

OPONENTSKÝ POSUDEK DOKTORSKÉ DIZERTAČNÍ PRÁCE

„Structure of submicrocrystalline materials studied by X-ray diffraction“

Mgr. Zdeňka Matěje.

Předložena disertační práce popisuje postupy a výsledky studia reálné struktury nanokrystalických částic zlata, ultrajemnozrné mědi a jejich slitin s malým obsahem zirkonia připravených metodou ECAP (Equal Channel Angular Pressing) a nanokrystalických prášků oxidu titaničitého.

Je nutné hned zdůraznit, že přínosem práce jsou nejen konkrétní poznatky o reálné struktuře zmíněných materiálů, ale také samotné postupy resp. prostředky k jejich získání. Zejména se jedná o vlastní počítačový program MSTRUCT, popsán autorem v Příloze práce a o podrobný rozbor teorie rozšíření difrakčních profilů ve druhé kapitole.

Ta následuje po úvodní kapitole, ve které je obecný úvod do problematiky, dále jsou formulovány cíle práce a je popsána její struktura. Zmíněný obecný úvod popisuje velmi výstižně, stručně a přehledně současný stav problematiky. Podobně jasně a konkrétně jsou formulovány cíle práce, spolu se stručným popisem její struktury.

Ve druhé kapitole je podán mimořádně jasný výklad teorie rozšíření difrakčních profilů způsobeného defekty krystalové mřížky, klasifikace těchto defektů, popisu jejich uspořádání a vzájemných korelací. Zejména se jedná o Krivoglazovu teorii, Wilkensův model a z nich vyplývající modifikace, včetně popisu anizotropie dislokačního rozšíření difrakčních profilů. Autor zde podrobně vysvětluje postupy odvození jednotlivých rovnic, diskutuje oprávněnost použitých aproximací a poukazuje na souvislosti mezi jednotlivými veličinami, postupy a výsledky. Tato doplnění teorie nejsou zdaleka triviální a osobně je považuji za velmi cenná. Autor tím prokázal nejen hluboké znalosti a široký přehled, ale i značné pedagogické schopnosti. Přitom jasně vyznačil své vlastní příspěvky.

Třetí kapitola pojednává o studiu struktury submikrokrystalických kovů. Obecně se jedná o poměrně nové materiály s novými, velmi zajímavými a atraktivními vlastnostmi. Zatím však existují otevřené problémy resp. otázky. Zpravidla je nutné k výrobě těchto materiálů použít zcela nové postupy, jako např. již zmíněné ECAP. Je proto velmi žádoucí najít souvislosti jak mezi způsoby a parametry přípravy a strukturou takto připravených materiálů, tak také mezi strukturou a vlastnostmi těchto materiálů.

V první části třetí kapitoly se jedná o nanočástice zlata, které mají důležité využití v biologii, resp. medicíně. Je stručně popsána příprava vzorků a výsledky měření velikosti částic transmisí elektronovou mikroskopií a UV-VIS spektroskopií. Tyto výsledky jsou srovnány s vyhodnocením rentgenových difrakčních měření, t.j. s analýzou šířek difrakčních profilů (Williamsonovy-Hallovovy grafy a modifikované Williamsonovy-Hallovovy grafy) a metodou WPPM (Whole Powder Pattern Modelling). Kromě velikosti částic byly pomocí rentgenové difrakce získány pravděpodobnosti vrstevných chyb, hustoty dislokací a hodnoty mřížkových parametrů. Osobně si velmi cením, že z difrakčních měření bylo určeno, že se jedná o růstové (dvojčatové) vrstevné chyby, že byla určena pravděpodobnost dvojčatění a že byla zjištěna závislost této pravděpodobnosti na velikosti částic.

Ve druhé části třetí kapitoly jsou studovány procesy deformace a vývoje mikrostruktury v Cu a Cu-Zr při zpracování metodou ECAP. Tato metoda tím, že způsobí silnou plastickou deformaci, umožňuje získat ultrajemnozrné materiály. Měď je vhodný modelový materiál a malý obsah zirkonia stabilizuje její strukturu (před rekystalizací). Opět je stručně popsán postup přípravy vzorků a výsledky jejich zkoumání metodami transmisí elektronové mikroskopie, pozitronovou anihilací a metodou EBSD (Electron Backscatter Diffraction). Jako hlavní parametr přípravy vzorků byl studován počet průchodů procesem ECAP a jeho

vliv na medián log-normálního rozložení velikosti částic, velikost frakce hranových dislokací, hustotu dislokací, Wilkensův parametr korelace dislokací a pravděpodobnosti deformačních a růstových vrstevných chyb. Byl sledován také posuv difrakčních linií a byla určena energie uložena v deformačních polích dislokací. To vše z rentgenových difrakčních měření vyhodnocených metodou WPPM.

Nejen v této části však autor velmi důkladně porovnává vlastní výsledky s tím, co dosáhli jiní autoři, resp. s tím, co bylo dosaženo jinými metodami. Zrovna u výše zmíněného posuvu difrakčních linií Cu a Cu-Zr a diskusi jeho možných příčin **je zřejmý jeho velmi poctivý a velmi kritický postoj k vlastním výsledkům. O jejich správnosti proto nemám nejmenší pochybnosti.**

Na konci třetí kapitoly, v diskusi výsledků dosažených pro Cu a Cu-Zr po ECAP a také v příslušné části závěrů disertace, v kapitole páté, autor jasně naznačuje možnosti a směry dalšího postupu. **Je nutné uvést, že nejen pro tuto problematiku (Cu a Cu-Zr po ECAP) je i v ostatních částech disertace celá řada podnětů pro další výzkum struktury materiálů.**

Ve čtvrté kapitole se jedná o studium mikrostruktury prášků oxidu titaničitého. Je to materiál velmi zajímavý z mnoha hledisek, které autor na začátku kapitoly uvádí a tím zdůvodňuje, proč se daným materiálem zabývá. Stejně tak svou motivaci zdůvodňoval na začátku ostatních částí své práce. Na rozdíl od předchozích studovaných materiálů, u TiO₂ je rozšíření difrakčních profilů způsobené malou velikostí krystalických částic dominantním efektem. Z tohoto důvodu byly v této kapitole určovány průběhy rozložení velikosti krystalitů. Jednalo se jak o určení parametrů log-normálního rozložení, tak o určení rozložení velikostí ve formě histogramu. Výsledky rentgenových difrakčních měření byly porovnávány se snímkem řádkovacího elektronového mikroskopu a s měřením specifického povrchu. V obou případech bylo dosaženo velmi dobré shody.

Osobně si ve čtvrté kapitole velmi cením určování histogramu rozložení velikosti krystalitů. Autor si připravil vzorky v podobě směsí částic s různou velikostí, t.j. s bimodálním rozložením velikostí a i v tomto případě dokázal najít průběh rozložení velikostí krystalitů metodou WPPM, kterou vylepšil o logaritmické vzorkování a požití regularizační metody na řešení nekorektně zadaných úloh. Materiály s bimodálním rozložením velikosti strukturních částic jsou jedním z posledních snah vývoje nových druhů materiálů a výsledky předložené disertace se zde nepochybně velmi úspěšně uplatní.

Z písemného vyhotovení disertační práce a také z předchozího textu tohoto posudku je nepochybné, že **autor vykonal obrovské množství velmi důkladné a velmi kvalifikované práce v mimořádně aktuální oblasti výzkumu v oboru fyziky kondenzovaných látek a materiálového výzkumu.** Potřebnou pomoc spolupracovníků při přípravě vzorků a použití jiných metod (než rentgenové difrakce) velmi konkrétně vyznačil. **Dosáhl celou řadu výsledků důležitých pro další rozvoj vědy a pro praxi. V předchozím textu jsem explicitně uvedl některé z nich, které podle mně lze považovat za nové vědecké poznatky.**

Velké množství velmi cenných výsledků dosáhl autor správnou volbou metod, zcela adekvátních cílů práce a tyto cíle beze zbytku splnil. Znova připomínám, že sám významně přispěl k propracování zmíněných metod, resp. prostředků umožňujících popsané cenné výsledky získat.

Samotné písemné zpracování disertace má podle mně špičkovou úroveň. Tím nemyslím jen perfektní grafickou úpravu, kvalitní tisk, přehledné tabulky a barevné obrázky, ale hlavně jasné logické a věcné členění, které jsem v textu tohoto posudku stručně popsal. Kromě již zmíněné motivace na začátku každé části, podává autor na jejím konci stručné shrnutí. Přestože uvádí velké množství informací, které navíc konfrontuje s velkým množstvím literárních odkazů (269), není problém se v tom orientovat. Přispívá k tomu i zcela

zanedbatelný počet překlepů, které vůbec nesnižují srozumitelnost textu. Jedině v případě popisu obrázku 3.16 na str. 73 jsem se pozastavil nad tím, že by se mělo jednat o Laueho snímky na zpětný odraz. Z textu je totiž zřejmé, že se jedná o snímky polykrystalických vzorků s charakteristickým rentgenovým zářením. Osobně bych označení „Laueho snímky“ ponechal pro difrakci spojitého rentgenového záření na monokrystalech. To však nic nemění na skutečnosti, že zmíněné snímky velmi názorně dokumentují zajímavý nemonotónní vývoj mikrostruktury vzorků po opakovaných zpracováních metodou ECAP.

Dovoluji si navrhnout, aby autor v rámci prezentace své disertace, resp. při následné diskusi stručně pojednal o veličině R_e – *outer-cut of dislocation radius* – efektivní poloměr dosahu dislokací - (str. 59-60). Tato veličina vystupuje, kromě jiného, ve vztahu mezi hustotou dislokací a mikrodeformací u modifikovaného Williamsonova-Hallova grafu. Přitom může být explicitně určena jen pomocí modifikované Warrenovy-Averbachovy metody (J. Gubicza and T. Ungár, *Z. Kristallogr.* **222** (2007) 567-579). Zajímá mně názor autora na oprávněnost aproximace navržené v práci T. D. Shen *et al.*, *Phys. Rev.* **B72** (2005) 014431, případně na další možnosti při řešení uvedeného problému.

Na závěr konstatuji, že **předložena disertační práce zcela jednoznačně prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé práci a doporučuji ji k obhajobě.**

11. 8. 2011

Ing. Marian Čerňanský, CSc.
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i. v Praze