

Oponentský posudek

disertační práce Ing. Pavly Staňkové “Příprava a vlastnosti chalkogenidových skel dotovaných ionty Pr^{3+} ”.

Disertační práce Ing. P. Staňkové je věnována přípravě a detailnímu mapování termických, strukturních a optických vlastností chalkogenidového skelného systému Ga-Ge-Sb-Se ve složení $(100-x)(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60} x\text{Pr}_2\text{Se}_3)$ a $(100-x)(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}) x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ pro $x \in \langle 0, 1 \rangle$. Poměrně stručně je popsána použitá přímá syntéza objemových skel z prvků a pozornost je věnována studiu jejich termických, strukturních a optických vlastností. Disertantka se zabývala především rozbořem Ramanových, transmisních a fotoluminiscenčních spekter a studiem vlivu Pr na strukturní a transmisní vlastnosti skel. Velmi detailně se věnovala studiu zářivých 4f-4f přechodů iontů Pr^{3+} zabudovaných do skelné matrice.

Práce má obvyklé členění. V úvodní přehledové části jsou nejprve uvedeny základní principy Judd-Ofeltovy teorie umožňující stanovit důležité parametry charakterizující 4f-4f elektronové přechody s využitím měřených transmisních spekter. Dále se v přehledové části věnuje současnému stavu poznání vlastností chalkogenidových skel dotovaných vzácnými zeminami. Zejména se věnovala selenidovým sklům obsahující Ga a Sb. Příprava vzorků přímou syntézou z prvků a použité experimentální metodiky pro studium fyzikálně-chemických vlastností připravených skel jsou popsány v následující kapitole. Kromě metod pro studium termických, strukturních a optických vlastností věnuje pozornost i stanovení viskozity studovaných skel s ohledem na možné tažení optických vláken. Dominantní částí práce je 4. kapitola věnovaná shrnutí výsledků a jejich diskusi.

Byly analyzovány termické vlastnosti připravených skel, umožňující nalezení oboru sklotvornosti a termické stability s využitím různých kriterií stability. Dále byly vyšetřovány termo-mechanické vlastnosti umožňující vytypovat systémy a jejich parametry pro tažení optických vláken.

Významný přínos disertační práce vidím v detailním studiu strukturních vlastností s využitím Ramanových spekter měřených v teplotním rozsahu 77-400 K. Bylo ukázáno, že základními strukturními jednotkami vyšetřovaných skel jsou tetraedry $\text{Ge}(\text{Ga})\text{Se}_4$ pro které jsou charakteristické čtyři vibrace. Podrobná numerická analýza Ramanových pásů umožnila jejich rozklad na sub-pásy a následné přiřazení vibračním strukturních jednotek v závislosti na složení studovaného skelného systému. Analýza Ramanových spekter ukázala zanedbatelný vliv Pr^{3+} iontů na intenzitu i polohu pozorovaných pásů – což je myslím očekávaný výsledek.

V části 4.8 jsou velmi podrobně analyzovány 4f-4f přechody iontů Pr^{3+} v rámci Judd-Ofeltovy teorie s využitím měřených transmisních spekter ze kterých byly stanoveny tzv. síly oscilátorů. Byla provedena velmi důkladná analýza 4f-4f elektronových přechodů Pr^{3+} pozorovaných v transmisních spektrech a byl analyzován vliv počtu absorpčních pásů na hodnoty J-O parametrů. Byly určeny pravděpodobnosti spontánní emise a “branching ratios”, které umožňují stanovit emisní průřezy a doby života. Tuto část, která již také byla publikována v rozsáhlém článku v Journal of Luminescence považují za velmi hodnotnou.

Dalším velmi cenným výsledkem je studium emisních pásů v závislosti na koncentraci Pr_2S_3 v teplotním intervalu 77-400 K. Pozorované emisní pásy byly, s využitím J.-O. analýzy (pro sklo $(100-x)(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60} x\text{Pr}_2\text{Se}_3)$) přiřazeny příslušným zářivým 4f-4f přechodům. Byly rovněž diskutovány procesy přenosu energie mezi blízkými ionty, které mohou vést ke snížení zářivé efektivity iontů Pr^{3+} .

Práce je velmi dobře napsána, má logické a systematické členění. Lze nalézt i některé formální nepřesnosti a pochybení. Při schematickém znázornění procesů vedoucích k přenosu energie mezi dvěma blízkými ionty (obr. 4 na str. 14) nejsou v případě b)-křížová relaxace - zakresleny relevantní energetické hladiny. Teplotní závislosti transmisních, Ramanových a FL spekter byly studovány v intervalu od teploty tekutého dusíku do 127 °C. V experimentální části je v případě Ramanových a FL spekter chybně uvedena teplota tekutého dusíku. Na str. 81 je chybné číslování kapitol v odkazech na vztahy pro emisní průřez a dobu života. Používání pojmu „zakázaný pás“ pro diskrétní systém energetických hladin iontu Pr^{3+} na str. 82 nepovažuji za vhodné.

Podle vztahu (26) byl z měřených transmisních spekter $T(\lambda)$ stanoven absorpční koeficient. Není zmíněno jakým způsobem byla určena reflektivita $R(\lambda)$ potřebná pro práci se vztahem (26). Za podstatnější nedostatek považuji velmi stručné uvedení, jak byly pomocí vztahu (26) určeny hodnoty šířky zakázaného pásu E_g . Zdá se, že pro určení E_g bylo použito exponenciální aproximace závislosti α na energii v oblasti Urbachovy hrany - což by nebylo správné, i když uváděné hodnoty E_g jsou realistické. Ačkoliv v celé práci je absorpční koeficient označován symbolem α , ve vztahu (26) je označen jako K .

Na obrázcích 43 a 44 jsou v části věnované závislosti absorpčního koeficientu α na energii, chybně uvedeny energie na příslušné ose. Podle mého názoru měl být zdůrazněn fakt, že měření transmisních spekter při nízkých teplotách (obr. 45) umožňuje „zviditelnit“ i přechod při 1018 nm, který není detekován při pokojové teplotě v důsledku překryvu s KAH. V obrázcích 60 a 62 věnovaných závislosti pozorovaných luminiscenčních pásů (1340 a 1610 nm) na teplotě jsou závislosti z obr. 45 uvedeny jako „inset“ a není vysvětleno a není ani jasné proč.

Disertační práce Pavly Staňkové je zajímavý a dobře zpracovaný příspěvek ke studiu selenidových skel dotovaných ionty Pr^{3+} a obsahuje originální výsledky, částečně již publikované ve dvou pracích v mezinárodních impaktovaných časopisech a presentované na konferencích. Téma disertační práce je aktuální a všechny sledované cíle byly splněny s využitím adekvátních metod.

Disertantka prokázala schopnost samostatné tvůrčí práce, získala nové výsledky na mezinárodní úrovni i cenné zkušenosti pro přípravu perspektivních skelných systémů a rozšířila poznatky v oboru amorfních chalkogenidů. Doporučuji proto předloženou práci Ing. Pavly Staňkové k obhajobě.

V Praze dne 3. 2. 2012



RNDr. Jiří Zavadil, CSc

Oponentský posudek

disertační práce s názvem: "Příprava a vlastnosti chalkogenidových skel dotovaných ionty Pr^{3+} ".

Autor práce: Ing. Pavla Staňková

Posudek vypracoval: prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.

V předložené práci byla studována příprava a fyzikálně-chemické vlastnosti selenidových skel systému Ga-Ge-Sb-Se se zaměřením na popis optických vlastností iontů vzácných zemin pomocí Judd-Ofeltova formalismu, který vychází z experimentálně zjištěných transmisních spekter.

Literární rešerše je zpracována na 20 stranách textu a byly zpracovány literární údaje o chalkogenidových sklech dotovaných ionty Pr^{3+} systému Ga-Ge-Sb-Se. Zde lze ocenit, že autorka se zaměřila na údaje potřebné pro studovanou problematiku a citovala při tom 78 odkazů na originální literární zdroje.

V experimentální části popsala na 5 stranách textu přípravu studovaných materiálů a nezbytná fakta pro popis a pochopení použitých experimentálních technik.

V části „Výsledky a diskuze“ na 54 stranách popsala velmi čtivým a jasně organizovaným textem studované vzorky, výsledky měření měrné hustoty a jejich diskuzi se současnou reflexí známých literárních údajů, stejně tak postupovala i v případě studia termických vlastností studovaných skel, viskozity i optických vlastností (index lomu, optická propustnost, J.-O. analýza, fotoluminiscence) a rovněž tak při měření a interpretaci struktury pomocí Ramanovy spektroskopie. V rámci diskuze se autorka zabývala dalšími 50 literárními zdroji a původními vědeckými články.

V této části výsledky a diskuze jsou dokumentovány **významné poznatky** této práce, např. absence krystalizačního píku u všech studovaných skel, což poukazuje na fakt, že dotací Pr^{3+} ionty neztrácejí studovaná skla na stabilitě. Z měření teplotních závislostí viskozity studovaných skel vyplynulo, že teplotní interval v oblasti teplot 340 - 365 °C. (v oblasti viskozit 10^6 - 10^7 Pa s) je vhodný pro tažení vláken ze skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ dotovaného ionty Pr^{3+} .

Dále z analýzy Ramanových spekter je zřejmé, že struktura připravených skel systému Ga-Ge-Sb-Se je tvořena zejména tetraedry $\text{Ge}(\text{Ga})\text{Se}_4$, které vzájemně sdílejí vrchol či hranu, pyramidami a polyedry příslušející struktuře SbSe_3 . Dále jsou ve studovaných sklech přítomné homopolární vazby Ge-Ge (příp. Ga-Ga) a Se-Se. Struktura těchto dvou systémů je odlišná pouze v poměrném zastoupení jednotlivých strukturních jednotek, kdy systém s vyšším obsahem Sb obsahuje vyšší množství pyramid a polyedrů příslušejících struktuře SbSe_3 na úkor strukturních jednotek zbývajících. Z Ramanových spekter je patrné, že přítomnost Pr^{3+} iontů nemá výrazný vliv na strukturu studovaných skel.

Zvláště lze vyzvednout, že pozornost byla věnována detailnímu studiu optických vlastností, zejména optické propustnosti a luminiscenci, s využitím Judd-Ofeltova formalismu pro systém $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$.

Na základě Judd-Ofeltových parametrů byly stanoveny hodnoty pravděpodobností spontánních zářivých elektronových přechodů mezi jednotlivými energetickými hladinami iontů Pr^{3+} a další důležité veličiny charakterizující luminiscenci (dobu života elektronů na jednotlivých excitovaných hladinách, kvantovou účinnost zářivých přechodů apod.).

Významné výsledky z pohledu **potenciálních aplikací** jsou pozorované luminiscenční pásy v IČ oblasti. V luminiscenčních spektrech skel o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1$,

0.2, 0.3, 0.5, 0.6) a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1$) byly při buzení vlnovou délkou 1064 nm zaznamenány dva intenzivní luminiscenční pásy s maximy v blízkosti 1340 a 1610 nm. Studovaná skla systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaná ionty Pr^{3+} splňují základní aplikační požadavky (dobrá sklotvornost, dobrá rozpustnost iontů Pr^{3+} - v případě systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$, absence krystalizačního píku, vysoké hodnoty indexu lomu, nízké hodnoty energie fononů, široká oblast optické propustnosti, vysoké intenzity luminiscence v oblasti 1340 a 1670 nm, atd.) a jsou tedy vhodnou skupinou materiálů pro aplikaci jako IČ lasery a optická vlákna.

Lze tedy konstatovat, že předkládaná práce obsahuje velmi cenné výsledky z pohledu základního výzkumu ale i případných aplikací.

V práci se vyskytují některé drobné nepřesnosti a překlepy. Jsou však v minimální míře a svědčí o autorčině kvalitě a pečlivosti.

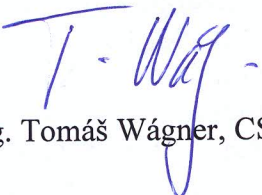
K práci bych rád vznesl některé doplňující dotazy.

- 1) Přípravovaná skla a jejich optické vlastnosti jsou citlivé na nečistoty. Jak bylo postupováno při syntéze studovaných skel?
- 2) Na str. 39 a 40 (Tab.7 a 8) autorka uvádí, že prvek Pr nebyl analyzován s odůvodněním, že prvek je pod mezí stanovitelnosti. Jaké analytické techniky by mohly vést alespoň k částečné možnosti se s tímto úkolem vypořádat?
- 3) Jak byly vyhodnocovány a určovány teploty skelných přechodů (T_g) v případě měření metodou DSC?
- 4) Jak je teplotou ovlivněn vibrační mód tetraedru $\text{GeSe}_{4/2}$ (A_1) v blízkosti 202 cm^{-1} , příp. (203 cm^{-1})?

Závěrem lze konstatovat, že autorka nashromáždila rozsáhlý experimentální materiál. Její podíl na publikacích a referátech na konferencích svědčí o jejích schopnostech a péli. Jsem si vědom toho, že se jedná o popis vycházející ze současného stavu poznání a studium uvedených systémů bude dále pokračovat. Autorka prokázala hluboké znalosti studovaných systémů i vysokou experimentální zručnost. Za významné považuji i to, že se autorka věnovala potenciálním aplikacím studovaných skel. Prokázala rovněž, že je schopna samostatné vědecké práce.

Disertační práci ing. Pavly Staňkové hodnotím jako velmi kvalitní a proto ji doporučuji přijmout k obhajobě.

V Pardubicích, 9. 2. 2012


prof. ing. Tomáš Wágner, CSc.

Posudek na disertační práci Ing. Pavly Staňkové

Příprava a vlastnosti chalkogenidových skel dotovaných ionty Pr^{3+}

V předložené disertační práci je zpracováváno téma, které je již na školitelském pracovišti klasikou – chalkogenidová skla studovaná z různých úhlů pohledu. Zde se jedná o skla určená pro využití ve speciálních fotonických součástkách, a podle tohoto hlediska byl vybrán nejen užší okruh materiálů ale také i metody jejich charakterizace. Je zřejmé, že i když je tato problematika na Katedře obecné a anorganické chemie FCHT University Pardubice studována již poměrně dlouhou dobu, je zde stále ještě výrazný potenciál nacházet nové možnosti jak z hlediska základního tak i aplikačního výzkumu.

Na základě literárních údajů byly ze skel systému Ga-Ge-Sb-Se vybrány takové kombinace složení, aby výsledná skla byla stabilní a jejich tendence ke krystalizaci byla minimální. Výsledkem byly tedy experimentální vzorky skel dvou základních systémů, a to $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$, s $x = 0$ až 1 mol. % (viz Tab. 7). Zde bych jen chtěla podotknout, že pro větší komfort čtenáře by bylo účelné vytvořit pro oba základní systémy jednoduché zkratky, které by umožnily rychlejší orientaci v textu. Na připravených vzorcích byla provedena celá řada měření, která umožnila velmi dobrou charakterizaci utavených skel.

Práce má tradiční členění. Zpracování literatury je věnována poměrně malá část textu, což je ale pochopitelné vzhledem k rozsahu publikované literatury, takže se autorka omezila jen na ty údaje, které mají užší souvislost s řešenou problematikou. Větší rozsah této úvodní části je věnován popisu a rozboru základních optických jevů a metod jejich zpracování, a použitých experimentálních metod. Vlastní výsledky a jejich diskuse jsou pak uvedeny na dalších téměř 60 stránkách textu. Všechna měření jsou doložena tabulkami (celkem 34) a grafy (celkem 62). Na základě získaných výsledků byly vypočteny experimentální hodnoty sil oscilátorů a provedena Judd-Ofeltova analýza, a jsou zde charakterizovány i další vlastnosti důležité pro posouzení vhodnosti těchto skel pro zamýšlené praktické využití jako IR lasery.

Výsledky i jejich vyhodnocení jsou dobře doloženy a presentovány. Tabulky i grafy mají dobrou grafickou úroveň i vypovídací hodnotu. Autorka měla k dispozici velmi dobrý přístrojový potenciál školícího pracoviště a tuto možnost plně využila. Rozsah i úroveň zpracování tématu svědčí o velmi dobré teoretické přípravě a důslednosti. Cíle práce byly zřetelně formulovány. Text je psán srozumitelným jazykem, argumentace je většinou přesvědčující. Z práce je zřetelná poctivá snaha o uchopení daného tématu a zaujetí pro jeho celistvé zpracování. Kapitola „Shrnutí a závěr“ je zdařilá.

V práci jsem našla jen několik formálních nedostatků; drobné chyby a překlepy jsem označila přímo v textu. V průběhu obhajoby bych ráda, aby se autorka explicitně vyjádřila k následujícím dotazům, resp. připomínkám:

- není mi úplně zřetelný smysl sdělení na str. 39 a v Tab. 7, kde je uvedeno mj.: „...systém $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ má schopnost rozpouštět Pr do vyšších koncentrací což potvrzuje Tab. 7...“, kde je ale poznámka že „prvek Pr nebyl analyzován“.
- tématem této disertační práce byla selenidová skla, nicméně, při obecnějším pohledu, je možné najít paralely se skly podobných systémů, ale obsahujících místo selenu síru, případně tellur? Pokud ano, jsou zde nějaké trendy vlastností korelující s rozdílným (iontovějším nebo kovalentnějším) charakterem těchto typů skel?

Závěrem konstatuji, že předkládaná disertační práce Ing. Pavly Staňkové má velmi dobrou úroveň, disertantka získala řadu původních výsledků, využila moderní dostupné experimentální metody a mimo vši pochybnost prokázala že je schopna samostatné vědecké práce. Doporučuji tuto práci k obhajobě a udělení titulu Ph.D.

V Praze dne 30. ledna 2012

RNDr. Jarmila Špírková, CSc

