

RNDr. Petr Lukáš, CSc.

Tel.: +420 2 20941147

E-mail: lukas@ujf.cas.cz

OPONENTSKÝ POSUDEK DOKTORSKÉ DIZERTAČNÍ PRÁCE

Autor: **Zdeněk Matěj**

Název práce: **Structure of Submicrocrystalline Materials Studied by X-Ray Diffraction**

Předložená dizertační práce je zaměřena na strukturní a substrukturní charakterizaci materiálů, speciálně zrn či částic materiálů s charakteristickým měřítkem v submikronové oblasti, pomocí analýzy rentgenových difrakčních profilů. Zvolené téma je vysoce aktuální, jak vzhledem ke studovaným nanostrukturám a materiálům s ultrajemným zrnem, tak i vlastní experimentální metodě. Analýza difrakčních profilů patří k dynamicky se rozvíjejícím metodám zejména v souvislosti s rychlým rozvojem instrumentace na zdrojích synchrotronového záření a neutronů.

Autor se ve své práci detailně věnuje modelování difrakčních profilů pomocí parametrů spojených s reálnými mikrostrukturními parametry, přičemž tyto strukturní parametry modelu numericky rafinuje z celého rentgenového difrakčního záznamu. Tento přístup patří v současnosti k hlavnímu trendu v oblasti profilové analýzy. Předmětem experimentálního studia byly tři různé systémy, koloidní nanočástice zlata, vzorky mědi s ultrajemným zrnem připravené silnou plastickou deformací a nanočástice oxidu titaničitého. Z hlediska ověření modelování profilů a celého difrakčního spektra je výběr zkoumaných systémů proveden velice zdařile, částice oxidu titaničitého vykazují prakticky čistý příspěvek velikosti částic k rozšíření profilu, podobně měděné vzorky vykazují téměř výlučně rozšíření profilů vlivem poruch mříže. Částice zlata pak překvapivě vykazují oba výše uvedené efekty a výsledky demonstrují jejich spolehlivé rozlišení.

Po formální stránce je práce rozdělena do čtyř kapitol. Po úvodní kapitole následuje velice podrobný přehled teoretických popisů rozšíření difrakčních profilů, který je dle mého názoru velmi zdařilý a mohl by být použit jako základ učebního textu pro studenty. Třetí a čtvrtá

kapitola je věnována vlastním experimentálním výsledkům, pátou kapitolu tvoří závěr. Autor s poněkud zbytečnou skromností dále v appendixu předkládá popis svého vlastního programu MStruct, který považuji za velmi významnou součást dizertační práce a dokonce za jeden z jejích hlavních výsledků.

Těžiště práce je ve způsobu vyhodnocení experimentálních rentgenových spekter, srovnání různých metod profilové analýzy, interpretace získaných mikrostrukturních parametrů a jejich konfrontace s výstupy doplňkových experimentálních metod jako SEM, TEM a EBSD. V případě studie koloidních nanočástic zlata je pozoruhodným výsledkem nutnost započtení příspěvku mechanismu vrstevných chyb k popisu rozšíření difrakčních linií. Studie vzorků mědi s ultrajemným zrnem připravených silnou plastickou deformací patří ke ukázkové aplikaci dislokačního modelu rozšíření linií a v tomto případě metoda modelování celého spektra vykazuje dle mého názoru pozoruhodně dobrý souhlas. V případě kapitoly věnované studiu částic oxidu titaničitého autor přichází s nekonvenčním přístupem k popisu příspěvku velikosti částic k rozšíření profilu ve formě histogramové distribuce velikosti částic. V případě monodisperzních systémů částic autor uvádí velmi dobrý souhlas s klasickým log-normálním rozdělením velikostí, přednost této metody je ale patrná na studiu směsi částic o dvou různých středních velikostech částic.

Prosím autora o diskusi k těmto několika bodům:

1. Korelaci hustoty dislokací a velikosti mřížového parametru uvedenou v obrázku 3.9. považuji spíše za náhodnou, nicméně tento obrázek mě navádí k myšlence, zda se v tomto případě nepodílí na rozšíření profilu ještě další mechanismus – např. gradient napětí v částici nebo případně nějaká distribuce mřížového parametru v souvislosti s růstem částice v roztoku. Rozšíření interpretované v práci jako hustota dislokací je totiž korelováno nejenom s mřížovým parametrem, ale i s velikostí částice. Např. gradient napětí rostoucí s poloměrem částice by tuto korelaci mohl jednoduše vysvětlit, i když celkový efekt $\Delta a/a$ cca 6×10^{-4} je poměrně velký.
2. V případě, že modelový fit celého spektra nepopíše zcela přesně průběh pozadí mezi profily (např. obr. 3.6), nejsou takto výrazně ovlivněny fitované parametry profilů? Jinými slovy, nezpůsobí nepřesnost fitu pozadí, které není pro stanovení mikrostrukturních parametrů důležité, nepřesnost důležitých parametrů fitu? Nebylo by vhodné pro tento případ zavést do programu nástroj masky (excluded region)? Mám na mysli spíše obecné hledisko, v uvedeném případě obr. 3.6 by zřejmě ani fit s maskou nepomohl, protože píky jsou poměrně blízko vedle sebe.

3. Diskusi k obrázku 3.21 nepovažuji za příliš přesvědčivou. Dle mého názoru je zmíněný efekt způsoben elastickými mezizrnnými deformacemi (intergranular strains) v důsledku elastické anizotropie mřížce. Tento efekt je typicky bulkový a je možné ho případně simulovat pomocí některého z mikromechanických modelů. Za zajímavý efekt považuji to, že při velkém množství průchodů se tyto mezizrnné deformace částečně homogenizují (Cu-8). To by mohlo souviset s aktivací deformačního mechanismu pomocí skluzu po hranicích zrn, který je pro nanomateriály poměrně typický. V případě rentgenové difrakce je ovšem získaná informace povrchová, stav napětí zrn na povrchu je zřejmě výrazně jiný než v bulku a tudíž i podrobnější interpretace je výrazně ztížená. Předpokládám, že podobný efekt nebyl pozorován v ostatních případech studovaných částic zlata a oxidu titaničitého, protože napětí tohoto typu by mělo být v takto malých objektech odrelaxováno.

Disertační práce je sepsána způsobem, který dokládá velký nadhled autora na danou problematiku, čtenář ji konzumuje velice dobře. Kromě výše uvedených námětů k diskusi jsem v práci nenalezl výraznější nedostatky a pochybení. Při souhrnném posuzování práce mohu konstatovat, že autor dosáhl významného pokroku v analýze difrakčních profilů, zejména tím, že řadu existujících teoretických přístupů materializoval ve vlastním programu MStruct, který dokáže modelovat celý difrakční záznam. Metodologická spolehlivost procedury byla dle mého názoru velice přesvědčivě prokázána na třech různých experimentálních studiích. Závěrem konstatuji, že předložená dizertační práce jednoznačně osvědčuje rozsáhlé teoretické znalosti a experimentální dovednosti autora a jeho schopnost samostatné vědecké práce. Úroveň posuzované práce mne opravňuje k doporučení přijmout dizertační práci k obhajobě.



Petr LUKÁŠ
V Řeži, dne 1.8.2011