

Na disertační práci Tomáše Řičici s názvem „Využití organokovových sloučenin pro depozice anorganických materiálů“

Předložená disertační práce je sepsána v klasickém formátu v délce více než 160 stran, jako přílohy jsou na závěr přiloženy publikace vzniklé na základě výsledků popsaných v disertační práci. Teoretický úvod popisuje obecně metody přípravy tenkých vrstev a základní přehled již publikovaných sloučenin prvků 12. - 14. skupiny s prvky 16. skupiny využívané jako prekurzory pro přípravu vrstevnatých materiálů. Následující experimentální část uvádí použité experimentální techniky a krystalografické parametry doposud nepublikovaných sloučenin a popis přípravy všech sloučenin včetně charakterizace. Dále disertační práce pokračuje obsáhlou částí popisující a diskutující dosažené výsledky. Převážně se jedná o srovnávání strukturních a NMR parametrů nově připravených sloučenin se sloučeninami popsanými v literatuře. Oceňuji čtivou formu této diskuze a logický sled popisovaných výsledků, kdy poznatky na sebe volně navazují a vytvářejí logický celek. Posledními částmi disertační práce jsou závěr, použitá literatura a přílohy s publikovanými separáty prací vyšlých ve vědeckých časopisech.

Předložená disertační práce působí velmi dobrým dojmem a tvoří ucelený přehled výsledků dosažených během doktorandského studia. Práce započala přípravou ligandů, jejich solí, pokračovala přípravou sloučenin prvků převážně 13. skupiny, jejich reaktivitou a byla završena studiem depozice vytipovaných sloučenin na anorganický materiál. Bylo připraveno, izolováno a charakterizováno množství nových sloučenin. Z výsledků disertační práce vznikly přímo tři publikace týkající se přípravy a charakterizace organokovových sloučenin 13. skupiny (práce z roku 2018 má v disertační práci špatnou citaci). Další dvě publikace uváděné v disertační práci jsou svým zaměřením odlišné a ukazují na spolupráci doktoranda či jeho školitele s pracovišti zabývajícími se depozicí anorganických materiálů na povrchy za vzniku tenko-vrstevnatých materiálů využitelných pro elektronické aplikace. Všechny publikace jsou v mezinárodních impaktovaných časopisech. K disertační práci nemám významnější připomínky.

Závěrem bych chtěl konstatovat, že Ing. Tomáš Řičica zvládl velké množství experimentů, podařilo se mu připravit a charakterizovat řadu nových organokovových sloučenin, které byly publikovány. Zabýval se rovněž využitím připravených sloučenin pro přípravu materiálů na bázi tenkých vrstev pro aplikace v elektrotechnice. Předložená disertační práce splňuje všechny požadavky kladené na disertační práci **a jednoznačně ji doporučuji k obhajobě**

Přesto jako oponent předložené disertační práce bych chtěl znát odpověď na následující otázky:

- 1) prosím o komentář k použití nadbytku  $KC_8$  v reakci vedoucí ke sloučenině **17** v reakci na straně 69 vzhledem k vzniku sloučeniny **19** popisované na straně 70.
- 2) Bylo možné provádět teplotní rozklady sloučenin pod inertní atmosférou, aby se zabránilo reakci s vzduchem či vodou? U obrázků popisujících teplotní rozklady bych uvítal popis jednotlivých křivek, nebo alespoň komentář v popisku obrázku (např. strana 95). Je známo jaké sloučeniny vznikají při rozkladu těchto sloučenin na vzduchu?
- 3) Velmi zajímavými výsledky jsou reakce vedoucí k paramagnetické sloučenině **24** a závěry o jejím uspořádání v pevném stavu i roztoku. Byla měřena EPR spektra při nízké teplotě? Je tvrzení, že dva nepárové elektrony v dimerní formě sloučeniny **24** spolu nemohou reagovat podloženo nějakým experimentálním pozorováním. Nepodařilo se naměřit spin-spinovou interakci? Čemu odpovídá singletové spektrum naměřené v tuhé fázi? Byla provedena simulace EPR spektra a s jakým výsledkem?
- 4) Jaká byla motivace či důvod začlenit do disertační práce publikace a výsledky týkající se depozice zlatitých a titaničitých sloučenin?

V Praze dne 8. 9. 2019



Mgr. Michal Horáček, Ph.D.

## Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Tomáš Řičica

### „Využití organokovových sloučenin pro depozice anorganických materiálů“

Doktorská disertační práce Ing. Tomáše Řičici představuje ucelenou práci sestávající ze 166 stran textu včetně čtyř příloh. Text disertační práce je standardně členěn do 6 kapitol, seznamu použité literatury a příloh včetně seznamu publikovaných prací. Disertační práce řeší aktuální problematiku organokovových sloučenin a jejich aplikací jako prekurzory pro depozice tenkých vrstev a nanostruktur. Tato problematika je dlouhodobě systematicky řešena na Katedře obecné a anorganické chemie z oblasti organokovových sloučenin p-prvků.

Ing. Řičica syntetizovala velké množství nových organokovových sloučenin india a galia, které byly následně charakterizovány množstvím analytických technik a také použity pro přípravu tenkých vrstev a nanostruktur zejména metodou spin-coating. Připravené tenké vrstvy byly charakterizovány širokým spektrem charakterizačních technik včetně povrchové morfologie, struktury a složení. Tato práce řeší doposud málo prozkoumané organokovové sloučeniny cínu obsahující současně kovový prvek a chalkogen, což umožňuje přípravu chalkogenidů In a Ga s použitím pouze jednoho prekurzoru. Výsledky byly publikovány celkem v 5 impaktovaných publikacích, kde je ve třech případech doktorand jako hlavní autor. Během práce se podařilo také demonstrovat aplikovatelnost těchto materiálů pro depozice z plynné fáze. Publikované práce dokládají kvalitu a aktuálnost řešené tematiky.

Konec disertace je shrnut stručným závěrem shrnujícím jednotlivé skupiny syntetizovaných látek a výsledky získané při přípravě tenkých vrstev. Výsledky dokládají velký aplikační potenciál získaných materiálů pro přípravu tenkých vrstev. Aplikační potenciál připravených vrstev je zejména v optoelektronice a nanoelektronice. Seznam použité literatury obsahuje 146 odkazů na literaturu. Velice kladně hodnotím vysoce nadprůměrný a kvalitní publikační výstup vzniklý při řešení této disertace. Disertační práce obsahuje pouze minimum formálních chyb.

K práci mám následující připomínky a dotazy:

- 1) Mají některé ze syntetizovaných látek dostatečnou tenzi par aby je bylo možné použít i pro depozice z plynné fáze metodou CVD?

- 2) Je možné ovlivnit stabilitu syntetizovaných látek vůči oxidaci vzdušným kyslíkem pomocí vhodné volby koordinujícího ligandu?
- 3) Jaká je hlavní strategie pro zlepšení povrchové uniformity připravovaných vrstev metodou spin coating?
- 4) Dochází při rozkladu prekursoru obsahujícího železa k dopování připravených vrstev nebo nanostruktur.

**Závěr:**

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly publikovány v pěti impaktovaných časopisech včetně nadprůměrných časopisů jako je Chemistry – A European Journal. Autor disertační práce prokázala vysokou schopnost samostatné vědecké práce a všechny cíle disertační práce vytyčené v Kapitole (str. 47) byly splněny.

Na základě výše uvedených skutečností disertant splnila požadavky kladené na doktorské disertační práce z hlediska kvalitativního i kvantitativního a práci Ing. Tomáše Řičici

**doporučuji**

jako podklad k dalšímu řízení k udělení vědecké hodnosti Ph.D.

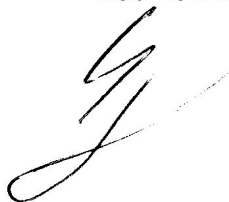
Doc. Ing. Zdeněk Sofer, Ph.D.

Vysoká Škola Chemicko-Technologická v Praze

Technická 5

166 28 Praha 6

V Praze 15.7.2019





CEMNAT  
Pardubice

## UNIVERSITY OF PARDUBICE

Faculty of Chemical Technology  
Center of Materials and Nanotechnologies (CEMNAT)  
Miroslav Vlcek, professor

### Oponentní posudek na disertační práci

#### Ing. Tomáš Řičica: Využití organokovových sloučenin pro depozice anorganických materiálů

Disertační práce se zabývá přípravou, charakterizací a studiem možností využití tzv. single source prekurzorů (SSP), tj. sloučenin, které ve své struktuře obsahují všechny požadované prvky (a to v definovaném stechiometrickém poměru), jejichž řízeným rozkladem lze deponovat tenké vrstvy III-VI materiálů. V práci byla provedena syntéza nebývale velkého objemu intramolekulárně koordinovaných chalkogenidů a chalkogenolátů prvků 13. skupiny. Některé z nich dosud nebyly v literatuře vůbec popsány a některé z nich se ukázaly být skutečně vhodnými prekurzory pro definované syntézy požadovaných anorganických materiálů.

Celá disertační práce je napsána přehledně a v textu je poměrně málo překlepů a gramatických chyb, nicméně najdou se.. (např. str. 51 „...spektra byly měřeny...“, str. 84 „...není vodný pro syntézu...“, str. 105 „...od hodnod optického...“, str. 128 „...centrálnímy atomy..“). Práce vychází z podrobné rešerše (citace 146 publikací) a z celého textu je zřejmá dobrá znalost problematiky disertantem i jeho vysoká experimentální zručnost.

V teoretické části jsou nejprve přehledně uvedené fyzikální a chemické metody depozice tenkých vrstev a současný stav znalostí v oblasti syntézy a struktury vybraných SSP, které byly následně použity pro depozice tenkých vrstev II-VI, III-VI a IV-VI materiálů.

Po druhé kapitole vymezující konkrétní cíle a záměry práce následuje rozsáhlá experimentální část, která ale již obsahuje i řadu cenných výsledků rentgenostrukturální analýzy dosud nepublikovaných sloučenin a výsledků NMR a elementární analýzy většiny syntetizovaných sloučenin. Tyto výsledky ale nejsou uvedeny pro sloučeniny 1,2,3, 6, 9 a 10 s odůvodněním, že tyto sloučeniny byly připraveny dle dané konkrétní literatury. Zde mám dotaz – opravdu nebyla provedena žádná kontrola skutečného složení Vámi připravených/syntetizovaných produktů? Vzhledem obecně k náročnému charakteru syntéz SSP sloučenin je toto poněkud odvážné... U výčtu použitých metod strukturálního výzkumu a charakterizace připravených tenkých vrstev a výsledných anorganických materiálů jsem nucen konstatovat jistou nevyváženost v objemu podávaných informací o jednotlivých metodách (viz např. AFM vs. Elipsometrie s proměnným úhlem), zcela ale postrádám informace o zařízeních/technikách na kterých byla získána data uvedená v Obr. 45 (Seebeckův a Hallův koeficient, elektrická vodivost, koncentrace volných nosičů náboje). Jedná se o měření na jednom vzorku, běžně neprováděná v laboratořích školitele, zcela opomenutá v experimentální části i v tabulce zkratk. Z toho vyplývá následující dotaz – byla tato měření dělána osobně předkladatelem disertační práce? Při obhajobě by bylo vhodné stručně měření těchto parametrů popsat.

V kapitole Výsledky a diskuze je skutečně kvalifikovaně a přehledně diskutována příprava a charakterizace jednotlivých intramolekulárně koordinovaných organogallitých a organoinditých chalkogenidů jako prekurzorů pro tvorbu odpovídajících sulfidů a selenidů v podobě tenkých vrstev. Zcela původní a mnohdy i překvapivé jsou pak výsledky studia přípravy intramolekulárně koordinovaných nízkovalemtních sloučenin Ga a In.

K této části disertační práce mám několik drobných připomínek a dotazů, které by měl disertant během obhajoby zodpovědět. Při studiu termických vlastností/rozkladů některých sloučenin byly nalezeny velké rozdíly v hodnotách „teoretické ztráty“ hmotnosti a reálně naměřené. Například str. 96 dekompozice sloučeniny 8 – celková ztráta hmotnosti 40 % místo

nam. Cs. legii 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic

Tel.: +420 466 037 150

E-mail: miroslav.vlcek@upce.cz



CEMNAT  
Pardubice

## UNIVERSITY OF PARDUBICE

Faculty of Chemical Technology  
Center of Materials and Nanotechnologies (CEMNAT)  
Miroslav Vlček, professor

teoretické ztráty 74% na GaS materiál. Podrobil doktorand EDX analýze finální produkt dekompozice? Na str. 97 je uvedeno, že EDX analýza tenkých vrstev GaS připravených dekompozicí sloučeniny 6 potvrdila toto složení a „odhalila přítomnost zbytkového uhlíku a dusíku ve vzorcích“. Mohl by během obhajoby disertant blíže kvantifikovat „zbytkové množství“? V tabulce 13 na str. 98 disertant uvádí krom jiných parametrů i tloušťky vrstev připravených při různých rychlostech depozice. Má disertant nějaké vysvětlení pro výrazně nižší hodnotu tloušťky u prostřední ze zvolených rychlostí? Byly při nanášení vrstev dodržovány ostatní parametry konstantní?

V práci byly získány zajímavé a důležité poznatky, které byly publikovány v 5 člancích v mezinárodních renovovaných odborných časopisech, z nichž u tří je disertant prvním autorem. Je bezpochyby, že Ing. Řičica prokázal schopnost samostatné tvůrčí činnosti a zcela splnil kritéria kladená na doktorské disertační práce. Proto jednoznačně doporučuji předloženou práci k obhajobě.

V Pardubicích 30. 8. 2019



Miroslav Vlček