

**Oponentský posudek na disertační práci ing. Tomáše Netolického  
„Fotoluminiscence v nanokrystalických oxidech granátové struktury dopovaných  
ionty vzácných zemin**

Předložená práce Tomáše Netolického je věnována přípravě a studiu nanokrystalických oxidů s granátovou strukturou,  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , dotovaných ionty  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Ho}^{3+}$ . Byly studovány dvě serie vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , kde  $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ . Práce je zejména zaměřena na studium luminiscenčních vlastností nanokrystalických oxidů ve viditelné a blízké infračervené oblasti při excitaci vlnovou délkou 980 nm - což dává smysl vzhledem k vysoké koncentraci iontů  $\text{Yb}^{3+}$  v granátové matici.

Práce byla vypracována na katedře Obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice, má rozsah 121 stran, obsahuje 58 obrázků, 11 tabulek a cituje 130 prací. Je uspořádána v obvyklém členění – vedle úvodní a závěrečné části je rozdělena do tří částí. Na konci jsou ještě dvě přílohy, věnované dodatečné elektrické charakterizaci nedopovaného vzorku a pracem autora publikovaných v časopisech a na konferencích. Práce obsahuje také seznam použitých symbolů a zkratk, dále seznam obrázků a tabulek. Práce je zpracována pečlivě v pěkné grafické úpravě a obsahuje, kromě výše uvedeného, českou a anglickou anotaci. Problematika studovaná v disertační práci Ing. T. Netolického je aktuální a oceňuji skutečnost, že některé výsledky již byly autorem publikovány v prestižních mezinárodních časopisech.

V *úvodní části* je představena motivace pro studium nanokrystalického granátu dopovaného ionty  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Ho}^{3+}$ . Stručně jsou nastíněny cíle práce s výhledem na možné aplikační využití studovaných materiálů. V *Teoretické části* jsou shrnuty podstatné vlastnosti materiálů s granátovou strukturou, spektroskopické vlastnosti iontů vzácných zemin, představena fotoluminiscence, časově rozlišená fotoluminiscence a mechanismy frekvenční up-konverze. *Cíle disertační práce* jsou podrobně formulovány v části 3. na straně 54. V *Experimentální části* je nastíněna příprava nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , dopovaných ionty  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Ho}^{3+}$  a uvedeny metodiky využití pro charakterizaci připravených materiálů. Jádrem práce je v části 5. *Výsledky a diskuze*. V části 5.1 je uvedena a diskutována struktura, morfologie a chemické složení připravených materiálů. Optické vlastnosti připravených materiálů jsou podrobně diskutovány v částech 5.2 a 5.3 pro serii vzorků dopovaných erbiem (Er) a holmiem (Ho). Pro Er dopované vzorky oceňuji podrobné studium mechanismů frekvenční up-konverze pomocí procesů energetického přenosu ( $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ), zpětného energetického přenosu ( $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ) a křížových relaxací ( $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ ) mezi ionty Yb a Er (případně mezi Er ionty). Tato analýza a využití časově rozlišené fotoluminiscence (FL) umožnily vysvětlit dominující anti-Stokesovu luminiscenci pozorovanou v „červené“ oblasti spektra (~650 nm) ve srovnání s luminiscencí v „zelené“ oblasti (~550 nm). V případě Ho dopovaných vzorků byly detailně studovány dva luminiscenční pásy v infračervené oblasti odpovídající  $4f \rightarrow 4f$  přechodům  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$  (~1200 nm) a  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  (1900-2100 nm),  $\text{Ho}^{3+}$  iontů. Studované FL pásy vykazují podstatně rozdílné chování v závislosti na koncentraci Ho ve vzorku. Toto bylo vysvětleno pomocí různých mechanismů excitace a de-excitace hladin  $^5I_6$  a  $^5I_7$  s využitím energetického přenosu  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  a zpětného energetického přenosu  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ , spolu s využitím časově rozlišené FL. Vybrané výsledky prezentované a diskutované v částech 5.2 a 5.3

byly publikovány v *Journal of American Ceramic Society 2022*; (erbiem dopované vzorky) a v *Journal of Luminescence 2022* (holmiem dopované vzorky).

Zajímavé je pozorování širokého FL pásu (~1450 nm) v případě nedopovaného vzorku při pokojové teplotě. Pomocí impedanční spektroskopie byla prokázána iontová vodivost, ze které autor usuzuje na přítomnost kyslíkových vakancí ve struktuře studovaného granátu, které by mohly být odpovědné za pozorovanou širokospektrální luminiscenci.

***K formální stránce práce mám tři drobné připomínky.***

1) Grafická úprava *Seznamu ilustrací a tabulek* není dostatečně přehledná a nepomáhá čtenáři v orientaci.

2) Kinetika dozívání FL, tak jak je představena na str. 36 pomocí vztahu (9), pro tzv. *monomolekulární děj*, nepopisuje správně skutečnost. Příslušná koncentrace center (např. iontů  $\text{Er}^{3+}$ ) ve skutečnosti má představovat koncentraci *vybuzených (excitovaných) center* a nikoliv koncentraci opticky aktivních center – která je časově nezávislá.

3) Na Obr. 18 (str. 53) je schéma fotoluminiscenčního spektrometru. Optický *chopper*, který slouží k pravidelnému přerušování excitačního svazku a umožňuje využití lock-in zesilovače (naladěného na frekvenci přerušování budícího svazku) pro analýzu luminiscenčního signálu generovaného vzorkem – musí být umístěn před vzorkem – což z Obr. 18 není zřejmé.


***K prezentovaným výsledkům mám následující námět k diskusi při obhajobě.***

Na Obr. 26 jsou prezentována FL spektra odpovídající přechodu  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  iontu  $\text{Er}^{3+}$ . Spektra vykazují zřetelnou jemnou strukturu, která není v práci komentována. Zajímá vás se čím je tato struktura (společná pro všechny studované vzorky) způsobena? Podobnou jemnou strukturu vykazují i další měřená FL spektra např. spektra na Obr. 29. či 37 – nezávisle na tom, zda se jedná o Stokesovu či anti-Stokesovu emisi.

Předložená práce dobře dokumentuje autorův přínos ke studiu nanokrystalických oxidů s granátovou strukturou dopovaných ionty vzácných zemin. Bylo ukázáno, že studované materiály mají značný aplikační potenciál pro fotoniku a optoelektroniku. Práce svědčí o autorově přehledu, dobré orientaci v problematice a o jeho širokém teoretickém i experimentálním záběru. Obsáhlá problematika byla dobře zpracována i zvládnuta. Poměrně rozsáhlá a detailní charakterizace optických a strukturních vlastností připravených materiálů je umožněna velmi dobrým experimentálním vybavením a kumulovanou zkušeností na pracovišti disertanta.

Disertace prokazuje rozsáhlé odborné znalosti T. Netolického a schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce. Obsahuje původní výsledky a splňuje předepsané náležitosti, proto **doporučuji, aby práce byla přijata k obhajobě.**

V Praze dne 12. 5. 2023

  
RNDr. Jiří Zavadil CSc.

## Posudek disertační práce

### „Fotoluminiscence v nanokrystalických oxidech granátové struktury dopovaných ionty vzácných zemin“

**Autor: Ing. Tomáš Netolický**

Cílem disertační práce Ing. Tomáše Netolického bylo detailní studium fotoluminiscence granátů  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  dotovaných ionty erbitými a holmitými. Za tímto účelem bylo úkolem autora připravit vhodně zvolenou metodou nanokrystalické vzorky granátů se systematicky se měnícím poměrem Yb/Er nebo Yb/Ho, popsat jejich strukturu a studovat jejich luminiscenci. Kombinovány tak byly poměrně známé a tradiční ionty vzácných zemin, které mají významnou luminiscenci jak ve viditelné, tak v infračervené oblasti se zcela nově navrženou hostitelskou maticí. Zvolená hostitelská matrice má přitom nízkou fononovou energii a významným předpokladem je u ní fázová stabilita. Potenciální význam hledání takových kombinací spočívá v přípravě nového materiálu s viditelnou luminiscencí vhodného pro zobrazovací prvky a detekci.

Disertace je rozčleněna standardním způsobem. V teoretické části je stručně popsána struktura granátů a význam  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Dále je uvedena rešerše využití a vhodných technologií přípravy nanokrystalických granátů dopovaných lanthanoidy. Větší díl teoretické části práce je popisem a rešerší fotoluminiscenčních a upkonverzních dějů probíhajících mezi ytterbitými ionty a ionty erbitými nebo holmitými. Procesy jsou detailně a přesně popsány, názorně zakresleny v originálních obrázcích a přehledně porovnány. Zde bych chtěla zmínit, že popis je podán dobře a srozumitelně. Rešeršní část se dobře prolíná s výše zmíněnými popisy dějů, vše je sestaveno logicky a účelně s využitím odpovídajících poznatků z odborné literatury. Oceňuji zde především množství, přehledné uspořádání a ucelený popis mechanismů možných energetických přeskoků.

Experimentální část disertace zahrnuje popis přípravy a analýzu 12 studovaných typů nanokrystalů. Výběr metod pro charakterizaci vlastností vzorků koresponduje s dílčími cíli práce a svědčí o schopnosti autora navrhnout a zvládnout technologii přípravy nanokrystalů. Vhodný je také výběr technik zvolených pro studium mechanismů luminiscence v připravených materiálech. Částečně nedostatečná se mi jeví technika stanovení velikosti krystalitů, která byla stanovena pomocí XRD.

Hlavní část disertace tvoří prezentace experimentálních výsledků, především prezentace měření fotoluminiscenčních spekter a kinetiky luminiscence. Výsledky jsou rozděleny do tří částí. První část se soustředí na popis složení, struktury a morfologie vzniklých oxidů. Druhá a třetí část prezentuje výsledky luminiscenčních měření pro vzorky dotované erbiem a holmiem, popř. dokládá přípravu několika nových srovnávacích struktur obohacených o Gd. Autor disertace detailně a vhodně kombinoval měření fotoluminiscence v ustáleném stavu, měření časově rozlišené luminiscence a fotoluminiscenční spektroskopii s různým čerpacím výkonem tak, aby byl studován, popsán a vysvětlen mechanismus luminiscence. Pro vzorky obsahující erbiem je ve výsledkové části prezentován mechanismus fotoluminiscence v blízké infračervené oblasti 1450-1650 nm a také mechanismus upkonverzní luminiscence v oblasti spektra 630 -700 nm. Navržený a diskutovaný mechanismus zahrnuje známý energetický přenos mezi ionty Er a Yb, dále zpětný energetický přenos Er a Yb a také nově odhalené křížové relaxace mezi dvěma erbitými ionty. Za cennou, originální a vhodnou považuji diskusi vlivu meziatomové vzdálenosti lanthanoidů na křížové relaxace probíhající během luminiscence. Pro vzorky obsahující holmium byl také diskutován a navržen mechanismus dvou intenzivních emisních přechodů v blízké infračervené oblasti, tj. emise v oblasti 1100-1300 nm a také v oblasti 1800-2200 nm. Mechanismus upkonverzního procesu holmia, který měl proměnnou emisi ve viditelné oblasti spektra a byl popsán pomocí energetického transferu mezi ionty holmitými a ytterbitými a stejně jako v případě erbia také pomocí zpětného energetického přenosu mezi holmiem a ytterbiem a křížových relaxací mezi ionty holmia. Za správné považuji zařazení měření luminiscence společně s impedanční spektroskopií pro standardní vzorek, který obsahoval pouze ytterbium a také nabízené vysvětlení emise nacházející se v rozmezí 1250-1650 nm.

Závěr práce shrnuje stručně a výstižně experimentální výsledky získané v disertační práci. Z hlediska splnění cílů práce považuji za podstatné, že a) byl připraven nový nepopsaný krystalický materiál, který obsahoval ionty

lanthanoidů vykazující skvělé luminiscenční vlastnosti b) že autor podal detailní popis a vysvětlení luminiscenčních jevů v tomto novém materiálu.

Dotazy k disertační práci:

- 1) V souvislosti s určením velikosti připravených nanočástic bych se chtěla zeptat, zda by bylo možné stanovit jejich velikost, popř. distribuci nanočástic na základě jiné metody? Dále mě zajímá, zda je možné zvolenou technologií velikost částic ovládat a také, zda a jak by velikost částic mohla ovlivnit intenzitu luminiscence.
- 2) Je možné stanovit obecně mezní vzdálenost dvou lanthanoidových iontů, kdy již nedochází k ET nebo CR, pokud uvedené mechanismy zhášení luminiscence souvisí s druhem lanthanoidu, mohli byste vysvětlit vliv Gd na luminiscenci v UV-Vis oblasti znázorněnou na obrázku 37?
- 3) V práci částečně chybí porovnání luminiscenčních materiálů s jinými využívanými typy krystalických oxidů popř. běžně používaných oxidických skel. Je možné srovnání luminiscenčních vlastností nově připraveného materiálu diskutovat?

Formální provedení práce je na velmi dobré úrovni, v práci se prakticky neobjevují formální chyby. Rozsah citované literatury je značný a odpovídá rozsahem disertační práci i současnému stavu dostupné literatury na dané téma. K práci nemám žádné vážné připomínky.

Závěr

Autor disertační práce prokázal schopnost systematické vědecké práce a vědeckou erudici při interpretaci a hodnocení experimentálních výsledků, které získal při řešení problémů především v oblasti výzkumu struktury materiálů a jeho vlastností, technologie přípravy materiálu spalovací metodou sol-gel a především charakterizace luminiscenčních vlastností materiálů společně s popisem odpovídajících mechanismů luminiscence. Vědecký přínos disertace spočívá zejména v návrhu a popisu optických vlastností nově připraveného materiálu.

Oceňuji přístup autora k řešení tématu disertace, který vyústil v popis a odhalení konkrétních mechanismů ovlivňujících luminiscenci. Pozitivní hodnocení získaných výsledků dokumentují také dvě původní publikace autora v impaktovaných časopisech a řada jeho vystoupení na vědeckých sympoziích.

Disertační práci Ing. Tomáše Netolického „Fotoluminiscence v nanokrystalických oxidech granátové struktury dopovaných ionty vzácných zemin“ proto doporučuji k obhajobě.

V Praze dne 9. 5. 2023

  
Doc. Ing. Pavla Nekvindová, Ph.D.