

Oponentský posudek na disertační práci

Název práce: Oxidy přechodných kovů pro chemické senzory

Jméno a příjmení autora: RNDr. Lenka Volfová

Vedoucí závěrečné práce: doc. RNDr. Daniel Nižňanský, Dr. RNDr. Václav Tyrpekl, Ph.D.

Konzultant: Ing. Ján Lančok, Ph.D.

Oponent: Doc. Ing. Vladimír Myslík, CSc

Aktuálnost zvoleného tématu: Předložená disertační práce doktorandky RNDr. Lenky Volfové je věnována problematice přípravy a studiu vlastností vybraných oxidů kovů použitelných při výrobě citlivé vrstvy chemických senzorů. I když se používají vrstvy tohoto typu již řadu let, existují stále nové možnosti zdokonalování jejich vlastností, a to zejména díky intenzivní inovaci v oblasti technologie a diagnostiky. Touto cestou lze úspěšně „ladit“ složení a morfologii aktivních vrstev podle potřeby zadané aplikace. Aktuálnost řešené problematiky stoupá díky potřebě masivního nasazení citlivé senzorové techniky jak v oblasti ochrany životního prostředí, tak i v průmyslových a dalších aplikacích.

Stanovené cíle: Cíle předložené práce jsou uvedeny souhrnně v kap. 2. Obsahují výběr tří typů materiálů lišících se principem detekce a způsobem charakterizace strukturálních vlastností.

První vybraná skupina materiálů využívá změny elektrického odporu tenké vrstvy polovodiče. Zahrnuje vrstvy s vodivostí typu p (CuO_x) připravené metodou pulzní laserové depozice (PLD) a vrstvy polovodiče s vodivostí typu n (WO_x) připravené pomocí techniky duté katody, v případě (WO_x) dopovaného fosforem pak připravené metodou PLD.

Druhá skupina využívá luminiscence tenké vrstvy Eu dopovaného ZnO .

Třetí skupina materiálů je určena pro změnu elektromechanické rezonance křemenného krystalu (QCM) a týká se vrstev černých kovů.

Uvedené cíle práce tedy v zásadě jsou v souladu s použitými způsoby přípravy vybraných materiálů a dále způsoby charakterizace připravených vrstev (zejména metody využívající rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a transmisního elektronového mikroskopu (TEM)).

Z výčtu uvedených cílů je zřejmé zásadní zaměření práce na experimenty věnované fyzikálním metodám přípravy tenkých vrstev a charakterizaci povrchu materiálů. Dále je patrná skutečnost, že práce má velice široký tematický rozsah jak v oblasti technologie přípravy senzorových vrstev, principů detekce, tak i v dopadu technologických alternativ.

Rozsah, obsah a úroveň řešení problematiky: Předložená disertační práce má rozsah 67 stran textu (zahrnuje rozsáhlý seznam použitých a vzniklých literárních pramenů) a sedmi příloh. Vlastní práce je členěna do 4 hlavních kapitol.

V úvodní části (Úvod, 21 stran) shrnuje doktorandka informace o stavu výzkumu sledované problematiky. Uvádí zde základní typy a principy chemických senzorů, které mají

úzký vztah k řešené problematice (vodivostní, luminiscenční a rezonanční – QCM senzory). V návaznosti popisuje principy použitých technologií (pulzní laserovou depozici (PLD), magnetronové naprašování a metodu využívající výboj v duté katodě). Tato část práce je poměrně obecná, prospělo by zde například konkrétní hodnocení či utřídění zpracovaných informací o používaných technologiích ve vztahu k základním parametrům chemických senzorů.

Druhá kapitola obsahuje výše zmíněné cíle práce.

Třetí kapitola (Výsledky a diskuze, 19 stran) popisuje výsledky vlastní práce, které jsou zpracovány formou rozšířeného komentáře souboru odborných článků. Autorka zde uvádí - ve smyslu vytýčených cílů - výsledky pro tři typy materiálů rozdělených podle použitelného principu detekce:

První skupinu tvoří materiály pro vodivostní senzory. Doktorandka popisuje přípravu a vlastnosti vrstev na bázi polovodiče typu p (CuO_x) metodou PLD, jakož i polovodiče typu n (WO_x) využívající metodou depozice pomocí duté katody, v případě fosforem dopovaného WO_x pomocí PLD. Při depozici vrstev CuO_x byly připraveny vzorky prokazující růst zrn obsahujících jak Cu_2O tak CuO , tedy heteroepitaxních vrstev.

Tuto část práce lze označit jako vědecky významnou pro senzorovou techniku s širší možností aplikace. Obsahuje uspořádané výsledky týkající se určení velikosti zrn a jejich orientace, jakož i popis principu heteroepitaxe kubického Cu_2O . Významné jsou rovněž výsledky přípravy tenké vrstvy WO_{3-x} a fosforem dopované vrstvy WO_{3-x} . V tomto případě byla studována morfologie povrchu a stanoveno složení tenkých vrstev pomocí metody energiově-disperzní spektroskopie (EDX). Za originální lze označit použitou metodu dopování fosforem pomocí PLD z keramického terče.

Druhou skupinu tvoří výsledky týkající se luminiscenčních senzorů. Jedná se o vrstvy Eu dotovaného ZnO připravené pomocí PLD s následnou aktivací ionty Eu^{3+} za pomoci laserových pulzů. Vliv na morfologii povrchu byl sledován pomocí (SEM) a (AFM). Významným výsledkem je vyhodnocení vlivu přítomnosti kyslíku na luminiscenci iontů Eu^{3+} .

Třetí skupina obsahuje materiály vhodné pro elektromechanické senzory. Doktorandka zde hodnotí výsledky přípravy tenkých vrstev černých kovů deponovaných pomocí magnetronového naprašování a prezentuje výsledky získané při přípravě tenké vrstvy hliníku s vysoce porézní strukturou. Práce ukazuje mimo jiné, do jaké míry jsou mechanismy růstu vrstvy a morfologie povrchu závislé na koncentraci dusíku během depozičního procesu. Při charakterizaci povrchu se používá rastrovací elektronový mikroskop (SEM) a pro porovnání výsledků mikroskopie atomárních sil (AFM). Významný příspěvek této části práce je interpretace mechanismu růstu vrstev.

Mimo výše uvedený rámec materiálového výzkumu zařadila doktorandka kapitulu týkající se změn povrchu terčů binárního systému $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ exponovaného laserovými pulzy. Pro charakterizaci modifikace povrchů terče používaných při procesu laserové ablace byla využita metoda (EDX). Výsledky analýzy lze považovat za zajímavé zejména s ohledem na probíhající výzkum binárních systémů.

Formální stránka:

- Grafická podoba práce je velmi dobrá, text je logicky uspořádaný jak při výkladu obecných principů, tak i při rozboru naměřených výsledků a vlastních závěrů.

- Určitým nedostatkem jsou nepřesnosti při formulaci textu, které však zásadně nesnižují hodnotu práce, jako např.:
 - neshoda formulace (viz. Shrnutí str. 5.), kde se uvádí, že „přeměna neelektrické veličiny se provádí na aktivní vrstvě změnou napětí, proudu nebo odporu“, což nezahrnuje všechny případy uvedené dále v práci,
 - formulace „meandrové kontakty“, kde lze použít spíše "hřebenové kontakty", neboť meandr fakticky tvoří aktivní vrstva.

Věcná stránka – vyjádření k explicitním dotazům na oponenta:

- 1) Odpovídá námět práce oboru disertace a je aktuální z hlediska současného stavu vědy?
 - *Zásadní příspěvek předložené disertační práce spočívá ve skutečně rozsáhlé experimentální části věnované fyzikálním metodám přípravy tenkých vrstev a charakterizaci povrchu materiálů. Obsahuje výběr materiálů, návrh struktury a optimalizaci technologických postupů, které povedou k výrobě funkčních sensorových struktur. Provedený kvalifikovaný výběr vhodných materiálů, principů funkce a efektivních metod přípravy citlivých vrstev lze považovat za nejslibnější cestu ke zdokonalení sensorových parametrů. Řešená tematika je zcela v souladu s oborem disertace, výsledky doktorandky RNDr. Lenky Volfové lze kvalifikovat jako aktuální a významné.*
- 2) Vykazuje práce původní přínosné části? Konkretizujte prosím, v čem spatřujete originální přínos.
 - *Mohu konstatovat, že řada výsledků je původních a přispívá významně ke komplexnímu pochopení procesů přípravy a chování sledovaných materiálů v sensorice a obecně elektronice. Tuto skutečnost potvrzují konkrétní výsledky prezentované v renomovaných časopisech. Za originální lze označit například použitou metodu dopování vrstvy WO_{3-x} fosforem pomocí PLD z keramického terče, vyhodnocení vlivu přítomnosti kyslíku na luminiscenci Eu^{3+} iontů a příspěvek týkající se interpretace mechanismu růstu vrstev černých kovů.*
- 3) Bylo jádro disertační práce na potřebné úrovni publikováno?
 - *Doktorandka se spolupodílela na celkem sedmi publikacích v impaktovaných časopisech, z toho v jednom případě jako první autor. Publikáční činnost tedy považuji za velice dobrou.*
- 4) Vyplývá ze seznamu vědecké činnosti uchazeče, že se jedná o pracovníka s vědeckou erudicí?
 - *Přes výtky k úvodní části práce lze prezentované výsledky označit s jistotou za disertabilní a z odborného hlediska perspektivní. Vedle předložené disertační práce lze vědeckou erudici uchazečky prokázat na základě sedmi již zmíněných publikací, ve kterých jsou uvedeny výsledky práce podléhající náročnému oponentnímu řízení před mezinárodní vědeckou komunitou.*

Dotazy k obhajobě:

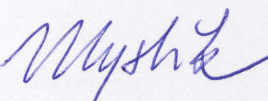
- Na stránkách 37 - 39 jsou uvedeny významné závěry týkající se přípravy a vlastního principu heteroepitaxe kubického Cu_2O . V čem se tato interpretace liší od doposud publikovaného vysvětlení v pracích [76,77]?
- Na stránkách 45 - 47 je popsána unikátní metoda dopování vrstvy WO_3 fosforem pomocí PLD. Jaký vliv má sub-stechiometrie a dopování těchto vrstev na optické a elektrické vlastnosti využívané u chemických senzorů?
- Na stránkách 53 - 55 je popsána příprava a aktivace vrstev ZnO dopovaného ionty Eu^{3+} . Jak se měnily optické a fotoluminiscenční vlastnosti $\text{Eu}:\text{ZnO}$ vrstev v závislosti na podmínkách laserového žíhání?
- Předložená práce se zabývá charakterizací povrchu a interpretací mechanismu růstu vrstev černých kovů. Které vlastnosti černých kovů předurčují jejich aplikovatelnost v QCM senzorech?
- Jak se uvádí v práci, je PLD vhodná pro přípravu vrstev obsahujících více komponent. V čem spočívá princip stechiometrického přenosu materiálu z terče na podložku a v jakých případech k němu nedochází?

Závěr:

Konstatuji, že jsem si doktorskou práci RNDr. Lenky Volfové: Oxidy přechodných kovů pro chemické senzory prostudoval a přes výše uvedené výhrady ji

d o p o r u č u j i k o b h a j o b ě.

V Praze dne 24. 4. 2023



Vladimír Myslík