

Posudek na disertační práci – RNDr. Lenka Volfová: Oxidy přechodných kovů pro chemické senzory

a) Zvolené téma disertační práce, její aktuálnost a struktura

Disertační práce se zabývá tématem přípravy fyzikálními metodami a studiem povrchů tenkých oxidických vrstev jako aktivního média pro chemické senzory. Práce zkoumá možnost přípravy materiálů pomocí pulsní laserové depozice, výboji v duté katodě a magnetronového naprašování tenkovrstvých materiálů pro chemirezistorové senzory na bázi oxidů mědi a wolframu, luminiscenční Eu dopované vrstvy ZnO a rezonanční tzv. QCM, kde křemenný rezonátor byl pokryt vrstvou černého hliníku vykazující velký specifický povrch pro zvýšení citlivosti těchto typů senzorů.

Vybrané téma je velice cenné a aktuální s ohledem na tak závažnou a důležitou problematiku. Chemické senzory plynů jsou široce používaná analytická zařízení určená k detekci a monitorování škodlivých plynů a par. Ve srovnání s vysoce přesnými a stabilními konvenčními laboratorními analyzátory mají vlastnosti a parametry (např. nízká pořizovací cena a spotřeba, rychlost detekce, malé rozměry a přenosnost), díky kterým jsou atraktivní v mnoha oblastech použití. Používají se tedy v průmyslu pro výrobní procesy, monitorování životního prostředí, obranné systémy nebo medicínu. Nároky na detekční schopnost a výkon chemických senzorů plynů se však neustále zvyšují, a proto je nezbytné se neustále zaměřovat na jejich vývoj a zdokonalování.

Práce se skládá z úvodní literární části, která je zaměřena na shrnutí současného stavu ohledně metod přípravy (pulsní laserová depozice, magnetronové naprašování a výboj v duté katodě) a ohledně chemických senzorů (chemirezistorové, luminiscenční, QCM a multivariabilní). Dále pak doktorandka jasně stanoví cíle práce a navazuje výsledky a diskuzí, ve kterých zahrnuje i popisy prováděných experimentů. Speciálně se věnuje p-typu vodivostního senzoru (Cu_2O), n-typu vodivostního senzoru (WO_3), vrstvám černých kovů vhodných pro senzory, oxidům kovů dopovaných europiem pro luminiscenční senzory a charakterizaci povrchů terčů metodou EDX ex-situ po ukončení depozičního procesu.

Na závěr jsou formulovány výsledky práce, které jsou také shrnuty v podobě přiložených sedmi publikovaných prací v impaktovaných časopisech, jichž je doktorandka autorkou. Práce je členěna přehledně a je doplněna řadou ilustrativních schémat, obrázků a fotografií. Jak úvodní, tak i výsledkové a závěrečné kapitoly jsou zpracovány důkladně, o čemž svědčí i rozsáhlý rozsah citované literatury (100 citovaných prací).

b) Cíle disertační práce a jejich naplnění

Doktorandka je autorem sedmi článků v impaktovaných časopisech, ve kterých jsou shrnuty cíle a jasné motivace disertační práce včetně jejich naplnění. Cílem práce bylo připravit vhodné aktivní materiály oxidů kovů pro chemické senzory ve formě tenkých vrstev různými metodami, které interagují s daným plynem a během interakce změny některou ze svých fyzikálních vlastností, která je snadno měřitelná. Doktorandka se zabývala několika typy senzorů, které jsou založeny na měření změny: elektrického odporu (chemirezistory) - tenké vrstvy p-typu Cu_2O připravené metodou PLD a tenké vrstvy n-typu WO_x připravené pomocí duté katody a fosforem dopované WO_x připravené metodou PLD, dále pak na bázi luminiscence - tenké vrstvy Eu dopovaného ZnO a na bázi elektromechanické rezonance křemenného krystalu (QCM) - vrstvy černých kovů.

Těžiště práce vidím ve vytvoření experimentální a metodologické základny pro výzkum chemických senzorů plynů a to především ve vytvoření metodiky pro tvorbu a testování nových materiálů a technologických postupů, které směřují ke zhotovení tenkovrstvých aktivních materiálů pro chemické senzory plynů. Výsledky práce ve formě konkrétních výstupů velice praktického charakteru jasně dokazují naplnění zvolených cílů.

c) Zvolené metody práce

Zvolené metody práce byly silně závislé na stanovených cílech. Metody se týkaly především rozsáhlého záběru z hlediska experimentálních technik a přístrojového vybavení. Protože pro samotnou funkci těchto typů senzorů je rozhodující stav a vlastnosti povrchu je nedílnou a důležitou součástí práce charakterizace strukturálních vlastností připravených vrstev zejména metodami elektronové mikroskopie (SEM, TEM) a jejich vliv na výsledné elektrické, optické a transportní vlastnosti z hlediska využití pro chemické senzory. Jednalo se o komplexní studium vlivu depozičních technologií a podmínek přípravy na výslednou strukturu připravených tenkých vrstev, které byly následně využity pro zmíněné chemické senzory.

Z toho vyplývá, že doktorandka musela zvládnout práci po metodické stránce na vysoké úrovni a v širokém rozsahu jak v oborech jako je optika, vakuová technika, elektronika, tak v oborech vlastní pulsní laserové depozice a analýzy tenkých vrstev.

d) Výsledky práce

Výsledky a jejich diskuze jsou zpracovány v disertační práci a zároveň v příložených sedmi publikovaných článcích. Z těchto článků je zřejmé, že doktorandka v podstatné míře přispěla k vývoji zmíněné metodiky a provedla na sestavené instrumentaci řadu původních studií. V pracích prezentuje výsledná data velice přehledně a tyto data mají velký význam pro vývoj nových technologií tohoto charakteru. Jinak k výsledkové části práce nemám zásadnější připomínky a mám jen několik následujících dotazů spíše obecnějšího charakteru:

Str. 17: ... Po ozáření laserovým pulsem teplota velmi rychle stoupá a vypařování se stává silně nerovnovážným dějem. Díky této rychlosti vypařování se neprojeví rozdíly mezi teplotami vypařování jednotlivých složek a dochází k stechiometrickému přenosu materiálu z terče na podložku. ...

Můžete vysvětlit, čím je zajištěn stechiometrický přenos materiálu ?

Str. 25: ... Argonové ionty tak odprašují materiál duté katody, aniž by mohlo dojít k její oxidaci a tvorbě nežádoucí oxidové vrstvy na jejím povrchu. To má extrémně velký vliv na depoziční rychlost a u některých materiálů, jako třeba titanu, může být rozdíl v depoziční rychlosti až o řád vyšší ve prospěch duté katody. ...

V čem spočívá tak velký rozdíl v depoziční rychlosti ?

Str. 31: ... U všech chemických senzorů má selektivita původ částečně ve fyzice transdukčního procesu a částečně v chemických interakcích analytu se selektivní vrstvou. V různých typech chemických senzorů tyto dvě selektivity vždy působí společně, ale přispívají v různých poměrech. ...

Můžete tento vliv na selektivitu trochu více přiblížit ?

Str. 34: ... Využití BM v senzorech těží ze skutečnosti, že efektivní povrch BM je mnohem větší než geometrický povrch, např. 60 m²/g a 30 m²/g pro černé palladium a

platinu [52]. BM (tj. platina a zlato) byly použity k výrobě elektrod pro elektrochemické senzory [49, 52, 57]. jejich průměrná hustota je výrazně vyšší než u organických sorbentů běžně používaných v plynových senzorech QCM, což má za následek velkou hodnotu faktoru kvality (Q) QCM senzoru

Můžete blíže vysvětlit vliv BM na senzory, např. velké navýšení faktoru kvality ?

Str. 49: ... Jejich nízkou odrazivost, resp. vysokou absorpční, v oblasti vlnových délek od ultrafialové po blízkou infračervenou nicméně nelze vysvětlit pomocí klasické vlnové teorie světla. ...

Co způsobuje černou barvu černého hliníku ?

Některé překlepy:

Str. 39: Díku této interpretaci jsme byli

Str. 52: Pro aktivaci iontů Eu a optimalizaci fotoluminiscenční (PL) odezvy je obvykle nutné provést po depozici tepelnou úpravu s cílem zlepšit krystalickou strukturu a taká lokální uspořádání kolem iontů Eu³⁺

e) Přínos pro další rozvoj vědy

Vývojem zmíněné metodiky a experimentální základny pro chemické senzory plynů a perspektivních materiálů pro chemické senzory plynů, jejich testování a aplikačními studii, dále pak publikováním celé řady výsledků v tomto oboru v impaktovaných časopisech nejenže doktorandka vstoupila, ale už v podstatě funguje v diskuzi a konfrontaci s mezinárodní vědeckou komunitou. Tím rozhodně přispěla k rozvoji vědního oboru, ve kterém pracuje.

f) Závěrečné vyjádření

Oznamuji nulovou podjatost či střet zájmů ve vztahu k autorce práce. Podle Studijního a zkušebního řádu doktorského studijního programu jsem práci podrobně prostudoval a mohu konstatovat, že doktorandka jednoznačně prokázala samostatně vědecky pracovat a doporučuji disertační práci k obhajobě.

V Praze, dne 20.4.2023



prof. Ing. Zdeněk Zelinger, CSc.

(Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR) - oponent práce