Posudek na diplomovou práci Jany Preclíkové „Vliv povrchu polovodičových nanokrystalů na jejich vlastnosti: studium metodami laserové spektroskopie“

Předložená diplomová práce se skládá ze dvou částí. První část, psaná česky se zabývá problematikou vlivu různých chemických sloučenin (vody, peroxidu vodíku, pyridinu, toluenu a butylaminu) na absorbanci a luminiscenci nanokrystalů CdSe a CdS připravovaných metodou chemické depozice. Tato část práce vznikla na katedře chemické fyziky a optiky MFF UK. Druhá část práce je psána anglicky a zabývá se fotochromismem stříbrných nanočástic v matrici TiO_2. Experimentální data k této části byly získány během jejího pobytu v rámci programu ERASMUS v Aachen v Německu.

První část práce je experimentálně zaměřena. Obsahuje poměrně velké množství měření absorbance a luminiscence vzorků CdSe a CdS vystavených vlivu shora zmíněných chemických sloučenin. Studoval se rovněž vliv světla během ponoření vzorků do roztoků. Získané experimentální výsledky považuji za velmi zajímavé, a to nejen z pohledu případného využití různých roztoků na modifikaci nanokrystalů CdSe a CdS ale i naopak, tj.z hlediska hledání vhodných roztoků, vůči kterým jsou nanokrystalické vzorky inertní a které lze případně využít k oplachování a čištění vzorků. Za nejvýznamnější poznatky lze považovat to, že se podařilo zvýšit intenzitu luminiscence vzorků modifikovaných pyridinem a vodným rotokem pyridinu. Na druhou stranu toluen neměl prakticky žádný vliv na absorbanci a luminiscenci krystalů CdSe.

K první části práce mám následující dotazy a připomínky:

1. V přehledu literatury na straně 16 uvádíte, že vzdušná vlhkost má za následek zvýšení mezipásové luminiscence studovaných nanokrystalů, konkrétně je zmíněn dominantní vliv molekul vody na tento jev. Na druhou stranu z vašich měření vyplývá, že ponořením vzorků do vody intenzita mezipásové luminiscence výrazně klesá. Existuje nějaké vysvětlení tohoto rozporu?

2. Z experimentů vyplývá, že při vysychání vzorků dochází k výrazným změnám studovaných optických vlastností, a to v časovém horizontu desítek dní. Bylo by možné v budoucnu využít k urychlení vysychání zahřátí vzorků?

3. V litetatuře týkající se objemových krystalů GaAs a CdTe bylo prokázáno, že energetické hladiny zaplněných povrchových stavů se nacházejí hluboko ve valenčním pásu (např. P.Gregory et al., Appl.phys.lett. 25(9) 511 (1974), J.M.Martin et al. Phys.Rev.B 36 9703 (1987)), nikoliv v pásu zakázaném. V takovém případě lze pokles intenzity luminiscence vysvětlit přechody elektronů z těchto stavů na vrchol valenčního pásu, v důsledku čehož poklesne hustota děr, a tím i intenzita zářivé rekombinace. Zajímalo by mě, zda podle Vašeho názoru by bylo možné uvedený model použít k vysvětlení V.ámi pozorovaných jevů.

Druhá část diplomové práce se věnuje problematice fotochromismu systému Ag-TiO_2. Je studován vliv ozáření různými vlnovými délkami (červený, oranžový a zelený laser) na extinkční spektra systému s cílem změny barvy studovaných filmů a případné reverzibility

tohoto jevu. Naprašováním připravené vzorky byly temperovány po dobu 30 resp. 60 minut při 300, resp. 400°C. Prokázalo se, že vzorky temperované po delší dobu při vyšší teplotě vykazují polychromismus, zatímco vzorky temperované po kratší dobu při nižší teplotě polychromismus nevykazovaly. Myslím, že je škoda, že při dvou temperačních sériích bylu změněny dva parametry (tj. čas a teplota), takže nyní nelze jednoznačně stanovit jejich vliv na pozorovanou zásadní změnu chování vzorků vlivem následného laserového ozáření.

K této části práce mám následující dotazy a připomínky:

4. Na str.69 je argumentováno, že vzorek, který se choval polychromaticky má užší plasmovou resonanci, než vzorek jež polychromatický není (obr. 2.3.). Na obr. 2.3. mají však oba typy vzorků prakticky stejnou šířku plasmové resonance (0.64eV a 0.65eV), navíc polychromaticky se chovající vzorek (červená čára) má pološirku širší.
5. Na obr 2.18 jsou patrná dvě minima v teoretickém výpočtu diferenciální extinkce v případě ozáření zeleným laserem. Existence dvou minim neodpovídá výsledkům měření. V případě teoretického výpočtu pro případ ozáření červeným laserem v souladu s výsledky experimentu je patrné pouze jedno mimimum diferenciální extinkce. Je možné říci, jaký parametr modelu způsobil vznik dodatečného mimima a jakému fyzikálnímu jevu to odpovídá?
6. Pokles extinkce na vlnové délce dopadajícího laserového záření (hole burning) je vysvětlován přenosem elektronů ze stříbrných nanokrystalů do matrice TiO_2. Časová konstanta tohoto procesu je poměrně dlouhá (hodiny) – viz. např. obr. 2.21. Existuje nějaká představa o fyzikálních či chemických procesech, pomocí nichž přechod elektronů do matrice probíhá?
7. V první a druhé části práce je definována absorbance a extinkce pomocí stejného vztahu. Domnívám se, že by bylo vhodnější používat jen jeden pojem.

Celkově považuji předloženou diplomovou práci za velmi dobrou. Obsahuje velké množství pečlivě provedených experimentálních měření, která jsou v druhé části práce doplněna i fenomenologickým modelem. Výsledky představují kvalitní základ pro další, v práci navrhované experimentální a teoretické postupy pro případ jak polovodičových, tak kovových nanokrystalů. Po technické stránce je práce velmi pečlivě provedená a neobsahuje téměř žádné formální nedostatky.

Konstatuji, že předložená diplomová práce splňuje požadavky na ní kladené a doporučuji ji postoupit příslušné komisi k obhajobě. Navrhuji ji klasifikovat známkou *výborně*.

V Praze, 2.5.2006

Doc.Ing.Jan Franc, DrSc.
Fyzikální ústav MFF UK