

## Oponentský posudek

### disertační práce Ing. Víta Prokopa "Chalkogenidová skla dotovaná prvky vzácných zemin pro upkonverzi a jejich potenciální aplikace v oblasti fotoniky".

Předložená disertační práce Ing. Víta Prokopa zahrnuje výsledky autorovy práce získané během doktorského studia na katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Je věnována přípravě vybraných systémů chalkogenidových skel dotovaných Er a studiu jejich fyzikálně-chemických vlastností s důrazem na optické vlastnosti. Práce má rozsah 133 stran včetně seznamu citované literatury (163 položek). Je uspořádána do 6 kapitol včetně úvodní a závěrečné části. Práce také obsahuje seznam použitých symbolů a zkratk, seznam autorových publikací v časopisech (5 položek, v jedné práci je disertant prvním autorem), dále seznam příspěvků na mezinárodních konferencích a seznam zahraničních stáží. Disertace je zpracována v pěkné grafické úpravě, je psána česky a obsahuje, kromě výše uvedeného, českou a anglickou anotaci. Práce je poměrně rozsáhlá, obsahuje teoretické i experimentální výsledky a její jádro je obsaženo v posledních třech kapitolách (4. Experimentální část, 5. Výsledky a diskuse, 6. Závěr).

Cíle práce jsou uvedeny v části 3 a jsou členěny podle složení studovaného skelného systému do třech směrů. Společný, pro všechny studované skelné systémy, je důraz na využití kvadraturní frekvenčně rozlišené spektroskopie (QFRS) pro stanovení parametru energetického přenosu ( $w_{11}$ ) mezi ionty  $\text{Er}^{3+}$  v rámci tříhladinového modelu excitace iontů  $\text{RE}^{3+}$  pomocí frekvenční upkonverze.

Důležité současné poznatky o chalkogenidových sklech a motivace pro studium systémů obsahujících Ga s ohledem na dotování ionty vzácných zemin (RE) jsou uvedeny v teoretické části (kapitola 2). Přehledně jsou shrnuty základní fyzikální vlastnosti skel, s důrazem na jejich optické vlastnosti. Přiměřený prostor je věnován spektroskopickým vlastnostem RE zabudovaných do skelné matrice a jejich teoretickému odhadu pomocí Judd-Ofeltovy teorie. Podrobněji je představena fotoluminiscence a zejména různé mechanismy frekvenční upkonverze v iontech  $\text{RE}^{3+}$  zabudovaných ve skle, v závislosti na jejich koncentraci. Podstatná část teoretické kapitoly se zabývá teoretickým rozбором kinetiky upkonverzních procesů, pomocí kterého by bylo možné v dobrém přiblížení interpretovat experimentální výsledky získané pomocí QFRS. Systém nelineárních kinetických rovnic, který popisuje elektronové přechody mezi třemi vybranými energetickými hladinami iontu  $\text{RE}^{3+}$ , je v rámci poruchové teorie (která simuluje experimentální uspořádání metody QFRS) upraven do tvaru, který umožňuje rozlišit jednotlivé typy elektronových přechodů přispívajících k frekvenční upkonverzi  $\text{Er}^{3+}$  iontů ve studovaných sklech.

V experimentální části (kapitola 4) byl popsán technologický postup přípravy objemových vzorků chalkogenidových skel dotovaných erbiem v systému Ge-Ga-(As)-S a metody použité k jejich zevrubné (fyzikálně-chemické, strukturní a optické) charakterizaci. Výčet použitých metodik dokumentuje velmi dobré vybavení pracoviště. Pro měření fotoluminiscence (FL) a QFRS byly pravděpodobně využity aparatury na spolupracujících pracovištích.

Kapitola 5 (Výsledky a diskuse) je rozdělena do třech částí podle studovaných skelných systémů. Nejprve je studován sulfidový systém  $(\text{GeS}_2)_{90}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{10} : x\text{Er}^{3+}$ , pro  $x=0.01-0.5$  at%. Důraz byl položen na zkoumání dynamiky UCPL (Up-Conversion PhotoLuminescence) procesů vedoucích ke generaci „zeleného“ emisního pásu při vlnové délce 550 nm odpovídající přechodům  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Pomocí QFRS a teoretického rozboru byl stanoven parametr energetického přenosu  $w_{11}$  ETU (který přispívá k frekvenční upkonverzi) v závislosti na koncentraci Er dopantů a bylo možno možno stanovit podmínky (koncentrace  $\text{Er}^{3+}$  a hustota

konstantního zářivého toku  $\phi$ , generujícího excitaci elektronů) dominance různých up-konverzních mechanismů (GSA-ESA versus GSA-ETU).

Ve druhé části byly studovány vzorky obsahující As –  $[(\text{GeS}_2)_{86}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{14}]_{0.225}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.775}$  dopované různými koncentracemi  $\text{Er}^{3+}$  v rozmezí 0.01–1 at.%. Cílem bylo studovat vliv přídavku sloučeniny  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Pozornost byla věnována strukturním vlastnostem a dále emisnímu pásu při 1550 nm a UCPL buzené pomocí 980 a 1550 nm. Potřebné spektrální závislosti byly získány pomocí FL spektroskopie doplněné časově rozlišenou FL, umožňující odhadnout zářivé doby života. Kinetika elektronových přechodů umožňujících frekvenční up-konverzi při 550 nm byla studována pomocí QFRS.

V poslední části byly porovnány strukturní a optické vlastnosti Er dotovaných skel v závislosti na měnícím se složení skelné matrice: Byly porovnány tři sulfidové systémy  $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_x$  se systémem obsahujícím As –  $[(\text{GeS}_2)_{86}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{14}]_{0.225}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.775}$ , všechny dotované Er ve formě sulfidu, a se sulfidovým systémem  $(\text{GeS}_2)_{90}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{10}$  dotovaným Er ve formě  $\text{ErCl}_3$ . Všech pět systémů bylo dotováno shodnou koncentrací Er dopantů (0.5 at.%). Byl studován zejména vliv měnící se struktury a použité chemické formy dopantu na hodnotu parametru energetického transferu ETU  $w_{11}$  pro frekvenční up-konverzi pozorovanou při 550 nm. Pozornost byla také věnována vývoji poměru intenzit UCPL emisních pásů pozorovaných při 650 a 550 nm.

Podle mého názoru byly cíle práce naplněny v odpovídající míře. Za důležité považuji to, že podstatné části z dosažených výsledků byly již autorem a jeho spolupracovníky publikovány v impaktovaných časopisech.

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

- Některé formulace v obecné Teoretické části jsou příliš volné – např. úvodní věta v části 2.2 Fotoluminiscence (str. 28): „*Při expozici opticky aktivních center luminoforu elektromagnetickým zářením o dostatečně vysoké energii a intenzitě, dochází k vyzáření nadbytečného množství světla, než by odpovídalo Planckově vyzařovacímu zákonu.*“
- Podobně i další věta ze stejného odstavce, která se vztahuje k emisním pásům iontů  $\text{RE}^{3+}$  (str. 29): „*Pozice emisních pásů se obvykle vyskytuje přibližně v polovině optické šířky zakázaného pásu  $E_g/2$  ač to vždy nemusí být pravidlem [15], [60], [62]–[73]*“. Nejen, že je příliš volná, není ani správná.
- Místy jsou používány krkolomné české výrazy pro původně anglické pojmy. Např. str. 37: „*Neupkonvertující energetické přenosy mohou probíhat mezi ionty  $\text{Ln}^{3+}$  a nečistotami...*“.
- Podobně na str. 42 čteme: „*Na druhou stranu, kvadrurní frekvenčně rozlišená spektroskopie, operující ve frekvenční škále, využívá pro měření fotoluminiscence sinusoidálně modulovanou kontinuální vlnu bias záření a fázově senzitivní lock-in zesilovač [95]–[101]. Výhoda metody QFRS oproti bias TRS tedy spočívá v sinusoidální modulaci kontinuálního bias záření.....*“. Metodika QFRS by se jistě dala vysvětlit srozumitelněji a česky.
- Vyskytují se i nepřesné formulace např. na str. 46: „*Metoda QFRS spadá do skupiny modulovaných spektroskopií, ve které je modulovaná cw bias hustota zářivého toku  $\Phi$  superponována sinusoidálně se v čase měnící perturbací  $\phi$ .*“ Mělo být napsáno: „*.....cw bias hustota je modulována nasuperponovanou sinusoidálně se v čase měnící slabou poruchou  $\phi$ .*“
- V obrázcích 16, 27, 36, 37 i v příslušných popisech obrázků je používán pojem „absorpční rozptylový průřez“ jako překlad anglického „absorption cross section“, což není v pořádku a čtenáře to může mást.

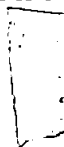
### **K presentovaným výsledkům mám následující náměty k diskusi při obhajobě.**

- Ve výčtu použitých experimentálních metodik byla opomenuta standardní FL spektroskopie, která byla využita v částech 5.2 a 5.3 pro studium tvaru emisního pásu při 1550 nm ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) v závislosti na koncentraci Er dopantů, případně složení skelné matrice a také ke zkoumání závislosti poměru intenzit červeného (650 nm) a zeleného (550 nm) emisního pásu v UCPL spektrech (obr. 25, 29, 30, 40, 41 a 43).
- Analýza elipsometrických měření vedoucí ke spektrálním závislostem indexu lomu a extinkčního koeficientu (obr. 17, 28, 38) ukazuje, že extinkční koeficient dosáhne 0 kolem 399 nm, tedy ještě v oblasti fundamentální absorpční hrany. Neznamená to, že model zvolený pro odhad indexu lomu a extinkčního koeficientu z měřených elipsometrických dat, není úplně vhodný pro studovaný materiál?
- Význam indexu  $2w_{11}\sigma_0/k_1\sigma_1$  (str. 68), který je opakovaně používán pro interpretaci QRFS spekter měl být v teoretické části řádně vysvětlen, nebo přiblížen alespoň tak jak je to v referencích [102] a [104]. Podle mého názoru nestačí odkaz na vztahy (36) a (37). Ve vztazích (36) a (37) není "index" popsán a vysvětlen, ale pouze použit. Z obou vztahů se čtenář dozví málo o možném významu této veličiny.
- Normalizovaná FL spectra vzorků Ge-Ga-(As)-S: 0,5 at.% Er<sup>3+</sup>, odpovídající elektronovým přechodům  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ( $\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$ ) jsou zobrazena na obr. 40. Vzhledem k tomu, že spektrální struktura pásu je výsledkem konvoluce příspěvků od Starkových hladin základního ( ${}^4I_{15/2}$ ) a excitovaného stavu ( ${}^4I_{13/2}$ ), doporučoval bych vzít při interpretaci tvaru (posunu) pásu, pro vzorky s měnícím se složením skelné matrice, toto v úvahu.

Předložená disertační práce svědčí o dobré orientaci v problematice chalkogenidových skel a o širokém teoretickém i experimentálním záběru disertanta. Obsáhlá problematika a šíře získaných výsledků byla dobře zpracována. Výše uvedené připomínky nejsou zásadní a nesnižují úroveň a výsledky předložené práce.

Disertace prokazuje doktorandovy rozsáhlé odborné znalosti a schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce. Obsahuje původní, autorem publikované výsledky a splňuje předepsané náležitosti.

**Disertační práci Ing. Víta Prokopa doporučuji k obhajobě.**



V Praze dne 20. května 2021

RNDr. Jiří Zavadil, CSc.