

Oponentský posudek na disertační práci RNDr. Jany Preclíkové „Interakce ultrakrátkých laserových pulsů s polovodičovými nanostrukturami“

Disertační práce je věnována zkoumání nanokrystalických diamantových filmů, nanoporézního TiO_2 a nanokompozitu Ag-TiO_2 tvořeného nanočásticemi stříbra v matici oxidu titaničitého metodami optické spektroskopie, které zahrnují měření spekter transmise, emisních spekter fotoluminiscence, časově rozlišených spekter transmise a fotoluminiscence a křivek doznívání fotoluminiscence ve viditelné oblasti spektra. Sjednocujícím tématem celé práce je studium relaxace světlem excitovaných nosičů náboje v závislosti na okolním prostředí a osvětlení uvedených nanomateriálů pomocí laseru. Tento výzkum je velmi aktuální z hlediska úsilí o funkcionalizaci povrchu nanokrystalických diamantových filmů pro bioelektronické aplikace a přípravu optických senzorů stejně jako pro využití mnohobarevného fotochromického jevu nanokompozitu Ag-TiO_2 v holografii a při výrobě samozabarvovacích skel.

Disertační práci tvoří tři kapitoly, čítá celkem 102 stran a je zde uvedeno celkem 216 odkazů na použitou literaturu, což svědčí o pečlivém zpracování stávajících poznatků souvisejících se studovanou problematikou, které byly využity při podrobné diskusi možné interpretace získaných experimentálních výsledků. V podstatě však práci tvoří dvě samostatné části věnované nanokrystalickým diamantovým filmům a nanokompozitu Ag-TiO_2 , které jsou spojeny úvodní kapitolou a shrnutím výsledků a závěrem na konci práce, přičemž v závěru jsou zmíněny také slabiny použitých experimentálních metod z hlediska mikroskopické interpretace původu pozorovaných jevů a nastíněny možnosti jejich překonání. Úvodní kapitola shrnuje jednak obecné optické vlastnosti polovodičových a kovových nanočástic a jednak jsou zde popsána experimentální zařízení a způsob měření transmise a jejich fotoindukovaných změn, časově integrovaných emisních spekter fotoluminiscence a doznívání fotoluminiscence v oblasti pikosekund. V této části bych očekával podrobnější popis měření křivek doznívání a časově rozlišených emisních spekter fotoluminiscence použitou metodou generace součtové frekvence, protože tato metoda nebývá obvykle uváděna v učebnicích optické spektroskopie a článek, na který se autorka odvolává, nemusí být případnému čtenáři dostupný.

V druhé kapitole jsou nejprve shrnuty vybrané poznatky o vlastnostech krystalů diamantu a nanokrystalického diamantu, přičemž pozornost je věnována zejména absorpci a luminescenci excitonů a vybraných defektů, vlastnostem povrchu diamantu a jevům na rozhraní polovodič-elektrolyt. Toto shrnutí je více než dostatečné pro pochopení prezentovaných výsledků. Následuje popis technologie přípravy studovaných nanokrystalických diamantových filmů a membrán a výčet metod použitých při jejich charakterizaci. Zde postrádám seznam studovaných vzorků s jejich základní charakterizací, který by umožňoval získat představu, jak velký soubor vzorků prezentované výsledky reprezentují. Navíc je zde uvedena charakterizace pouze jedné membrány se zdůvodněním, že v rámci provedených optických měření nebyla pozorována žádná systematická změna optických vlastností se změnou parametrů deposice, kromě změn v interferenční modulaci vyvolaných rozdílnou tloušťkou filmů. Avšak například průběh emisních spekter na obrázku 2.7 pro nanokrystalický diamantový film na skle a nanokrystalickou diamantovou membránu se na první pohled zdá odlišný. V této souvislosti by možná bylo lepší, kdyby spektra byla uvedena pro větší počet nanokrystalických filmů s výrazně odlišnými charakteristikami, aby si čtenář mohl v otázce proměnlivosti optických vlastností jednotlivých vzorků učinit vlastní úsudek. Na vzorcích nanokrystalického diamantu byla poprvé podrobně studována dynamika fotoluminiscence rozprostírající se přes celou viditelnou oblast spektra, jejíž původ byl spojen s kvazikontinuem energetických stavů dosti neurčitého původu v zakázaném pásu energií, jejichž hustota narůstá od středu zakázaného pásu směrem k valenčnímu a vodivostnímu pásu.

Relaxace a prostorová separace excitovaných nosičů náboje v rámci těchto stavů umožnila objasnit odhalené dynamické vlastnosti fotoluminiscence. U nanokrystalického diamantu byly také objeveny výrazné a vratné změny optických vlastností vyvolané osvitom laseru při různých tlacích vzduchu. Nárůst intenzity fotoluminiscence, zrychlení jejího dohasínání a nárůst optické tloušťky filmu s dobou osvitu při nízkých tlacích ($10^0 - 10^2$ Pa) byly vysvětleny zvýšením počtu stavů v zakázaném pásu v důsledku fotoindukované adsorpce molekul vzduchu na povrchu filmu, zatímco pokles intenzity fotoluminiscence a optické tloušťky při vyšších tlacích vzduchu ($10^3 - 10^5$ Pa) byl spojen s interakcí nosičů náboje s vrstvou vody adsorbovanou na povrchu filmu.

Třetí kapitola je věnována nanokompozitu Ag-TiO₂. Nejprve jsou se zřetelem na dále prezentované výsledky velmi účelně shrnuty vybrané vlastnosti krystalů i nanokrystalů TiO₂, stříbrných nanočástic a nanokompozitu Ag-TiO₂, přičemž pozornost je věnována zejména absorpci a luminiscenci TiO₂, optické extinkci stříbrných nanočástic a mnohobarevnému fotochromickému jevu nanokompozitu Ag-TiO₂. Z dosažených výsledků bych zejména vyzdvihl zvládnutí a optimalizaci přípravy filmů nanokompozitu Ag-TiO₂ s ohledem na maximalizaci mnohobarevné fotochromické odezvy, navržení fenomenologického modelu umožňujícího popsat změny v extinkčním spektru v průběhu počátečního stadia fotochromické transformace, odhalení dvou mechanismů fotoluminiscence nanokrystalického TiO₂ ve viditelné oblasti spektra spojených se zářivou rekombinací autolokalizovaných excitonů a zářivými přechody mezi energetickými stavy lokalizovanými v zakázaném pásu TiO₂, které pocházejí od povrchových atomů a defektů, pozorování změn spektra fotoluminiscence v důsledku fotochromické transformace nanokompozitu Ag-TiO₂ projevujících se zejména nárůstem emisního pásu v UV oblasti přisouzeného přechodům elektronů v iontech Ag⁺ a navržení modelu zářivého a nezářivého přenosu světlem vybuzených elektronů v systému nanokrystalické TiO₂ - stříbrné nanočástice - vzduch na základě sledování změn fotoluminiscence při změně vlnové délky osvitu a tlaku vzduchu.

Disertační práce je napsána velmi pečlivě s ohledem na jednotný styl textu a obrázků, které jsou názorné a vhodně se doplňují s textem. Práce obsahuje naprosté minimum překlepů, chyb a nevhodných gramatických formulací a celkově je po slohové stránce na velmi vysoké úrovni.

K výsledkům uvedeným v disertační práci a jejich interpretaci bych měl následující dotazy či komentáře:

1. Jaký je matematický popis modelu propustnosti diamantové vrstvy zakreslený na obrázku 2.6 (b)? Proč byla v modelu propustnosti zanedbána extinkce nanokrystalického diamantu, což vede k nerealistickému popisu transmise studovaných membrán? Jak byla z polohy interferenčních minim a maxim ve spektrech transmise odhadnuta tloušťka membrány nanokrystalického diamantu?
2. Průběh emisních spekter luminiscence nanokrystalických diamantových filmů je výrazně ovlivněn interferencí, což velmi ztěžuje kvantitativní srovnání spekter různě tlustých filmů. Je možné zrekonstruovat skutečný průběh spektra?
3. Byla u studovaných nanokrystalických diamantových filmů, tak jako v citovaných pracích, také pozorována korelace mezi obsahem grafitické fáze a intenzitou širokopásmové luminiscence ve viditelné oblasti spektra?
4. Linie u 1,68 eV (738 nm) přisouzená nulfononovému přechodu Si-V centra byla pozorována pouze v emisních spektrech luminiscence nanokrystalických diamantových filmů připravených na křemíku. Proč nebyla tato emise pozorována také u filmů připravených na skle, či co bránilo v tomto případě vzniku Si-V center, když použité sklo také obsahovalo křemík?

5. Zrychlování dohasínání luminiscence nanokrystalických diamantových filmů s klesající teplotou bylo vysvětleno nárůstem počtu nezářivých rekombinačních center, přičemž byla diskutována otázka, zda tento nárůst souvisí pouze se vznikem ledových krystalků na povrchu a v pórech nanokrystalického diamantu nebo zda je ovlivněn i narůstajícím napětím v hranicích diamantových nanokrystalků. S ohledem na tuto interpretaci je poněkud překvapující, že měření teplotní závislosti dohasínání luminiscence bylo provedeno pouze při tlaku 2 Pa, neboť analýza teplotních závislostí dohasínání luminiscence změřených při různých tlacích by díky teplotnímu posunu fázového rozhraní led-vodní pára mohla přispět k zodpovězení této otázky.
6. Pokles intenzity širokopásmové luminiscence a optické tloušťky nanokrystalických diamantových filmů s dobou osvitu laserem v oblasti tlaků vzduchu $10^3 - 10^5$ Pa byl spojen s interakcí nosičů náboje s vrstvou vody adsorbovanou na povrchu. Jak této hypotéze odpovídají výsledky studia závislosti fotoindukovaných změn na tlaku plynu provedené ve zřejmě suché dusíkové a heliové atmosféře, které jsou zmíněny v kapitole 2.8.2 na straně 51, ale nejsou v disertační práci prezentovány?
7. Na straně 49 je uvedeno, že intenzita nulfonyonové linie u 738 nm příslušející barevnému centru Si-V narůstá s dobou osvitu laserem bez ohledu na velikost okolního tlaku vzduchu, což je v rozporu s obrázkem 2.18' (a), 2.18 (b), nebo 2.20 (c), které jasně ukazují, že při tlaku 7 Pa intenzita nulfonyonové linie s osvětlením klesá. Jak lze vysvětlit takové fotochromické chování Si-V centra, které není v disertační práci diskutováno?
8. Co může být příčinou absence mnohobarevného fotochromického jevu u nanokompozitu Ag-TiO₂ připraveného z TiO₂ nanoprášku Nanoamor 5 nm a Nanoamor 10 nm?

Disertační práce přináší neobvyklé množství původních vědeckých výsledků vyplývajících z velkého objemu pečlivé experimentální práce autorky, které byly přesvědčivě zdůvodněny a dosud publikovány v sedmi článcích v impaktovaných časopisech. Zmíněné drobné nedostatky nikterak nesnižují celkově vysokou úroveň předložené práce, a proto konstatuji, že RNDr. Jana Preclíková jasně prokázala schopnost samostatně řešit komplexní aktuální vědecké problémy a její disertační práce nepochybně splňuje požadavky na takovou práci kladené. Doporučuji, aby disertační práce byla přijata k obhajobě a po jejím úspěšném absolvování byla autorce udělena vědecká hodnost Ph.D.

V Praze dne 20.8.2010

Ing. Zdeněk Potůček, Ph.D.