

OPONENTSKÝ POSUDEK

disertační práce Ing. Rostislava Medlína

„VYUŽITÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE PRO ZKOUMÁNÍ MULTIVRSTEVNÝCH MATERIÁLOVÝCH STRUKTUR V PODMÍNKÁCH INTENZIVNÍCH ZDROJŮ TEPLA“

vypracovala RNDr. Mariana Klementová, Ph.D.
v Praze, dne 30. května 2015

Předmětem disertační práce je využití širokého spektra metod elektronové mikroskopie (skenovací i transmisní) při studiu dvou problémů: (1) zirkoniové slitiny pro aplikaci jako nosiče a pouzdra jaderného paliva v reakci na havarijní stav reaktoru - závislost mikrotvrdosti a předchozí tepelné historie zirkoniových slitin na obsahu kyslíku, (2) tenkovrstvé solární články druhé a třetí generace s laditelnou šířkou zakázaného pásu - podrobná charakterizace vrstev.

a) Význam disertační práce pro obor

Obě témata (zirkoniové slitiny pro využití v jaderné energetice a tenkovrstvé solární články s laditelnou šířkou zakázaného pásu) jsou v dnešní době vysoce aktuální a jejich studiu se v rámci materiálového výzkumu věnuje v celosvětovém měřítku značná pozornost. Nejmodernější elektronová mikroskopie a metody s ní spojené poskytují detailní informace o struktuře, chemismu a morfologii vzorků s prostorovým rozlišením až na atomární úrovni. Charakterizace materiálů pomocí těchto pokročilých metod umožňuje vytváření materiálů s vlastnostmi „šitými na míru“ příslušným aplikacím.

b) Postup řešení problému, použité metody a splnění určeného cíle

Doktorská disertační práce měla následující cíle:

1. Stanovit závislosti lokální mikrotvrdosti na lokálním obsahu kyslíku pro všechny zkoumané slitiny zirkonia.
2. Prozkoumat závislosti obsahu kyslíku na předchozí tepelné historii slitin zirkonia a obsahu vodíku v nich.
3. Prozkoumat strukturu deponovaných tenkovrstvých struktur pro solární články druhé a třetí generace a zobrazit rozložení prvků na příčných řezech těmito strukturami.
4. Stanovit tloušťku vrstev a subvrstev tenkovrstvých struktur pro solární články a případně navrhnout vhodné úpravy technologie přípravy vrstev.
5. Získané výsledky ze struktur v tenkých vrstvách pro solární články pomocí elektronové mikroskopie porovnat s výsledky získanými pomocí RTG měření a vzájemně srovnat možnosti obou metod.

Pro stanovení cílů byly použity metody elektronové mikroskopie (SEM/EDS při studiu Zr slitin, TEM/ED/EFTEM/HRTEM při studiu tenkovrstvých solárních článků) plně odpovídající charakteru řešených problémů v kombinaci s výsledky z nanoindentačních měření, rtg. difrakce a optických metod UV-VIS spektroskopie.

Konstatuji, že cíle práce byly splněny.

c) Výsledky disertační práce a původní konkrétní přínos předkladatele disertační práce

Výsledky experimentů a následných měření Zr slitin prokázaly vliv předoxidace, prostředí žíhání a režimu žíhání na vznik oxidické vrstvy a obsahu kyslíku ve slitnách. Oxidická vrstva vznikající na slitinách zirkonia za provozních podmínek v reaktoru při LOCA události slouží jako zdroj kyslíku pro vytvoření vrstvy α -Zr se zvýšeným obsahem kyslíku (až 7 hm.%)

navazující na vrstvu oxidu. Zároveň určitá vrstva oxidu (pokud v ní nejsou trhliny) slouží u slitin i jako bariéra proti dalšímu pronikání vodíku a kyslíku. Obsah kyslíku lineárně koreluje s indentační tvrdostí slitin. Naměřená data v rámci celého projektu „Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA“ vedla ke zpřesnění difuzního modelu rozložení kyslíku v materiálu a umožnila zpřesnit podklady pro popsání vlivů kyslíku a vodíku na mechanické vlastnosti jednotlivých zirkoniových slitin.

V druhé části byly pomocí metod transmisní elektronové mikroskopie zobrazeny a popsány struktury vznikající při depozici tenkých vrstev $\text{Si}:\text{SiO}_2$ a $\text{Si}:\text{Si}_3\text{N}_4$ pro využití ve fotovoltaických článcích druhé a třetí generace. Byly určeny tloušťky jednotlivých subvrstev a tvar jejich rozhraní, které není zcela planární ale mírně zvlněné (nerovnosti se zvětšují se zvyšující se vzdáleností od substrátu). Bylo doporučeno upravit parametry přípravy vrstev pro získání optimálních tlouštěk subvrstev. Pomocí EFTEM byly stanoveny mapy rozložení křemíku, kyslíku (či dusíku) v kolmých řezech tenkých vrstev. Byly zobrazeny a změřeny krystality v subvrstvách křemíku, vzniklé po zahřátí vzorků. Krystality nemají kulovitý tvar, přičemž maximální rozměr některých krystalitů je větší než tloušťka sub-vrstvy. Získaná data z TEM byla konfrontována s daty získanými z rtg. difrakce. Získané poznatky pomohly k dalšímu pochopení chování a vlastností těchto struktur. Změny šířky zakázaného pásu způsobené změnou struktury byly dokumentovány pomocí optických měření.

Dosažené výsledky jsou originální a byly konfrontovány s výsledky srovnatelných materiálů jiných autorů.

d) Systematika, přehlednost, formální úprava a jazyková úroveň disertační práce

Práce je systematicky zpracovaná a přehledná. Nicméně, pro čtenáře zajímajícího se o pouze jedno ze dvou studovaných témat by bylo možná vhodnější práci rozdělit na dva celky se společným teoretickým úvodem. V práci chybí detailnější popis některých použitých metod a jejich experimentálních podmínek (EFTEM, energie ionizačních hran, šířka štěrbin, metoda zpracování - jump ratio/3-window method).

Práce má dobrou grafickou úpravu, všechny obrázky i tabulky jsou řádně očíslovány a odkazovány v textu. Nicméně, některé obrázky mají špatně čitelné měřítko a podmínky analýzy (např. obr. 5.1.10), některé grafy mají popisky v angličtině (např. obr. 5.2.10).

Po jazykové stránce je práce na dobré úrovni. Vyjadřování je srozumitelné, i když místy archaické až poetické (např. „*vrstvy se rozvlnily*“, „*nebylo odřezáno pozadí*“, „*slokálním rozmíšením prvků*“). Jako dnes ve všech vědeckých pracích psaných v češtině, je zde spousta anglicismů a pokusů o více či méně zdařilé překlady. Rozhodně bych tedy doporučila, zejména u zkratk, uvádět plné znění v angličtině a teprve za ním český překlad. Pozor, v metodě EBSD se jedná o „*Electron Backscatter Diffraction*“, zatímco BSE jsou „*Backscattered Electrons*“. Podrobný seznam připomínek je uveden v příloze.

e) Publikace předkladatele disertační práce

Předkladatel disertační práce prezentoval svoji vědeckou činnost celkem ve 52 publikacích (20 článků v recenzovaných impaktovaných časopisech, 23 konferenčních příspěvků a 9 výzkumných zpráv). 15 výstupů je věnováno tématu zirkoniových slitin a 5 solárním článkům. U 12 publikací je předkladatel prvním autorem. Množství publikací dokládá schopnost předkladatele samostatně kriticky zhodnotit data a prezentovat výsledky v souvislostech se současnými poznatky na celosvětové úrovni.

Závěrem konstatuji, že Ing. Rostislav Medlín, autor disertační práce „**Využití elektronové mikroskopie pro zkoumání multivrstevných materiálových struktur v podmínkách intenzivních zdrojů tepla**“ prokázal způsobilost samostatně a úspěšně řešit vědecké problémy, ovládá vědecké metody a má teoretické vědomosti jakož i experimentální zručnosti na vysoké úrovni. Proto **doporučuji** tuto disertační práci předložit k obhajobě.

Při obhajobě disertační práce žádám předkladatele, aby zodpověděl následující otázky:

1. Kterou ze zkoumaných Zr slitin byste doporučil pro využití v jaderné energetice a proč?
2. Jak si vysvětlujete rozdíl v určení tloušťky oxidické vrstvy opticky a vážením?
3. Jak si vysvětlujete obsah kyslíku 15 hm.% v oxidické vrstvě žíhané v Ar vzhledem teoretickému obsahu 26 hm.% kyslíku v ZrO_2 ?
4. Vysvětlete podrobněji přítomnost křemíkem obohacených a ochuzených subvrstev ve vzorku připraveném PVD, který se dle difrakční analýzy skládá ze dvou polymorfů SiO_2 .
5. Porovnejte výsledky z různých metod přípravy vzorků (CVD, PVD). Co je příčinou těchto rozdílných výsledků?
6. Vysvětlete, jak byly počítány velikosti krystalitů a mikrodeformace z jednotlivých difrakčních čar, a jak byl určen objem nanokrystalické fáze.



RNDr. Mariana Klementová, Ph.D.

Příloha – seznam drobných připomínek k textu

zkratky a symboly

- K - nejedná se o elektronovou hladinu K alfa, ale pouze o hladinu K (K alfa je záření)
- BCC - prostorově centrovaná mřížka (středěná zní trochu jako čistonosoplena)
- Pressurized ne Presurized

str. 4 - Tenkovrstvé solární články, jejichž teoretická účinnost je vyšší než článků připravovaných z monokrystalu křemíku, své teoretické účinnosti stále nedosahují a materiály ze kterých se připravují, jsou jedním z prudce se rozvíjejících oborů lidského zkoumání. - lépe zformulovat

str. 5 - phonon - má být fonon

str. 30 - EBSD - Electron Backscatter Diffraction (ale backscattered electrons)

str. 39 - reaktor BWR - zřejmě je myšleno PWR

str. 39 - Vliv neutrinového toku je často při nejaderných experimentech simulován iontovým bombardem, - zřejmě má být iontovým bombardováním

str. 58 - U vzorku E110 zcela chybí podmínky předoxidace, je možné je doplnit?

str. 62 - Na obrázku (5.1.4 a-e) - obrázek má pouze části a-d. Zřejmě lze tedy také vypustit větu - Poslední (5.1.4 f) je obrázek oxidické vrstvy slitiny Zry-4 po žihání v páře 950 °C po dobu 180 minut.

str. 63 - odkaz na Tab. 4.2, která neexistuje (zřejmě je myšlena tabulka 4.3.2)

str. 63 - Tloušťky vrstev po expozici jsou 32.8 μm pro páru (dříve 33.4 μm, viz tab. 4.2) a 22.6 μm (dříve 33.7 μm) pro argon. Co je myšleno údaji v závorkách? Tab 4.2 neexistuje.

str. 66 - V textu se uvádí - U vzorků byla před žiháním určena tloušťka oxidu a po ní byl ve vzorcích změřen obsah vodíku, viz tabulka 5.1.3. Popis tabulky však zní takto - Tab. 5.1.3 Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině Zry-4 po žihání. Není zcela jasné, kdy byl měřen obsah vodíku ve slitině.

str. 70 - V prvním případě byl náběh i ochlazení pozvolné, v druhém byl naopak náběh velmi prudký a ochlazení bylo do vody s ledem. Měly by být uvedené konkrétní rychlosti náběhu/zadrž/ochlazení.

str. 70 - Průběhy kyslíku a hodnoty obsahu vodíku jsou opět v grafu a tabulce. Mělo by být uvedeno číslo obrázku a tabulky (Obr. 5.1.20 a Tab. 5.1.6)

str. 71 - s lokálním rozmíšením prvků - nesrozumitelné

str. 90 - Z Obr. 5.1.58 není jasné jaké byly tři naznačené oblasti pro rtg experimenty.

str. 92 - difrakční indexy hkl se píše bez závorek

str. 94 - stringe - zřejmě se jedná o překlep, má být fringe

str. 95 - Obr. 5.2.5 ... s clonou 100 nm (ne mikrometru) - u několika obrázků

str. 96 - jaký EFTEM režim byl použit (ZL-filtrování/izolace hrana-případně která)

str. 97 - Laueho píky z polychromatické monokrystalové difrakce (ne monochromatické)

str. 99 - místo Quartz má být křemen, místo Crystlobalit má být cristobalit

Oponentský posudok
na dizertačnú prácu **Ing. Rostislava Medlína**
**„Využití elektrónové mikroskopie pro zkoumání multivrstevných materiálových
struktur v podmínkách intenzivních zdrojů tepla“**

a) Zvolená téma dizertačnej práce je dôležitá pre výskum materiálov a to v dvoch oblastiach:
I. Povlakových zirkónových zliatin s vysokou tepelnou odolnosťou pre použitie v jadrovej energetike.

II. Solárnych fotovoltaických článkov 2. a 3. generácie na báze tenkých vrstiev kremíka.

b) Ciele odpovedajú zameraniu dizertačnej práce, sú špecifikované jasne a boli splnené v celom rozsahu.

Pre charakterizáciu a vyhodnocovanie chemického zloženia, mechanických a štruktúrnych vlastností skúmaných vrstvových štruktúr boli použité moderné metódy analýz: nanointendačné meranie tvrdosti a modulu pružnosti, röntgenová difrakcia, rastrovacía a transmisná elektrónová mikroskopia spojená s energetickou disperznou spektrometriou, elektrónová difrakcia a optická spektrometria. Najmä treba oceniť úspešné aplikácie metód elektrónovej mikroskopie na analýzu rôznych vrstvových štruktúr.

c) Teoretická časť dizertačnej práce – Súčasný stav problematiky spolu s prílohami 1 a 2 – je rozsiahla a obsahuje aj detailný popis fyzikálnych javov pri interakcii elektrónov s pevnou látkou využívaných v elektrónovej mikroskopii a röntgenovej difrakcii. Zároveň sú uvedené praktické skúsenosti pri mikroanalýzach, napr. problémy s nehomogenitami, rozlíšením (typy detektorov). Vybrané kapitoly z tejto časti práce je možné priamo využiť v pedagogickej výuke, resp. v špeciálnych kurzoch.

Výsledky dizertačnej práce rozširujú doterajšie poznatky: (I.) o vytváraní oxidových vrstiev na povrchu zirkónových zliatin a pôsobení kyslíka a vodíka (vodných pár) na Zr zliatiny pri vysokých teplotách; (II.) o vplyve teploty žihania a technológie prípravy tenkovrstvových štruktúr (na bázi Si a oxidu alebo nitridu Si) na rast a vlastnosti nanokryštálov Si, ktoré menia fotónovú absorbciu intrinziekej vrstvy solárneho článku.

I. Prvá časť práce prináša dôležité poznatky o štruktúrnych, chemických a mechanických zmenách Zr zliatin pri extrémnych podmienkach, ktoré môžu nastať v priestore palivových článkov jadrových reaktorov. Medzi významné výsledky patrí:

- Detailná analýza obsahu kyslíka a vodíka v závislosti od podmienok vysokoteplotného žihania a ochladzovania.

- Určenie korelačných vzťahov medzi obsahom kyslíka a tvrdosťou Zr zliatin, ako aj objemom základnej hexagonálnej bunky Zr.

II. Časť dizertačnej práce, ktorá sa týka analýzy veľmi tenkých vrstvových štruktúr, je rozsahom relatívne menšia, ale je značným prínosom pre vývoj 2. a 3. generácie fotovoltaiických solárnych článkov. Za najvýznamnejšie výsledky v tejto problematike považujem:

- Na základe zvládnutia veľmi náročných techník elektrónovej mikroskopie na nanometrickej úrovni bolo možné zobrazit' hrúbku, štruktúru, atómové roviny a rozhrania jednotlivých nanokryštalických vrstiev kremíka a sub-vrstiev z oxidu alebo nitridu kremíka. Kombináciou metód transmisnej elektrónovej mikroskopie, elektrónovej a röntgenovej difrakcie, ako aj optickej spektrometrie, boli získané nové poznatky o multivrstvách Si/SiO₂ a Si/Si₃N₄ pripravených metódami chemickej depozície z pár (PE CVD), magnetrónovým naprašovaním a podepozičným vysokoteplotným žíhaním.
- Bol preskúmaný rast nanokryštalitov kremíka, ktoré vplyvom kvantovo-rozmerového javu spôsobili modifikáciu veľkosti šírky zakázaného pásu intrinziekej vrstvy, čo je využiteľné v najnovšej generácii tandemových solárnych článkov.

Otázky:

1. Využitie lokálnych elektrónových analýz pre makroskopické objemy nie je dostatočné pre celkové posúdenie vlastností makroskopických materiálov. Tieto lokálne analyzačné metódy je výhodné použiť pri vyhodnocovaní štruktúr a elementov v nanotechnológiách. Aké sú technické, resp. fyzikálne, limity pre analýzu veľmi malých objemov nanoobjektov (napr. v prípade Au, Ag, ZnO, ..)?
2. Môžete porovnať časovú náročnosť niektorých analýz, ako SEM, TEM, EDS, XRD?

d) Práca po formálnej a obsahovej stránke je prehľadná, vyčerpávajúca a zrozumiteľne uvádza riešenie problematiky a má veľmi dobrú vonkajšiu úpravu. Dizertačná práca má 108 strán textu a obrázkov, zoznam symbolov a skratiek, 31 literárnych odkazov, zoznam prác autora, 2 prílohy týkajúce sa spektier röntgenového žiarenia a detektorov v elektrónovej mikroskopii..

Pripomienky:

1. Kap. 4.1.4, str. 52: Vysvetliť skratku „CSM“ a odporúčam uviesť pri metóde výpočtu hodnôt tvrdosti a modulu pružnosti odvolávku na literatúru.

2. Kap.5.2.1., str. 92: Formálna chyba – správna skratka „PVD pomocou magnetronového naprašovania“.
3. Kap. 4.2.4, obr. 4.2.1: Odporúčam v časti „a“ schématicky zobrazit' uhly ν a v časti „b“ uhol ω .

e) Dizertant jednoznačne preukázal schopnosť samostatnej tvorivej vedeckej práce, čo dokumentuje aj jeho publikačná činnosť (ako autor/spoluautor) a prezentácie na domácich/medzinárodných konferenciách: 19 článkov v karentovaných a iných vedeckých časopisoch (7x je prvý alebo druhý autor), 24 článkov v zborníkoch konferencií a vedeckých univerzitných prác.

f) Na základe celkového zhodnotenia konštatujem, že predložená dizertačná práca spĺňa požiadavky k udeleniu titulu PhD. a **odporúčam** ju k obhajobe a po jej úspešnom obhájení udeliť Ing. Rostislavovi Medlínovi vedecko-akademickú hodnosť „Philosophiae Doctor“.

Bratislava, 30.5. 2015



Prof. RNDr. Vladimír Tvarožek, CSc.
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Ústav elektroniky a fotoniky