

Oponentský posudek disertační práce Branislava Dzurňáka „Studium polovodičů metodami časově rozlišené laserové spektroskopie: Luminiscenční spektroskopie nanokrystalického diamantu“.

Studium optických vlastností nanokrystalického diamantu je zajímavé a aktuální téma disertační práce. Zároveň představuje velmi složitý úkol pro doktoranda, kvůli špatně definované struktuře nanokrystalického diamantu a problémům s interferencí na tenkých vrstvách. Nanokrystalický diamant je biokompatibilní materiál s řadou aplikací, ale i fyzikálně zajímavý. Problém studia nanokrystalického diamantu je způsoben přítomností nediamantové uhlíkové fáze na hranicích zrn a adsorpcí různých látek na povrchu, které významným způsobem ovlivňují jeho optické i elektrické vlastnosti. Poznání jejich vlivu na tyto vlastnosti je proto klíčové pro pochopení fyzikálních jevů a pro i možné aplikace nanokrystalického diamantu. Experimentální metody použité v práci odpovídají cílům disertační práce.

Práce je rozdělena do sedmi kapitol, které jsou uvedeny krátkou předmluvou a uzavřeny stručným shrnutím dosažených výsledků. V první části jsou shrnuty vlastnosti objemového diamantu. Druhá kapitola je věnována nanokrystalickému křemíku, kde jsou uvedeny metody přípravy, struktura a fyzikální vlastnosti a jeho aplikace. V třetí kapitole je popsána příprava a charakterizace měřených nanokrystalických vzorků. Těžiště práce je v kapitolách 4-7, kde jsou popsány a diskutovány výsledky dosažené doktorandem. Na úvod každé kapitoly jsou popsány měřené vzorky a použité experimentální techniky. Na závěr každé kapitoly je diskuze získaných výsledků. Kapitola čtvrtá je věnována vlivu tlaku a teploty na luminiscenční vlastnosti nanokrystalického diamantu, ale ukazuje se, že podstatnou roli hraje vlnová délka použitého excitačního laseru. V páté kapitole je uveden vliv pH prostředí na luminiscenční vlastnosti nanokrystalického diamantu. V šesté kapitole jsou uvedeny výsledky měření ultrarychlé spektroskopie. Sedmá kapitola je věnována nelineárním vlastnostem nanokrystalického diamantu.

Práce obsahuje celou řadu originálních výsledků, z kterých bych především vyzdvihl způsob aminace nanokrystalických diamantových vrstev a výsledky studia nelineárních vlastností.

K práci mám následující připomínky a dotazy:

1. K přehlednosti práce by přispělo doplnění obrázků nebo textů pod obrázkem označením měřeného vzorku. Tato informace je sice v textu, ale většinou na jiné stránce a proto neumožňuje rychlou orientaci v práci.
2. V obr. 1.1, kde je ukázáno pásové schéma diamantu, by měla být uvedena orientace k vektoru a energetická stupnice, protože takto jsou prakticky všechny informace ztraceny.
3. Vlastnosti diamantu uvedené v tabulce 1., by měly být namísto s Si a GaAs porovnávány se širokopásovými polovodiči srovnatelnými s diamantem, např. AlN a SiC.
4. V disertační práci je používán termín sp^2 fáze uhlíku, můžete jej definovat?
5. Na straně 98 má být citace 141 a ne 142.
6. V disertační práci je uvedeno „Presný mechanizmus viazania aminových skupín nie je známy, je možné, že k adsorpcii dochádza v celom objeme vzoriek (nielen na povrchu) a istú rolu môže zohrávať aj množstvo sp^2 fázy na hraniciach

diamantových zrn“, ale adsorpce je proces týkající se pouze povrchu. Můžete vysvětlit představu kontaminace celého objemu nanokrystalické vrstvy adsorbovanými látkami?

7. Jeden z velkých problémů při pochopení elektrických i optických procesů na nanokrystalickém hydrogenizovaném diamantu je vliv adsorbované vrstvy vody. V kapitole 4. máte pro vzorky s neupraveným povrchem následující model “za atmosférického tlaku a izbovej teploty je na povrchu NCD adsorbovaná tenká vrstva vody, ktorá izoluje NCD od okolitého vzduchu. Zároveň ovplyvňuje polohu Fermiho hladiny v NCD. Odstránenie vodnej vrstvy je možné zmenou teploty a tlaku. Pri izbovej teplote a za nízkeho tlaku (< 1500 Pa) dôjde k vypareniu vodnej vrstvy, a teda povrch NCD je prístupný molekulám zo vzduchu, ktoré sa vplyvom UV osvitlu adsorbujú na NCD a následne spôsobujú vznik nových luminiscenčných centier vnútri zakázaného pásu diamantu. S ďalším poklesom tlaku však klesá aj koncentrácia adsorbátov v okolí, preto už nie je pozorovaný žiaden nárast intenzity PL vo vákuu“. Předpokládáte tedy, že snížení tlaku bez ohřevu vzorku stačí k odstranění vodní vrstvy z neterminovaného povrchu nanokrystalického diamantu. To je, ale v rozporu se závěry článku [133], podle kterých se“ nano-fáza vody vyskytuje na všech diamantových a uhlíkových částicích menších ako 200 nm. Ďalej bolo zistené, že po niekoľkých cykloch zahrievania sa postupne vyparovala objemová voda, zatiaľčo nano-fáza vody ostávala stále prítomná“. Všetchny vámi měřené vzorky mají velikost zrn menší než 200 nm. Platí závěr publikovaný v [133] pouze pro hydrogenizovaný nanokrystalický diamant nebo i pro vzorky s neupraveným povrchem nebo neplatí vůbec? Jaká terminace převažuje u vzorků s neupravovaným povrchem? Prosím o podrobnou diskuzi problémů tvorby a vlivu adsorbované vodní vrstvy na nanokrystalickém diamantu v rámci obhajoby vaší práce.
8. Vliv okolní vlhkosti na elektrické vlastnosti je studován v práci J. J. Mareše a spol. Diamond & Related Materials 17 (2008) 1356, která není v disertační práci citovaná. Zde je navržen model adsorpce vody na hydrogenizovaný nanokrystalický diamant. Podobný experiment by byl užitečný i při studiu luminiscenčních vlastností, zvláště když jste měl k dispozici vzorky jak s hydrogenizovaným, tak neupraveným povrchem nanokrystalického diamantu. Můžete komentovat závěry práce a možnost studia luminiscenčních vlastností v závislosti na okolní vlhkosti?

Disertační práce Branislava Dzurňáka „Studium polovodičů metodami časově rozlišené laserové spektroskopie: Luminiscenční spektroskopie nanokrystalického diamantu“ i přes uvedené připomínky splňuje požadavky kladené na disertační práci a prokazuje předpoklady autora k samostatné vědecké práci. Disertační práci doporučuji k obhajobě.

V Praze dne 30. 5. 2012

Ing. Jiří Oswald CSc.

Fyzikální ústav AV ČR v.v.i.