

Posudek doktorské disertační práce ing. Lukáše Stržíška: Chalkogenidová skla pro fotoniku

Studium chalkogenidových skel s důrazem na jejich využití ve fotonice představuje aktuální problematiku řešenou v řadě renomovaných laboratoří. Chalkogenidová skla mají velký aplikační potenciál v důsledku transparentnosti v infračervené oblasti spektra, vysokým indexům lomu a nelineárním optickým vlastnostem. Studovaná sulfidová skla jsou vysoce transparentní v široké spektrální oblasti ~ 600 nm-9 μm a systémy obsahující Ga jsou charakterizovány relativně vysokou rozpustností iontů vzácných zemin, což dále podstatným způsobem rozšiřuje jejich aplikační využití. Vyhledávání vhodných kombinací hostitelské skelné matrice a dotujících iontů vzácných zemin s ohledem na efektivní zářivou rekombinaci v rámci 4f-4f elektronových přechodů a efektivní fotonovou up-konverzi považují za vysoce aktuální a to jak z hlediska základního výzkumu, tak z pohledu možných aplikací.

Předkládaná práce o rozsahu 129 stran je přehledně členěna do čtyř kapitol zahrávaných úvodním a závěrečným textem. Seznam literárních odkazů čítající 178 položek shrnuje aktuální stav studované problematiky a mapuje poslední vývoj v oblasti studia optických, spektroskopických a luminiscenčních vlastností sulfidových skel dotovaných ionty vzácných zemin.

Teoretická část shrnuje základní vlastnosti chalkogenidových skel, fotoluminiscenční (FL) vlastnosti včetně kinetických modelů doznívání fotoluminiscence, mechanismy fotonové up-konverze a spektroskopické vlastnosti iontů vzácných zemin v rámci Juddovy-Ofeltovy teorie a stručně je zmíněna i McCumberova teorie pro korelaci emisních a absorpčních spekter iontů vzácných zemin.

V experimentální části je stručně popsána příprava objemových chalkogenidových skelných materiálů dotovaných vybranými ionty vzácných zemin a tenkých vrstev připravených metodou pulzní laserové depozice z objemových skel. Kapitola dále zahrnuje stručný výčet experimentálních metodik využitých pro charakterizaci připravených vzorků. Důraz je kladen zejména na metody pro optickou charakterizaci.

Výsledky pro tři studované skelné systémy jsou uvedeny v další kapitole. Nejprve jsou uvedeny výsledky pro $(\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65})_{99.5}:\text{Er}_{0.5}$ ($x=0.5-5.0$ at%) systém, kde je studován vliv substituce galia za antimon na různé vlastnosti připravených skel, s důrazem na fotonovou up-konverzi. Tento skelný systém je studován velmi zevrubně pomocí transmisní a FL spektroskopie, časově rozlišené luminiscence a pomocí spektrální elipsometrie (index lomu). Spektrální měření jsou doplněna diferenční kompenzační kalorimetrií. Transmisní spektra jsou využita pro spektroskopickou analýzu 4f-4f přechodů pomocí Judd-Ofeltovy analýzy a pro korelaci absorpčních a emisních spekter v rámci McCumberovy teorie. Následuje zkoumání vlivu současného dotování skla $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{7.5}\text{Sb}_{2.5}\text{S}_{65}$ ionty Er a Nd, jejichž celková koncentrace nepřesáhne 0.5 at% na efektivitu fotonové up-konverze s ohledem na možné mechanismy tohoto jevu. Poslední část této kapitoly je věnována studiu skelného systému $(\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{As}_x\text{S}_{65})_{99.5}:\text{Er}_{0.5}$ ($x=2-3$ at%). Pozornost je upřena na fotonovou up-konverzi a na Stokesovy emisní procesy.

Rozsáhlá diskuse získaných výsledků je náplní poslední samostatné kapitoly. Nejprve je analyzován vliv syntézy připravených skelných systémů (zejména vliv teplotní historie v průběhu přípravy) na intenzitu pozorovaných luminiscenčních pásů. Tato část je doplněna diskusí vlivu nečistot, které lze přiřadit absorpčním pásům pozorovaným pomocí infračervené spektroskopie. Dále jsou

diskutovány termické vlastnosti připravených skel, závěry plynoucí z Judd-Ofeltovy analýzy a velmi podrobně jsou rozebrány výsledky získané pomocí FL spektroskopie.

Práce je velmi dobře napsána, má logické a systematické členění. Dosažené experimentální výsledky a jejich zpracování snesou náročná mezinárodní měřítka. Lze však nalézt i některé formální nepřesnosti a pochybení. Např. v Obr. 4 je prohozeno označení vodivostního a valenčního pásu a některé použité symboly jsou vysvětleny pouze ve speciálním oddílku na začátku práce, ale ne v textu před jejich prvním použitím (např. $4f \leftrightarrow 4f^*$ elektronové přechody).

K diskusi při obhajobě mám následující náměty (otázky):

- Anti-Stokesovské emisní procesy (up-konverze) probíhají s podstatně menší pravděpodobností ve srovnání se Stokesovými emisními procesy. V této souvislosti prosím o doplnění zářivých výkonů použitých pro excitaci Stokesových a anti-Stokesových procesů v presentovaných FL výsledcích.
- FL spektra, která mapují Stokesovy emisní procesy při excitaci pomocí 808 a 980 nm (Obr. 18 a 19) dokumentují pouze $4f-4f$ přechody iontů Er^{3+} při 1530 a 2700 nm. Přechody při vlnových délkách 810, 850, 980 a 1230 nm nebyly měřeny nebo nebyly pozorovány?
- Máte nějaké vysvětlení proč na Obr. 20 není rozlišena jemná struktura přechodu ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ačkoliv pro stejný materiál a stejnou teplotu je na Obr. 18 a 19 jemná struktura tohoto přechodu dobře rozlišena?
- Popis závislosti absorpčních pásů, presentovaných na Obr. 31, na koncentraci příslušné vzácné zeminy, speciálně popis chování pásu (6), který představuje konvoluci tří absorpčních pásů (Nd^{3+} a Er^{3+}), je poněkud zvláštní. Nevede totiž zřetelně k závěru, že absorpční pás (6) vykazuje stejnou koncentrační závislost jako absorpční pásy generované výlučně přechody v iontech Nd^{3+} - např. pásy označené jako (5) a (7). Je nějaký zvláštní důvod pro použitou formulaci?
- Byl na vzorcích Ge-Ga-Sb-S:Er/Nd pozorován emisní pás 2700 nm při excitaci vzorku vlnovou délkou 1550 nm v analogii k datům na Obr. 20 pro vzorek dotovaný pouze Er^{3+} ionty? Při excitaci vlnovou délkou 1550 nm jsou na tomto materiálu uvedeny pouze up-konverzní emisní přechody.
- Pro měření FL spekter byly využity aparatury s různým uspořádáním geometrie pro excitaci vzorků. Byly tyto různé způsoby excitace vzorku, nějak specificky využity při studiu FL spekter?

Disertační práce Lukáše Střížíka představuje zajímavý a dobře zpracovaný příspěvek ke studiu sulfidových skel dotovaných ionty Er^{3+} a Nd^{3+} a obsahuje originální výsledky, částečně již publikované ve dvou pracích a presentované na mezinárodních konferencích. Téma disertační práce je aktuální a všechny sledované cíle byly splněny s využitím adekvátních metod.

Autor prokázal schopnost samostatné tvůrčí práce, získal nové výsledky mezinárodní úrovně a přispěl k rozšíření poznatků v oboru amorfních chalkogenidů. Doporučuji proto předloženou disertační práci Ing. Lukáše Střížíka přijmout k obhajobě.

V Praze dne 3. 11. 2014



RNDr. Jiří Zavadil, CSc.

Posudek na disertační práci Ing. Lukáše Strážníka

Chalkogenidová skla pro fotoniku

V předložené disertační práci je zpracováváno téma, které je již na školitelském pracovišti klasikou – chalkogenidová skla studovaná z různých úhlů pohledu. Zde se jedná o skla určená pro fotonické účely, a podle toho byl vybrán nejen užší okruh materiálů, ale také metody jejich charakterizace. Je zřejmé, že i když je tato problematika na Katedře obecné a anorganické chemie FCHT University Pardubice studována již poměrně dlouhou dobu, je zde stále ještě výrazný potenciál nahlížet nové možnosti jak z hlediska základního, tak i aplikovaného výzkumu.

V předkládané disertační práci byla studována skla systému Ga-Ge-Sb(As)-S:Er³⁺(/Nd³⁺) z hlediska jejich termických a hlavně spektroskopických vlastností se zaměřením na jejich využití ve speciálních moderních fotonických součástkách.

Práce má tradiční členění. V úvodní části jsou popsány teoretické principy týkající se vlastností chalkogenidových skel a metod, které jsou pak dále použity v Experimentální části. Tato část práce je velmi dobře zpracována a svědčí o důkladnosti a porozumění disertanta této problematice. Zpracování literatury je věnována poměrně malá část textu, což je ale pochopitelné vzhledem k rozsahu publikované literatury, takže se autor omezil jen na ty údaje, které mají užší souvislost s řešenou problematikou. Postrádám zde však podrobnější údaje o konkrétních systémech studovaných v této disertační práci, o kterých zřejmě již nějaké literární údaje existují. Autor se omezil pouze na stručné konstatování, že umožňují dobrou rozpustnost iontů Ln³⁺ a uvádí několik citací, z nichž jedna je z tohoto roku a disertant je hlavním autorem. Uvítala bych, kdyby autor ve své úvodní prezentaci stručně uvedl, co bylo o těchto systémech známo před tím, než na nich začal pracovat on sám.

Vlastní výsledky a jejich diskuze jsou pak uvedeny na téměř 80 stránkách textu, což je úctyhodný rozsah. Všechna měření jsou doložena tabulkami (celkem 15) a grafy (celkem 41). Výzkum byl zaměřen na možnosti „ladění“ využitelných spektroskopických vlastností změnou chemického složení skla. Na základě výsledků měření byl mj. posouzen vliv substituce antimonu (případně arsenu) za galium na spektroskopické a termické vlastnosti studovaných luminoforů a s použitím Judd-Ofeltovy a McCumberovy teorií jsou zde charakterizovány i další vlastnosti důležité pro posouzení vhodnosti těchto skel pro zamýšlené praktické využití jako teplotní senzory, lasery pro použití v chirurgii, up-konvertory, LIDARy, EDFA apod. Zvláštní pozornost byla pak věnována luminoforům typu (Ge₂₅Ga_{7,5}Sb_{2,5}S_{6f})_{99,5}Er_{0,5-x}Nd_x pro jejich potenciální využití v teplotních senzorech.

Cíle práce byly zřetelně formulovány a výsledky i jejich vyhodnocení jsou dobře doloženy a prezentovány. Líbil se mi přehledný „průvodce“ disertací uvedený v kapitole 1. Úvod. Tabulky i grafy mají dobrou grafickou úroveň i vypovídací hodnotu. Autor měl k dispozici velmi dobrý přístrojový potenciál a vysokou odbornou úroveň školícího pracoviště a tyto možnosti plně využil, a nepochybně využil i svých zahraničních pobytů na renomovaných pracovištích zabývajících se podobnou problematikou. Rozsah i úroveň zpracování tématu svědčí o dobré teoretické přípravě a důslednosti. Text je psán srozumitelným jazykem, argumentace je přesvědčující. Z práce je zřetelná poctivá snaha o uchopení daného tématu a zaujetí pro jeho celistvé zpracování. I když je obtížné celkově vyhodnotit a přehledně rozřadit

tak velké množství experimentálních výsledků považují kapitoly „Diskuze“ a „Závěr“ za zdařilé. Způsobem zpracování disertace je možné tuto práci považovat za přínos nejen pro aplikovaný ale také pro základní výzkum.

V práci jsem našla jen několik formálních nedostatků a drobných chyb a překlepů, které jsem označila přímo v textu. V průběhu obhajoby bych ráda, aby se autor explicitně vyjádřil k následujícím dotazům, resp. připomínkám:

- Na str. 25 je uvedeno že ...aby nedocházelo k dipól-dipólovým interakcím... „vzdálenost mezi jednotlivými ionty Ln^{3+} musí být přibližně $\geq 0,5 \text{ nm}$ “. Zajímá by mne zdroj tohoto údaje.
- Str. 25: ...rozpuštěnost Ln^{3+} v chalkogenidových sklech může být výrazně zvýšena přidáním chalkogenidů Ga^{3+} . Jsou známy nějaké údaje o použití také chalkogenidů In^{3+} ?
- Jakým způsobem byly utavené vzorky skel vyjímány nepoškozené z křemenných ampulí, takže je pak bylo možné nařezat na tenké destičky?
- V části 4.3 jsou uváděny výsledky získané u skel, kde byl antimon nahrazen arsenem. V některých vlastnostech se tato skla lišila. Bylo by možné některé z rozdílných vlastností vysvětlit nejen menší velikostí arsenu, ale také jeho kovalentnějším charakterem ve srovnání s antimonem?

Závěrem konstatuji, že předkládaná disertační práce Ing. Lukáše Střížka má velmi dobrou úroveň, disertant získal řadu původních výsledků, využil moderní dostupné experimentální metody a mimo vši pochybnost prokázal, že je schopen samostatné vědecké práce. Doporučuji tuto práci k obhajobě a udělení titulu Ph.D.

V Praze dne 30. října 2014


RNDr. Jarmila Špírková, CSc.

Pardubice, 31. října 2014

Oponentský posudek disertační práce

“Chalkogenidová skla pro fotoniku” Ing. Lukáše Stržíška

Předložená disertační práce v klasickém členění obsahuje 133 stran textu. Kladně lze hodnotit poměrně rozsáhlou a detailně zpracovanou teoretickou část práce. Jednoznačně pozitivně lze posuzovat množství práce autora v oblasti spektroskopické charakterizace připravených materiálů i vcelku logických závěrů.

Spíše negativní dojem budí absence vize/strategie celé práce i relativně nízký počet syntetizovaných vzorků (pouze 9 vzorků, počítal-li oponent správně). Název práce je diskutabilní; jistě by bylo možno nalézt vhodnější název práce, který by korespondoval s obsahem. Není zřejmé, co vedlo k výběru studovaných složení skel. Není naprosto zřejmé, proč a za jakým účelem byly připraveny tenké vrstvy studovaných materiálů. Zcela chybí definice cílů práce. Přestože jsou v experimentální části uvedeny metody XRD, SEM-EDX a stanovení hustoty, v práci chybí prokázání amorfního stavu preparátů, uvedení reálného chemického složení vzorků a získané hodnoty hustot.

Obvykle je strategie při studiu skel dotovaných ionty vzácných zemin odlišná; pro Judd-Ofeltovy výpočty se používají vyšší koncentrace dopantu (pro přesnější určení experimentálních sil oscilátorů f-f elektronových přechodů) a pro měření dosvitů luminiscence pak nízké koncentrace (pro správné určení dob života elektronů na excitovaných hladinách).

V anotaci je uvedeno, že jsou studovány spektroskopické a termické vlastnosti luminoforů s ohledem na jejich chemické složení a strukturu. V práci se nicméně neobjevuje nic o vlivu struktury, pomineme-li vliv struktury v teoretické rovině, která je diskutována.

K předložené práci mám následující formální připomínky:

- 1) V práci se objevuje řada nepřesností ať už jazykového rázu (chybný slovosled a větná stavba – autor se pravděpodobně nedokázal vymanit z vlivu použité anglické literatury) či rázu faktického (např. str. 16, optická propustnost je vysoká nebo nízká, nikoli však široká; str. 17, vznik homopolárních vazeb není způsoben (pouze) malým podílem iontovosti chemických vazeb; str. 20, vysoká hodnota reálné složky indexu lomu – chybí komplexního indexu lomu, apod.)

- 2) Práce není prosta překlepů, např. str. 20, extinkčním (má být extinkčním), str. 24 ...valenčního pásu tvořený... (má být tvořeného), dopována (má být dopovaná), str. 30 většinou (má být většinou), atd.
- 3) Bylo by bývalo vhodné uvádět použité literární zdroje častěji než pouze na koncích odstavců – typickým příkladem jsou druhý a třetí odstavec na str. 25.
- 4) Některé věty jsou obtížně pochopitelné nebo nedávají zřejmý smysl, např. str. 25, druhý odstavec, řádek 5-6.

K předložené práci mám dále faktické připomínky a dotazy.

- 1) Použití elektronového přechodu ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ iontů Er^{3+} pro výpočet Judd-Ofeltových parametrů je zejména u skel $(Ge_{25}Ga_{10-x}Sb_xS_{65})_{99,5}Er_{0,5}$, kde $x=2,5$ a 5 diskutabilní.
- 2) V práci by bylo bývalo vhodné uvést experimentální síly oscilátorů jednotlivých elektronových přechodů a příslušné maticové elementy $\langle (S, L)J \| U^{(l)} \| (S', L')J' \rangle$.
- 3) Vzhledem k odlišnému počtu elektronových přechodů použitých k výpočtu Judd-Ofeltových parametrů iontů Er^{3+} souvisejícímu s posunem krátkovlnné absorpční hrany studovaných skel s rostoucím obsahem Sb nemají pravděpodobně uvedené trendy v hodnotách Judd-Ofeltových parametrů dostatečnou vypovídající hodnotu.
- 4) V práci chybí porovnání spočtených Judd-Ofeltových parametrů iontů Er^{3+} s literárně dostupnými údaji tabelární formou, kterou by čtenář jistě uvítal.
- 5) Vzhledem k hypersensitivitě elektronového přechodu ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ by bylo bývalo vhodné provést Judd-Ofeltovu analýzu za použití normalizované fitovací procedury, viz např. Quimby Opt. Lett. 20 (1995) 2021 či Goldner J. Appl. Phys. 79 (1996) 7972. Proč nebyla tato analýza provedena?
- 6) Pro iont Er^{3+} v chalkogenidových sklech je určení parametru Ω_2 obecně obtížné, neboť u obvykle pozorovaných elektronových přechodů je $\langle (S, L)J \| U^{(2)} \| (S', L')J' \rangle$ nenulové pouze pro přechody ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Proto použití standardního Judd-Ofeltova aparátu neumožňuje dobré stanovení parametru Ω_2 . Navíc u vzorku obsahujícího 5 at. % Sb nebyl k výpočtům použit ani přechod ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, což vede k nižší validitě výpočtu parametru Ω_4 vzhledem k tomu, že nenulové zůstávají pouze $\langle (S, L)J \| U^{(4)} \| (S', L')J' \rangle$ pro přechody ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$.
- 7) V práci je uvedeno, že dopant byl použit v elementární formě, přestože lanthanoidy jsou známé svou nestabilitou na vzduchu. Jakým způsobem byl řešen tento problém?
- 8) Není zcela zřejmé, proč byl studován vliv zvyšující se koncentrace Sb ve sklech, neboť muselo být zřejmé, že vzhledem k posunu krátkovlnné absorpční hrany k nižším energiím bude pozorovatelnost elektronových přechodů mezi diskretními energetickými stavy iontů Er^{3+} limitována.
- 9) Str. 59, druhý odstavec. Výsledky uvedené v tabulkách 8-10 nejsou diskutovány na str. 56-58.

- 10) Poněkud překvapivá je absence emise při 4,5 μm (zářivý přechod $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ iontů Er^{3+}), která je ve sklech systému Ga-Ge-Sb-S pozorována (např. Moizan et al., Opt. Mater. 31 (2008) 39). Jaké je vysvětlení?
- 11) Str. 61, poslední věta. Prosím vysvětlit.
- 12) Str. 63 i další. Termín „koeficient determinace“ je pravděpodobně použit chybně.
- 13) Str. 65-67. Chybí vysvětlení, proč jsou v Tab. 8-10 uvedeny hodnoty τ pro 1,52, 1,54, 1,55 μm v případě emise při 1,5 μm (analogicky 2,73 a 2,79 μm pro 2,7 μm emisi, 0,81 a 0,82 μm pro 0,8 μm emisi a 0,98 a 1,0 μm pro 0,99 μm emisi).
- 14) Není zřejmé, co vedlo autora k použití vzorků s vysokou koncentrací iontů Er^{3+} (0,5 at. %) pro měření dosvitu luminiscence. Není zřejmé, proč nebyly připraveny a studovány vzorky s různou koncentrací iontů Er^{3+} .
- 15) Str. 72, poslední odstavec. Tvzení, že některé energetické hladiny iontů Nd^{3+} a Er^{3+} mají podobnou velikost, je nesprávné.
- 16) V tabulkách 8-15 by bylo záhodno uvést směrodatné odchylky stanovení τ .
- 17) V práci chybí výpočty a výsledky Judd-Ofeltových parametrů iontů Er^{3+} pro skla s obsahem As. Také chybí výsledky termické analýzy pro tyto vzorky. Proč?
- 18) Str. 89. Vzhledem k absenci Judd-Ofeltových parametrů iontů Er^{3+} pro skla s obsahem As poněkud postrádá smysl diskuze týkající se rozdílů v hodnotách τ mezi skly s příměsí Sb a As.
- 19) Str. 93. Prosím vysvětlit posun emisních pásů přisouzený odezvě přístroje při měření slabých signálů.
- 20) Str. 94. „Koncentraci některých druhů nečistot lze snížit zvýšením teploty taveniny při syntéze studovaných skel...“ Bylo toto v práci potvrzeno, např. IČ spektroskopii (obr. 49 je nevypovídající)?
- 21) Je zřejmé, že pro anti-Stokesovy přechody bude validita hodnot jejich kvantových účinností nízká, nicméně čtenář by očekával zjištěné sumárně uvedené hodnoty kvantové účinnosti alespoň pro všechny Stokesovy přechody.
- 22) Bylo by bývalo vhodné v práci porovnat spektroskopické vlastnosti připravených skel se sklem bez příměsí Sb/As. V kontextu předložené práce není zjevné, jaké výhody příměs Sb/As přináší.
- 23) V práci se několikrát operuje s přítomností $-\text{CH}_2-$ nečistot v připravených materiálech. Jaký je zdroj těchto nečistot? Byla přítomnost $-\text{CH}_2-$ nečistot prokázána (obr. 49 toto neprokazuje)?

Přes výše uvedené nedostatky doporučuji práci k obhajobě a po úspěšné obhajobě navrhuji Ing. Lukáši Střížíkovi udělení titulu Ph.D.



doc. Ing. Petr Němec, Ph.D.