

I. IDENTIFIKAČNÍ ÚDAJE

Název práce:	Optimalizace luminiscenčních vlastností fluoridů vyrobených sol-gel metodou
Jméno autora:	Marie Urbanová
Typ práce:	bakalářská práce
Fakulta:	Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská (FJFI)
Katedra:	Katedra jaderné chemie
Oponent práce:	Mgr. Ondřej Lalinský, Ph.D.
Pracoviště oponenta práce:	Ústav přístrojové techniky AV ČR, Královopolská 147, 612 64 Brno

II. HODNOCENÍ JEDNOTLIVÝCH KRITÉRIÍ

Zadání	průměrně náročné
---------------	-------------------------

Hodnocení náročnosti zadání závěrečné práce.

Cílem práce bylo provést rešerši literatury na problematiku syntézy nanočástic, včetně sol-gel techniky, a metod přípravy nanočástic fluoridů vzácných zemin. Dále bylo cílem se seznámit s přístrojovým vybavením a postupy pro přípravu těchto nanočástic, připravit a charakterizovat tyto nanočástice s patřičným vyhodnocením získaných výsledků. Z textu je patrná komplikovanost přípravy kvůli mnoha stupňům volnosti a procesům přípravy.

Splnění zadání	splněno
-----------------------	----------------

Posuďte, zda předložená závěrečná práce splňuje zadání. V komentáři případně uveďte body zadání, které nebyly zcela splněny, nebo zda je práce oproti zadání rozšířena. Nebylo-li zadání zcela splněno, pokuste se posoudit závažnost, dopady a případně i příčiny jednotlivých nedostatků.

Práce ve své kompilační části obsahuje rozsáhlou rešerši literatury o přípravě, charakterizaci a využití nanočástic obecně. Autorka práce pak konkretizuje téma na fluoridy vzácných zemin, kterými se v práci zabývá. Následuje podrobný popis laboratorních postupů přípravy nanočástic a jejich charakterizace. Z textu práce je patrné, že autorce se i přes komplikovanost přípravy podařilo úspěšně připravit nanočástice s kladným světelným výtěžkem. Nanočástice jsou charakterizovány více metodami, přestože radioluminiscenční experimenty a experimenty pomocí transmisního elektronového mikroskopu nebyly prováděny samotnou autorkou. Veškeré neočekávané výsledky jsou řádně diskutovány. Nechybí rovněž výhled do budoucna.

Zvolený postup řešení	vhodný
------------------------------	---------------

Posuďte, zda student zvolil správný postup nebo metody řešení.

Autorka zvolila adekvátní postup řešení, který odpovídá stanoveným cílům práce. Práce využívá experimentální přístup, který zahrnuje přípravu materiálů, jejich charakterizaci různými instrumentálními metodami a následnou analýzu výsledků. Tento přístup je správný a odpovídá požadovaným výzkumným metodám v dané oblasti. K metodám mám jen jeden komentář:

str. 37 ř. 13 – „Pro zjištění čistoty vzorku byla provedena RTG difrakce.“ Rentgenová difrakce je vhodná metoda pro zjištění čistoty vzorku, pokud vzorek obsahuje krystalické látky a potenciální nečistoty jsou také krystalické a v dostatečném množství, aby byly detekovatelné. Pro vzorky obsahující amorfní fáze nebo velmi malé množství nečistot je XRD méně vhodná. Přestože se podkapitola nazývá „Složení vzorků“, v drtivé většině textu se zde diskutuje spíše krystalinita než prvkové složení. Nejedná se tedy ani tak o výhradu k použité metodě, jako spíše o jazykovou výhradu. Prosím autorku o komentář k tomuto bodu.

Odborná úroveň	výborná
-----------------------	----------------

Posuďte úroveň odbornosti závěrečné práce, využití znalostí získaných studiem a z odborné literatury, využití podkladů a dat získaných z praxe.

Práce vykazuje vysokou odbornou úroveň. Práce prokazuje autorčinu dobrou znalost problematiky nanočástic a jejich optických vlastností, stejně jako metod přípravy a charakterizace materiálů. Využití znalostí z odborné

literatury je rovněž značné, přičemž autorka dozajista čerpala jak z teoretických znalostí získaných během studia, tak z odborných publikací, dat z praxe a celého výzkumu v rámci nejen této práce, ale i projektu GAČR a grantu studentské grantové soutěže ČVUT, na jejichž řešení se dle jejích slov podílí. Experimentální část je dobře propracovaná a odpovídá současným trendům v materiálovém výzkumu. K odborné úrovni práce mám jen několik drobných výhrad, které nevyžadují komentář autorky:

str. 19 ř. 8 – Přechody 4f–5d nevykazují silnou fluorescenci; jedná se totiž o absorpční přechody. Luminiscenční přechody jsou 5d–4f.

str. 21 ř. 5 – Záchyt elektronů v pastech nemusí vést k menším luminiscenčním výtěžkům, ale jen např. ke zpožděné emisi, takže luminiscenční výtěžek zůstává stejný.

str. 21 ř. 11 – Označení iontů Tb^{3+} v $(Ce,Tb)F_3$ jako „posunovač spektra“ je zavádějící. Vodný roztok nanočástic CeF_3 má emisi kolem 325 nm ($5d \rightarrow 4f$ center Ce^{3+}). Částečnou substitucí Tb^{3+} za Ce^{3+} se Ce^{3+} emise neposouvá do zelené oblasti, ba naopak – dochází k posuvu blíže k 300 nm, viz ref. [36] obr. 5. V zelené oblasti vzniká nová emise ($4f \rightarrow 4f$ center Tb^{3+}) v důsledku přenosu energie $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$. O posunovači spektra by šlo hovořit např. v cerem aktivovaných granátových krystalových strukturách $(Lu,Y)AG:Ce$ s částečnou substitucí Gd^{3+}/Ga^{3+} , která posouvá Ce^{3+} emise k delším/kratším vlnovým délkám, ale žádný nový druh emise nevzniká.

str. 23 odst. 1 – Základní děrové stavy nejsou totožné se základními elektronovými stavy, i když jsou na ně určitým způsobem vázány. Proto je zde vhodné mluvit konkrétně o elektronových stavech, tj. o excitovaném elektronovém stavu a základním elektronovém stavu, resp. o stavech 5d/4f.

Formální a jazyková úroveň

průměrná

Posuďte správnost používání formálních zápisů obsažených v práci. Posuďte typografickou a jazykovou stránku.

Formální a jazyková úroveň práce je na dobré úrovni. Práce je napsána přehledně, logicky strukturovaná a typograficky správně zpracovaná. Použité odborné termíny odpovídají standardům v daném oboru. Nicméně jelikož je práce psána v češtině, bylo by vhodné přeložit do češtiny i text ve většině převzatých obrázků. Dále se v textu vyskytlo několik formálních nebo jazykových nedostatků, které jsou vypsány níže a nevyžadují komentář autorky:

str. 4 ř. 4 – „Dála bych chtěla poděkovat...“ (Dále...)

str. 5 ř. 25 – „... byla změřena radioluminiscenční spektra“ (měří se veličiny, např. intenzita, proto lépe „byla studována radioluminiscenční spektra“)

str. 10 ř. 4 – „Aby splňovaly podmínky...“ (chybí podmět na začátku odstavce)

str. 10 ř. 14 – „nejoptimálnější“ (optimální již je superlativum)

str. 13, ř. 31 – „naplnění pórů katalyzátory“ (katalyzátorů)

str. 16 ř. 15 – „Prekurzory, kapalina, ve které nastávají reakce(,) a frekvence vln...“

str. 21 ř. 3 – „Luminiscence $(Ce,La)F_3(,)$ stejně jako jiných nanočástic(,)...“

str. 21 ř. 9 – „je Tb^{3+} v určitém množství zaveden“ (zavedeno)

str. 23 odst. 1. – „díry/elektrony přeskočí do stavu“ (lépe díry/elektrony se zachytí), dále „rekombinace elektronu a děr“ (rekombinace elektronů a děr)

str. 25 obr. 14 – nezavedená zkratka TEOS/APTS

str. 26 ř. 21 – „dopaci vícero prvky“ (dotaci)

str. 34 ř. 14 – „Na DTA křivce (modrá) probíhají čtyři procesy...“ (lépe „Na DTA křivce (modrá) jsou zachyceny čtyři procesy...“)

str. 37 ř. 12 – vzhledem k obsahu kapitoly „4.2.1 Složení vzorků“ je vhodnější nadpis „Krystalinita vzorků“

str. 40 tab. 6+ – Chyba měření se uvádí jen na jednu, nejvýše dvě platné cifry (uvádět chybu na více cifer je nejen zbytečné, ale již se považuje za formálně chybný zápis, viz např.

<http://fyzikalniolympiada.cz/texty/mereni.pdf>). Takže místo “(84,9 ± 17,8)nm” lépe “(80 ± 20)nm” apod.

Rovněž v tab. 9 místo „(129 ± 0)nm“ např. „(129,0 ± 0,1)nm“ podle výpočtu.
str. 45 – Diskuse k výsledku předchází představení výsledku. Bylo by tedy vhodnější zaměnit pořadí obou odstavců na stránce.
str. 51 ř. 28 – „pomocí termogravimetrie a diferenční skenovací analýze“ (analýzy)
str. 52 – „ve směsi“ (ve směsi)
str. 54 ř. 2 – „Advancements“ (Advancements)
str. 54 ř. 33, 34 – „Sytematic Studies of Interaction Distances in Halides and Chalkogenides“ (Systematic ... Chalcogenides)
str. 55 ř. 6 – „Ionic Liquids“ (Liquids)
str. 55 ř. 13 – “Trasfer to Photosenzitizer“ (Transfer to Photosensitizer)
str. 55 ř. 22 – „Photosenzitizers“ (Photosensitizers)
str. 55 ř. 27 – „Nanoscintillator-meadiated“ (mediated)

Výběr zdrojů, korektnost citací

průměrné

Vyjádřete se k aktivitě studenta při získávání a využívání studijních materiálů k řešení závěrečné práce. Charakterizujte výběr pramenů. Posuďte, zda student využil všechny relevantní zdroje. Ověřte, zda jsou všechny převzaté prvky řádně odlišeny od vlastních výsledků a úvah, zda nedošlo k porušení citační etiky a zda jsou bibliografické citace úplné a v souladu s citačními zvyklostmi a normami.

Výběr zdrojů je velmi dobrý a odpovídá zaměření práce. Autorka aktivně využila odbornou literaturu, včetně aktuálních článků a knih relevantních k tématu. Konkrétně se jedná o 39 článků v impaktovaných časopisech (z toho 22 „review“), tři knihy, jeden článek ve sborníku a ref. [11], která sice je v seznamu použité literatury uvedena, ale v textu práce nikoliv. Autorka pečlivě zachovává jednotný citační styl. Nicméně by bylo vhodné použít takový styl, kde kromě autorů, roku vydání a názvu publikace je rovněž uveden i název časopisu. Všechny převzaté prvky jsou řádně odlišeny od vlastních závěrů a úvah autorky.

V práci se opakovaně (nejméně 14x) vyskytuje citování prostřednictvím sekundárních zdrojů, kdy autorka necituje původní pramen, ale přebírá informace zpracované jiným autorem (často „review“ článek). Tento postup je v rozporu s principy citační etiky, protože nepřesně reflektuje původní autorství citovaných myšlenek nebo dat. Doporučuji, aby autorka při přípravě dalších odborných textů dbala na citování původních zdrojů, pokud jsou dostupné, a vyvarovala se nadměrného využívání sekundárních citací. Prosím autorku o souhrnný komentář k důvodům takového citování. Níže je uvedeno několik příkladů citování v práci:

„Příkladem jsou magnetické vlastnosti, jež jsou nejsilnější, mají-li nanočástice velikost menší než 10-20 nm [5].“
Ref. [5]: „The literature revealed that NPs perform best when the size is <critical value i.e. 10–20 nm (Reiss and Hütten, 2005).“

„Nanočásticové dopanty mohou zvyšovat vodivost polovodičových nanočásticových supermřížek [6].“
Ref. [6]: „Murray and co-workers (57) reported that the electronic properties of superlattices are highly tunable and strongly affected by the presence and density of NP dopants. The presence of the Au NPs markedly increased the conductivity of the semiconductor NP superlattices.“

„Sol-gel syntéza umožňuje za vhodných podmínek i tvorbu dvou a více typů nanočástic zároveň [9].“
Ref. [9]: „This method is capable of producing two or more types of nanoparticles simultaneously, meaning that alloy products are synthesized in one step by mixing two or more metal (or metal oxide) precursors in certain proportions [9–11].“

„Pro PDT je potřeba světlo se specifickou vlnovou délkou, fotosenzibilizátor (kapitola 2.3.2.1) a kyslík [38].“
Ref. [38]: „PDT is based on the dynamic interaction between a PS, light with a specific wavelength, and molecular oxygen, promoting the selective destruction of the target tissue [10].“

Další komentáře a hodnocení

Vyjádřete se k úrovni dosažených hlavních výsledků závěrečné práce, např. k úrovni teoretických výsledků, nebo k úrovni a funkčnosti technického nebo programového vytvořeného řešení, publikačním výstupům, experimentální zručnosti apod.

Hlavní výsledky práce jsou na velmi dobré úrovni. Experimenty provedené v rámci práce přinesly zajímavé výsledky, které přispívají k lepšímu pochopení luminiscenčních vlastností fluoridů vzácných zemin. Kvalita a funkčnost experimentálního řešení je na vysoké úrovni, přičemž výsledky mají potenciál pro další výzkum a možné aplikace v praxi.

III. CELKOVÉ HODNOCENÍ, OTÁZKY K OBHAJOBĚ, NÁVRH KLASIFIKACE

Shrňte aspekty závěrečné práce, které nejvíce ovlivnily Vaše celkové hodnocení. Uveďte případné otázky, které by měl student zodpovědět při obhajobě závěrečné práce před komisí.

Bakalářská práce Marie Urbanové splňuje všechny požadavky kladené na závěrečnou práci tohoto typu. Autorka prokázala schopnost kvalifikovaně pracovat na odborném problému a dosáhla kvalitních výsledků. Uvedené i neuvedené chyby/výtky v tomto posudku jsou drobné, někdy až banální a v žádném případě významně nesnižují kvalitu předkládané práce. Prosím autorku o zodpovězení několika následujících otázek před komisí:

1. Jaká je povaha defektů vzniklých při vyšších koncentracích Ce^{3+} ? Je tato emise (str. 21 ř. 1) žádoucí, nebo nežádoucí a proč?
2. Proč je pro nanoscintilátory klíčová dlouhodobá radioluminiscence (uložení energie, str. 26 ř. 22)? Proč se nemůže energie ze scintilátoru vyzářit rychle, např. do 1 μs ?
3. Na str. 28 ř. 12 autorka píše: „Určení přesné teploty pece a vzorků je umožněno termočlánky.“ S jakou přesností byla teplota určena?
4. Jak se změní struktura nanočástic v suspenzi po vložení do vakua v transmisním elektronovém mikroskopu? Byla pozorována degradace materiálu?
5. Sol-gel metoda se řadí mezi „bottom-up“ metody, takže nanočástice vznikají z jednotlivých atomů nebo klastrů. Závěrečný krok přípravy nanočástic popsán v práci (str. 32 poslední odstavec) je ale drcení v třecí misce, což by spíše odpovídalo metodě „top-down“. Vysvětlete prosím potřebu tohoto kroku přípravy a proč se i přesto sol-gel metoda řadí mezi metody „bottom-up“.
6. Proč se na TG křivkách ve všech vzorcích pozoruje „vypaření“ (s. 36 ř. 4) přebytečné vody a ethanolu až při teplotě 120 °C, přestože teplota varu obou kapalin je při normálním tlaku o desítky stupňů menší?
7. Zhruba 12 % uhlíkové nečistoty ve vzorku (str. 39 ř. 9) je poměrně dost na to, že dle autorky mezi hlavní výhody sol-gel metody patří vysoká čistota výsledných produktů (až 99,99 %). Proč je u tohoto vzorku obsah uhlíkové nečistoty tak velký a jaký obsah nečistoty lze předpokládat u jiných vzorků?
8. Zhodnoťte prosím aplikační potenciál připravených nanočástic – luminiscenční účinnost, chemická odolnost vůči tělesné tkáni, hygroskopičnost a odolnost proti radiačnímu poškození. Srovnajte prosím s jinými dostupnými nanočásticemi (granáty/perovskity/silikáty...). Existuje nějaká spolupráce, např. s průmyslovým partnerem, který by zajímavé vlastnosti nanočástic ocenil?

Předloženou závěrečnou práci hodnotím klasifikačním stupněm **B - velmi dobře.**

Datum: 22.8.2024

Podpis:

