

Oponentský posudek disertační práce

Název práce: Chalkogenidová skla dotovaná prvky vzácných zemin pro upkonverzi a jejich potenciální aplikace v oblasti fotoniky

Autor: Ing. Vít Prokop

Školitel: Prof. Ing. Tomáš Wagner, DrSc.

Disertační práce je zaměřena na studium amorfních luminoforů na bázi chalkogenidů o složení Ge-Ga-(As)-S dopovaných různými koncentracemi iontů Er^{3+} . Disertace je složena ze tří částí. V první části je studován systém o složení $(\text{GeS}_2)_{90}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{10-x}\text{Er}_x$, kde $x = 0,01-0,5$ at.% Er^{3+} . Pozornost v této kapitole byla věnována především studiu dynamiky upkonverzních procesů, zodpovědných za populaci „zelené“ ($\lambda \approx 550$ nm) energetické hladiny Er^{3+} : $^4\text{S}_{3/2}$. Druhá část recenzované práce je věnována studiu systému $[(\text{GeS}_2)_{86}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{14}]_{0,225}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,775}$: $x\text{Er}_x$, kde $x = 0,01-1$ at.% Er^{3+} . V třetí části disertace je pak studováno pět chalkogenidových luminoforů se složením skelné matrice $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 10, 14$ a 20 at.% ve které se substitucí postupně nahrazovala sloučenina GeS_2 za Ga_2S_3 . Mohu konstatovat, že zvolené téma je vědecky aktuální a potenciálně vysoce přínosné pro praktickou aplikaci v oblasti materiálů významných pro budoucí vývoj v oblasti optiky a fotoniky. Téma disertace je součástí dlouhodobého výzkumného programu, který je na školícím pracovišti řešen na vysoké mezinárodně srovnatelné úrovni, což garantuje i odpovídající úroveň posuzované disertační práce.

Posuzovaná práce je rozdělena do dvou částí, první část je zaměřena na vysvětlení základních chemických a fyzikálních vlastností amorfních chalkogenidů dopovaných trojmocnými ionty Ln^{3+} . Důraz je zde kladen na spektroskopické vlastnosti iontů lanthanoidů Ln^{3+} a jejich optické vlastnosti vzniklé v důsledku $4f \rightarrow 4f'$ elektronových přechodů a také na vysvětlení základních principů kvadraturní frekvenčně rozlišené spektroskopie. Zpracování této části práce považuji za velmi kvalitní. Kapitola je přehledná, přiměřeně stručná a prokazuje velmi dobrý přehled disertanta o teoretických základech problematiky. K obsahu této kapitoly nemám žádné negativní připomínky nebo výhrady a považuji ji za kvalitní součást disertační práce.

Za pozitivum disertační práce považuji i detailní stanovení cílů, což umožňuje čtenáři lepší orientaci v rozsáhlých presentovaných výsledcích.

Experimentální část disertace, a to jak část syntetická, tak i charakterizační, je zpracována přehledně a přiměřeně stručně. V této části je popsána jak syntéza vzorků, tak i jejich chemická a optická charakterizace. Popis považuji za dostatečně detailní, přiměřený řešené problematice a nenašel jsem v něm zjevné chyby a nepřesnosti. Nemám k této části žádné negativní připomínky.

Kapitola 5.1. popisuje optické a strukturní vlastnosti skelného systému Ge-Ga-S: s obsahem $0,01-0,5$ at.% Er^{3+} . Teoretické složení je experimentálně potvrzeno pouze EDS analýzou, která navíc obsah erbia detekuje jen při koncentracích nad $0,5$ %. Ve spojení s XRD analýzou by však mikroskopická studie měla odhalit případné nehomogenity, takže považuji použitý přístup za akceptovatelný. Tuto část vhodně doplňuje i Ramanova spektroskopie.

V další části disertace pak je popsán vliv koncentrace dopovaného Er^{3+} v systému $(\text{GeS}_2)_{90}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{10}$ na intenzitu přechodu mezi energetickými hladinami Er^{3+} : $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ a zároveň i vliv dopování na změnu parametru energetického přenosu. I tuto kapitolu považuji za dobře zpracovanou.

V další kapitole je detailně studován vliv přísady arsenu do chalkogenidových skel Ge-Ga-(As)-S a změna dopantu z elementárního Er na sloučeninu ErCl_3 a jejich vliv na optické vlastnosti a strukturu amorfních luminoforů. Tyto luminofory by měly vykazovat vyšší míru sklotvornosti a tepelnou stabilitu při zachování vysoké rozpustnosti iontů Er^{3+} . Při vyšších koncentracích Erbium byla již pozorována určitá heterogenita vzorků jak na XRD, tak na SEM snímcích. Na obrázku 25 z popisu sice není úplně zřejmé, který obrázek odpovídá které koncentraci Er^{3+} , nicméně z kontextu a dalšího textu je to zřejmé. Rozbor procesu UCPL emisí v dalším textu považuji za detailní a nemám k němu připomínky.

Cílem kapitoly 5.3. pak bylo připravit a porovnat mezi sebou amorfní luminofory s měnicím se složením skelné matrice a formou použitého dopantu. Cílem této kapitoly bylo studium závislosti změn ve složení a struktuře hostitelské matrice a chemického složení dopantu na spektroskopické vlastnosti luminoforů. Mohu konstatovat, že tato kapitola důkladně tento vliv rozebírá a přispívá tak k pochopení podstaty procesů probíhajících při UCPL emisi.

Považuji za pozitivní stránku disertace, že je zakončena kapitolou „Závěr“, která výsledky presentované rozsáhlé studie shrnuje. Vcelku považuji disertaci za kvalitní a dobře zpracovanou. Mám k ní jen minimum dotazů, které nijak její úroveň nesnižují.

Hodnocení kvality disertační práce je usnadněno i tím, že výsledky byly vesměs již publikovány v kvalitních mezinárodních časopisech s náročným recenzním řízením. Publikované výsledky jsou sice kolektivním dílem, takováto situace je však v současné době zcela samozřejmá. Negativní připomínky k práci nemám. Jako celek je disertace sepsána pečlivě bez zjevných chyb a překlepů, je členěna logicky a je psána dostatečně srozumitelně.

Dotazy a připomínky:

1. Podle jakých kritérií rozlišujete u vzorků krystalický a amorfní charakter. Z formálního hlediska by mohly být vzorky na obr. 14, 24 a 25 interpretovány třeba i jako krystalické s velmi malými rozměry částic.
2. Obr. 13. Podle textu mělo trvat chlazení na laboratorní teplotu desítky hodin, obrázek ukazuje ale dobu podstatně kratší. Jak tomu bylo doopravdy a má režim tohoto chlazení vliv na konečné vlastnosti produktu.
3. Jak rozumět větě „Měrná hmotnost objemových vzorků (ρ) byla stanovena Archimedovou metodou, tedy vážením vzorků na vzduchu a v kapalině (v deionizované vodě, při laboratorní teplotě), tato metoda byla využita pro následný výpočet koncentrace Ln^{3+} iontů ρ (cm^{-3}) ve výše zmíněných chalkogenidech“. Jakým způsobem byla koncentrace Ln^{3+} iontů v jednotkovém objemu vypočtena?
4. S jakou reálnou přesností bylo stanoveno chemické složení vzorků pomocí EDS. Byla metoda nějak kalibrována? Koncentrace Er^{3+} menší, než 0.5 % skutečně nebyly na EDS spektrech viditelné?
5. Disertant je spoluautorem několika publikací v odborných časopisech tematicky zaměřených na oblast studovanou v disertaci. Je tedy zřejmé, že se jedná o živé téma. Zajímalo by mne, jaké praktické dopady mohou výsledky disertace mít.

Závěrem konstatuji, že podle mého názoru Ing. Vít Prokop splnil požadavky, vyžadované pro udělení titulu PhD příslušnými zákony. Doporučuji proto, aby práce byla přijata k obhajobě.

V Řeži 10. 6. 2021

Ing. Jan Šubrt, CSc.
