

POSUDEK OPONENTA HABILITAČNÍ PRÁCE

Masarykova univerzita

Uchazeč

Ing. Jiří Orava, Ph.D.

Habilitační práce

What Drives the Lability of Glass-Forming Liquids to Crystallize? Applications in Electronic, Structural and Optical Materials

Oponent

prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.

**Pracoviště oponenta,
institute**

Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Habilitační práce Jiřího Oravy je tvořena souhrnným textem (102 stran) a přílohou obsahující 22 publikovaných prací zahrnutých do habilitace (306 stran, včetně doplňujícího materiálu). Tři z těchto publikovaných prací představují kapitoly v knihách a devatenáct publikací bylo v posledních deseti letech uveřejněno v kvalitních impaktovaných časopisech a za toto období získalo 727 citací, což představuje průměrnou citovanost 38,3 na jednu práci. To je nepochybně úctyhodná citační odezva, kterou lze v uvedeném časovém intervalu považovat za nadprůměrnou i v mezinárodním srovnání. O aktuálnosti zvoleného tématu habilitační práce a kvalitě získaných výsledků tedy není pochyb.

Vlastní souhrnný text habilitační práce je velmi dobře a přehledně zpracován a provázán se zmíněnými publikacemi habilitanta. Po krátkém úvodu v rozsahu osmi stran, který je zaměřen na definitorické vymezení skelného stavu a vliv tepelné historie na kinetické a termodynamické faktory ovlivňující nukleačně-růstové procesy a strukturní relaxaci ve sklovitých materiálech.

Následující kapitola je věnována vlivu kinetické fragility na charakteristické parametry kinetiky růstu krystalů měřených s využitím širokého spektra experimentálních metod. Jde o zobecňující pohled vycházející z vlastních zkušeností habilitanta kombinovaný s dříve publikovanými výsledky jiných autorů na poměrně početném souboru nekystalických materiálů zahrnujících kovová a oxidická skla, organické molekulární systémy a chalkogenidová skla.

Třetí kapitola popisuje přímé a nepřímé experimentální techniky a výpočetní postupy využívané ke studiu a modelování kinetiky růstu krystalů s akcentem na ultrarychlou diferenční skenovací kalorimetrii (FDSC) a aplikaci tzv. Kissingerovy metody v oblasti velmi vysokých rychlostí ohřevu. Tato část vychází z autorovy doposud nejvíce citované publikace uveřejněné v Nature Materials v roce 2012 (Publication #1).

Poměrně rozsáhlá čtvrtá kapitola je věnována velmi rychlým krystalizačním procesům v chalkogenidových materiálech využívaných pro záznam informace na principu fázové změny (PCM). Podrobněji jsou zde zkoumány klasické multikomponentní

systémy jako $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) a Sb_2Te dotované atomy stříbra a indiu (AIST) a další chalkogenidové materiály.

Pátá kapitola popisuje fázové transformace v kovových sklech. Podrobněji je zde studován vliv složení a způsobu přípravy Cu-Zr-Al kovových skel na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti. Zvolená kombinace experimentálních metod s unikátním způsobem bezkontejnerové přípravy s využitím elektromagnetické levitace, umožňuje *in-situ* sledovat vývoj metastabilních krystalických fází při extrémně vysokých rychlostech ohřevu i chlazení, jako u dříve zmíněné FDSC metody. Tato část vychází z autorovy velmi dobře koncipované publikace uveřejněné v Nature Communications v roce 2021 (Publication #21). I zde lze očekávat významnou citační odezvu a využití navrženého konceptuálního přístupu dalšími badateli.

Poslední šestá kapitola habilitační práce je věnována fotoindukovaným jevům v chalkogenidových sklech s akcentem na reverzibilní fotokrystalizaci, fotoamorfizaci ale také přechodům mezi odlišnými amorfními stavy. Podrobněji je toto téma pojednáno zejména v souvislosti s prací publikovanou v roce 2013, kde je habilitant spoluautorem (Publication #3).

Formální, jazyková i grafická úroveň habilitační práce je na vysoké úrovni. Kvalita, původnost výsledků a úroveň jejich komplexní analýzy a diskuse svědčí o schopnostech habilitanta organizovat špičkový vědecký výzkum v oboru Fyzika kondenzovaných látek, ale také o jeho pedagogických kvalitách a schopnostech. Rozsah práce je mimořádný a kvalita a správnost výsledků byla mnohokrát ověřena při recenzních řízeních v renomovaných a mezinárodně uznávaných časopisech. Není pochyb, že habilitant jednoznačně prokázal způsobilost pro zdárné habilitační řízení.

Dotazy oponenta k obhajobě habilitační práce

- Kissingerova rovnice (3.1) byla původně odvozena pro teplotní závislost rychlostní konstanty v Arrheniově tvaru. Jakým způsobem bylo ověřeno, že tuto rovnici lze použít pro určení relativní závislosti rychlosti růstu krystalů v GST a jiných systémech, tj. $U(1/T_p)$, kdy je předpokládána teplotní závislost komplikovanější (Fig. 4.2) ?
- Parametr ξ vyjadřující míru odchylky teplotních závislosti viskozity a rychlosti růstu krystalů od očekávané hodnoty $\xi = 1$ se obvykle určuje na základě přímých měření viskozit a rychlostí růstu v dostatečně širokém teplotním intervalu. V habilitační práci (Fig.4.3) a v souvisejících publikacích (Fig.3, Publication #1) však viskozitní závislost tvoří jediný bod odhadnutý jinými autory z MD simulací a definitorický bod odpovídající T_g . To pochopitelně vrhá jistou pochybnost na spolehlivost určení jednak parametru $\xi \approx 0,67$, ale také na odhad fragility GST materiálu ($m \approx 90$) na základě předpokládané závislosti obou parametrů navržené Edigerem a spoluautory. Jaký je názor habilitanta na tuto otázku?
- Aplikovatelnost FDSC metody při studiu velmi rychlých procesů růstu krystalů může být významně ovlivněna setrvačností měření teploty při extrémních rychlostech ohřevu. Habilitant si je této skutečnosti vědom a uvádí (Publication

#1, Supplementary information 2.4) odhadovanou teplotní diferencí ~ 4 K na základě měření teploty tání In standardu (rychlost ohřevu 10 000 K/s). Tepelný kontakt senzoru a standardu je však zřejmě odlišný než v případě studovaného GST materiálu. Tepelná kapacita studovaného vzorku a standardu je jistě také rozdílná. Zajímal by mě odhad teplotní difference při vyšších rychlostech ohřevu (20 000 a 40 000 K/s) pro jiné standardy, které lépe odpovídají konkrétním podmínkám měření (vyšší teploty a srovnatelné parametry sdílení tepla).

- Při odhadu absolutní rychlosti růstu krystalů v amorfním materiálu GST habilitant využil Stokes-Einsteinova vztahu a výše zmíněné viskozity odhadnuté z MD simulací (Publication #1, Supplementary information 5). Jiní autoři publikovali reálně změřené hodnoty rychlosti růstu v amorfním GST metodou AFM [Kalb, Spaepen, Wuttig, Appl. Phys. Lett. 25 (2004) 5240-5242]. Mohl by habilitant provést porovnání svých odhadů s výsledky měření těchto autorů (například v rámci Fig. 2.1 uvedeném v habilitační práci) a komentovat jej?
- V kapitole 6.1 (Publication #3) je zmíněno, že přechody mezi amorfními stavy spojené se strukturními změnami v chalkogenidových filmech složení $\text{As}_{50}\text{S}_{50}$ připravených PLD metodou nejsou čistě fotoelektronické a pro plnou reverzibilitu vyžadují mírnou temperaci v blízkosti T_g . To by však ukazovalo na klasickou reverzibilní strukturní relaxaci spojenou s tepelnými cykly v oblasti skelného přechodu a pozorovanou v makroskopických vlastnostech široké řady nekrytalických materiálů. Jaký je názor habilitanta na tuto možnost?

Závěr

Habilitační práce Ing. Jiřího Oravy, Ph.D. s názvem „What Drives the Lability of Glass-Forming Liquids to Crystallize? Applications in Electronic, Structural and Optical Materials“ **splňuje** požadavky standardně kladené na habilitační práce v oboru Fyzika kondenzovaných látek.

Pardubice

Dne 20. srpna 2022

podpis