



Posudek disertační práce

Advanced spectroscopic characterization of quantum dot ensembles

doktoranda Michaela Gerebena

Pan Greben se ve své práci věnuje optické charakterizaci polovodičových kvantových teček (KT) pomocí pokročilých spektroskopických technik. Polovodičové kvantové tečky jsou v posledních letech v centru pozornosti výzkumu v oblasti nanotechnologií a pokročilých materiálů díky svým mimořádným optickým vlastnostem, jež jsou důsledkem kvantového rozměrového jevu. Tento jev způsobuje u KT mnohonásobné zvýšení schopnosti pohlcovat a vyzařovat světelnou energii, a navíc dovoluje plynule měnit energii (barvu) pohlcovaného a vyzařovaného světla pouhou změnou velikosti samotné KT. Tyto vlastnosti vedou ke zvýšenému zájmu o praktické aplikace KT, kde se na jedné straně jedná o optoelektronická zařízení jako jsou velkoplošné obrazovky nebo sluneční články, na druhé straně o použití v základním biologickém výzkumu jako fluorescenční značky. Monohé v současnosti používané KT však obsahují toxické prvky jako Cd nebo Pb, a velké úsilí je věnováno hledání adekvátních netoxických náhrad. Jak u slunečních článků tak u biologických značek jsou důležité materiály, které pohlcují a vyzařují světlo v červené a blízké infračervené spektrální oblasti, a práce pana Grebena se soustřeďuje právě na takový druh materiálů. Jako takové je tedy téma práce mimořádně aktuální, a lze předpokládat, že její výsledky upoutají pozornost vědců pracujících v tomto oboru.

Práce samotná je rozdělena do šesti kapitol, přičemž nové fyzikální poznatky vzešlé z výsledků autorova výzkumu jsou předmětem kapitol 4 a 5. Práce je doplněna o kopie 10 odborných článků popřípadě rukopisů, ve kterých byla velká část výzkumu publikována. V kapitole 4 (poněkud netradičně nazvané „Treatment of experimental data“) se autor věnuje zejména metodologii poročilé optické spektroskopie a popisuje detailně techniky měření kvantového výtěžku, časově rozlišené fotoluminiscence, a určení absorpčního průřezu. Za účelem určení absorpčního průřezu je v práci prezentována původní metoda fotoluminiscenční modulace založená na měření nástupu a dohasínání fotoluminiscence v závislosti na intenzitě budícího záření. Autor navíc prezentuje originální analytickou metodu, která umožňuje přiřadit kinetické parametry dohasínání fotoluminiscence jednotlivým frakcím velikostí KT, a to na základě měření dohasínání nehomogenního souboru KT o různých velikostech. Kapitola 5 je věnována zejména prezentaci výsledků získaných na KT několika materiálů, a to koloidních KT PbS a Si v roztocích a koloidních KT Si ve formě jedno- a více vrstevných matic. U PbS autor prezentuje detailní studium kvantového výtěžku v závislosti na několika externích parametrech jako jsou koncentrace roztoku, energie excitačního záření, energie vyzářeného světla, a stáří vzorku. Jednotlivá měření sama osobě potvrzují platné teorie fotoluminiscenčních vlastností KT, a celkový souhrn role jednotlivých parametrů spolu s porovnáním výsledků z ostatních publikovaných prací jiných autorů poskytuje cenný přehled závislosti jednotlivých fotofyzikálních parametrů na velikosti zakázaného pásu u KT tohoto materiálu. Podstatná část práce je nadále věnována studiu KT Si a porovnání vlastností těchto KT v roztocích a v pevných maticích. Autor argumentuje, že v koloidních suspenzích existují velikostní frakce s 100% účinností zářivé rekombinace, a využívá tento výsledek k určení kvantové účinnosti a frakce temných KT ve vrstevných pevných maticích.

Práce je celkově dobře zpracována a o kvalitě získaných výsledků svědčí i připojené publikace v předních časopisech z oboru aplikované fyziky. Následuje několik detailních komentářů a otázek ke konkrétním problémům řešeným v práci:

1. V metodologické části autor podává přehled několika metod analýzy dohasínání luminiscence a přidává jednu svoji originální. V této části by bylo užitečné, kdyby byly tyto metody diskutovány

ne pouze jako matematické modely, ale i v souvislosti s jejich fyzikálním významem pro různé pozorované jevy.

2. Při měření kvantového výtěžku a dalších vlastností KT PbS autor pozoruje závislosti výsledků na koncentraci vzorku a vysvětluje pozorované jevy desorbci povrchových ligandů, kterými jsou KT pasivovány, při nízkých koncentracích. Tato hypotéza byla představena jinými autory dřívějších prací a autor zde podporuje tuto hypotézu měřením roztoku s vyšší koncentrací přidaných volných ligandů. Autor nicméně neuvažuje jiná možná vysvětlení pozorovaných jevů – při takto vysokých koncentracích KT ve vzorku může docházet (a pravděpodobně dochází) k agregaci mezi jednotlivými KT, a i když se nemusí jednat o vytvoření super-mřížek KT, výsledkem agregace mohou být fyzikální a chemické interakce, které podstatně změní fotofyzikální vlastnosti systému.
3. Při analýze kinetiky fotoluminiscence koloidních Si KT v roztoku autor pozoruje, že pro určitou velikost KT se koeficient β získaný z fitování experimentálních výsledků blíží hodnotě 1, což znamená, že dohasínání luminiscence KT o této velikosti je monoexponenciální. Obecně monoexponenciální dohasínání odpovídá situaci, kdy všechny částice v souboru dohasínají se stejnou rychlostní konstantou zářivých a také se stejnou konstantou nezářivých přechodů. Nicméně autor tento výsledek interpretuje tak, že konstantu nezářivých přechodů považuje za nulovou a pro tuto velikost KT předpokládá 100% účinnost zářivého přechodu. Tato argumentace vyžaduje silnější zdůvodnění, i proto, že autor poté používá tento výsledek jako důležitý parametr pro odhadnutí „vnitřní“ kvantové účinnosti a velikosti frakce tmavých KT Si ve vrstevnatých maticích. Ideální by bylo přímé potvrzení této hypotézy na velikostně monodisperzních vzorcích oddělených např. centrifugací.
4. U vrstevnatých vzorků KT autor pozoruje, že společně se zmenšením vzdálenosti mezi vrstvami z 2 nm na 1 nm dochází dochází k poklesu absorpčního průřezu (1.6 krát). Tento jev je vysvětlen zvýšenou migrací excitonu (přenosem energie) u vzorku s menší vzdáleností, vedoucí ke zkrácení doby dohasínání luminiscence a zvýšení absorpčního průřezu. Tato diskuse by mohla být rozvedena kvantitativněji, jednak odhadem změny účinnosti přenosu energie pro danou změnu vzdáleností (při daných spektrálních vlastnostech), jednak diskusí účinku intenzity excitace a saturace na navrhovaný mechanismus.
5. Obecná poznámka: rozlišování „vnějšího“ kvantového výtěžku a „vnitřní“ kvantové účinnosti je pro někoho, kdo v této oblasti nepracuje, trochu matoucí. Vzhledem k existující distribuci jednotlivých parametrů ovlivňujících kvantovou účinnost je toto rozdělení poněkud umělé a nejdůležitější by pravděpodobně bylo definovat tento parametr pro každou jednotlivou KT zvlášť – změna oproti vakuovým hodnotám a vlivy prostředí na procesy zářivých a nezářivých přechodů jsou jevy obecně známé, na druhou stranu i pro jednotlivou KT je zářivý proces dynamický jev v tom smyslu, že rychlostní konstanty zářivých a především nezářivých přechodů se v čase mění (což vede ke známému jevu fotoluminiscenčního blikání). I taková „vnitřní“ kvantová účinnost by pak byla funkcí času. Dostačující řešení by mohlo být určení „vnějšího“ kvantového výtěžku a frakce tmavých KT (přestože i rozdělení KT na zářivé a tmavé může záviset na účinnosti detekce aparatury).

Závěrem lze shrnout, že předložená disertační práce pana Michaela Grebena se zabývá řešením aktuálního vědeckého tématu, obsahuje řadu nových fyzikálních poznatků, je kvalitně zpracována a jako taková plně prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé práci.

V Tokiu dne 24. 2. 2018

Prof. RNDr. Martin Vácha, CSc.