumentována povrchová morfologie vzorků např. před/po laserové expozici.

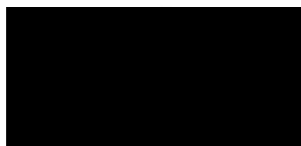
Dotazy k disertační práci

- ✓ E_g^{opt} - optická šířka zakázaného pásu, který Čech se jejím měření ve světě proslavil, její „porovnání“ s E_g a jak se E_g stanoví,
- ✓ uveďte příklad, jak jste stanovil ze spektra hodnotu E_g^{opt} , spektra leží v oblasti UV, Vis a nebo IR,
- ✓ jaké lasery byly používány pro modifikaci – myslím plyn ($\lambda = 447$ a 532 nm),
- ✓ chtěl bych se ptát - co je „Lineární index lomu“,
- ✓ co je „tenký film As_2S_3 “, str. 35 a další, jakou vrstvu můžeme nazývat obecně „tenkou“,
- ✓ Tab. 6, str. 65 - optická šířka zakázaného pásu, optická penetrační hloubka, hodnoty T_g a T_c - z kolika měření „vnikly“ uvedené hodnoty a jaká je přesnost jejich měření, podobně i některé další hodnoty – Tab. 7 – 16,
- ✓ jak jste studoval homogenitu připravených skel s různou (3-30 mol. %) dotací Bi_2O_3 ,
- ✓ chemického složení mikročocky bylo studováno EDX analýzou, nebyla náhodou použita např. XPS analýza? Ptám se, zda se neliší „složení“ povrchu a několikamikronové povrchové vrstvy.

Závěr

Na závěr svého posudku konstatuji, že i přes uvedené připomínky doktorská práce Ing. Jana Smolíka 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 30.6.2022