



Posudek disertační práce

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

Autor předložené práce: Ing. Tomáš Netolický
Posudek vypracoval Ing. Petr Kostka, Ph.D.

Předložená práce se zabývá přípravou a charakterizací nanokrystalických granátů. Řešené téma zapadá do aktuálně řešené problematiky materiálů vhodných pro generování, konverzi a detekci elektromagnetického záření ve viditelné a infračervené oblasti s využitím jako zdroje záření, senzory a detektory, luminiscenční materiály pro displeje, kontrastní materiály pro zobrazování v biologii apod. Studované granáty jsou chemicky odolné, teplotně stabilní (do teplot kolem 1500 °C), s dobrými mechanickými vlastnostmi. Zároveň mají široký interval optické propustnosti a nízké fononové energie. Poslední parametr je významný z hlediska nízké pravděpodobnosti nezářivých rekombinací excitovaných iontů vzácných zemin interakcí s krystalickou mřížkou v jejich bezprostředním okolí, a tedy vysokou pravděpodobností žádaných zářivých přechodů.

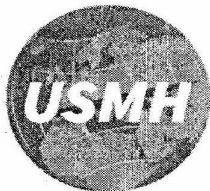
Autor vybral pro své systematické studium granáty $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, v nichž je Yb částečně substituováno ionty Er nebo Ho. Základní matrice splňuje výše uvedené základní požadavky, kromě toho má oproti např. často studovanému Yb_2O_3 potenciál snížit náklady na luminofor substitucí drahého Yb za levnější Ga. Pro holmium má matrice výhodu i v tom, že umožňuje efektivní nepřímou excitaci Ho komerčně dostupnou InGaAs laserovou diodou emitující na vlnové délce 980 nm.

Sol-gel spalovací metodou byly kromě základního granátu $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ bez Er či Ho připraveny dvě řady granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{M}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$, kde M je Er nebo Ho a x je 0,01; 0,1; 0,5; 1 nebo 2. U nich bylo rentgenovou práškovou difrakcí ověřeno, že se jedná o jednofázový materiál odpovídající granátové struktuře, chemické složení bylo ověřeno pomocí energiově-disperzní rentgenové spektroskopie. Bližší analýzy byly provedeny pomocí UV-Vis-NIR spektrofotometru s integrační sférou (měření difúzní reflektivity) a pomocí fotoluminiscenčních spektrometrů (fotoluminiscenční spektra v ustáleném stavu, jejich časové závislosti a závislosti na výkonu excitačního záření). Zatímco v případě vzorků obsahujících Er, byla pozorovaná barva emitovaného záření v zásadě stejná (červená) pro všechny studované koncentrace Er, v případě Ho se měnila v závislosti na poměru Yb/Ho na škále zelená-žlutá. Bližší analýza spekter umožnila autorovi navrhnout pravděpodobné mechanismy vysvětlující zaznamenané závislosti a tedy procesy excitace a přenosu energie vedoucí k pozorované fotoluminiscenci. Protože byla pozorována i slabá širokopásmová luminiscence matrice základního granátu, byla doplněna elektrická měření (impedanční spektroskopie) na sintrované tableti, která prokázala iontovou vodivost vzorku při teplotách nad 750 °C a srovnáním s literaturou vysvětlila původ pásu jako důsledek přítomnosti kyslíkových vakancí.

Práce po formální stránce splňuje požadavky. Je velmi přehledná, členěná do šesti kapitol doplněných seznamem citované literatury čítajícím 130 položek a dvěma přílohami – popisem elektrických měření a seznamem autorem publikovaných prací. Teoretická část textu následující po krátkém úvodu je poměrně obsáhlá, zpracovaná až téměř učebnicově, a přináší základní informace jak o granátových materiálech, metodách syntézy nanokrystalických materiálů a lanthanoidech, tak zejména fotoluminiscenci, upkonverzní fotoluminiscenci a zapojených zářivých a nezářivých procesech. Následuje krátká pasáž shrnující cíle práce, po ní pak stručná experimentální část popisující pracovní postup. Pátá kapitola je obsáhlá, doplněná množstvím přehledných grafů a tabulek a přináší výsledky a jejich diskusi, jež jsou přehledně shrnuty v poslední závěrečné kapitole.

Výsledky své práce autor úspěšně opublikoval ve dvou pracích ve významných impaktovaných časopisech. U obou je autor předkládané práce prvním autorem. Každá s nich se samostatně zabývá jednou skupinou studovaných granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ – jedna granáty s Er a druhá s Ho.

K samotné práci mám několik dotazů či poznámek hodných vysvětlení či zodpovězení ze strany doktoranda písemnou formou nebo v rámci obhajoby.



ÚSTAV STRUKTURY A MECHANIKY HORNIN

Akademie věd ČR, v.v.i.

Komentář k textu:

- Autor v textu z mého pohledu trochu nešťastně zaměňuje pojmy spektrum a spektrální pás, když třeba v anotaci píše o dvou typech intenzivních Stokesových emisních spektrech, na str. 26 o rozšiřování emisních spekter, na str. 33 o vlnové délce emisních spekter apod.
- Značení d a f orbitalů se většinou v literatuře uvádí v kurzívě.
- Čeština je dostatečně flexibilní na to, aby se dalo elegantně vyhnout začátku věty malým písmenem (např. pH na str. 27).
- Vysvětlení lanthanoidové kontrakce, které končí větou, že „jádro tak působí přitažlivou silou na elektrony“, je trochu nešikovné.

Poznámky k práci k dovysvětlení:

- Zdá se, že navážka 4,73 mmol Ga ne zcela odpovídá 1 g připravovaného produktu (str. 55).
- Použití EDS pro chemickou analýzu zvláště u takto malých množství navíc jemně strukturovaných materiálů nepovažují za nejvhodnější a vhodnější metodu pro kontrolu složení připraveného by představovaly dle mého soudu např. rentgenová fluorescenční analýza, atomová absorpční/emisní spektroskopie apod.
- Jedná se o pevný materiál, a proto mne trochu zarazí přiřazení některých pásů v infračerveném spektru rotacím a translacím polyedrů (str. 63).
- Nepřítomnost emise při 2,7 (v případě Er) a 2,85 μm (v případě Ho) bych osobně viděl spíše jako důsledek přítomných OH skupin než jako důsledek nízkého počtu zúčastněných fononů (str. 81 a 99).

Otázky:

- Proč u nanokrystalických oxidů dopovaných lanthanoidy nedochází k jevům daným kvantovým omezením jako je tomu u kvantových teček (CdSe), jak se zmiňuje na str. 26 – je to jen otázkou rozměrů nebo je nějaký důvod pro takové obecné tvrzení?
- Na čem primárně závisí fononové energie materiálu (např. ve vztahu k příkladu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ zmiňované na str. 24)?
- Mohl by autor naznačit způsob aplikace studovaných materiálů pro vlnovody, plynové nebo teplotní senzory (jak zmiňuje na str. 26)?
- Jsou intrinsické jevy otázkou pouze vysoce čistých materiálů (str. 33 – intrinsická luminiscence je možná pouze v případě polovodičů vysoké čistoty)?
- Výsledným produktem byl prášek (zmiňovaný v úvodu a v experimentální části) nebo porézní agregát (zmiňovaný v souvislosti s Obr. 22 a 23)? Jsou k dispozici detailnější mikrofotografie ve větším zvětšení než na Obr. 22 a 23? V jaké formě byly použity vzorky pro fotoluminiscenční měření? Byly např. rozetřeny, zhomogenizovány nebo byl použit produkt ve formě, jak byl připraven?
- Byly Pt elektrody nanášeny na celé protilehlé plochy vzorku? Jak byly ošetřeny boční plochy? Sintrované vzorky jsou mírně porézní, nemohlo dojít k ovlivnění naměřených hodnot průnikem Pt do pórů?
- Jak jsou prezentované výsledky reprodukovatelné – kolik sad vzorků bylo připraveno? Např. ve vztahu k Obr. 20 – zobrazená chyba stanovení mřížkového parametru je v rámci opakovaného měření jednoho vzorku nebo různých vzorků připravených separátně?

Autor prokázal, že je schopen systematické práce. Studium dostupné literatury nashromáždil množství informací, se kterými v další práci dokázal dále pracovat. Zvolené experimentální postupy a metody charakterizace připravených materiálů efektivně využil pro získání cenných původních výsledků a ty náležitě interpretoval. Předkládaná práce se stala základem i nejméně dvou článků, které dosud byly publikovány v impaktovaných časopisech.

Disertační práci Ing. Tomáše Netolického proto doporučuji přijmout k obhajobě a po jejím úspěšném obhájení doporučuji autorovi udělení akademického titulu Ph.D.

V Praze 14.5.2023
Ing. Petr Kostka, Ph.D.