

Wpłynęło dnia 18.11.2016
L. dz. 61/WFT:MS/SN/2016
Zat. _____

Prof. dr hab. inż. Dionizy Czekaj
Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
41-200 Sosnowiec, ul. Żytnia 12

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Marty Prześniak-Welenc:

„Struktury nanokrystaliczne w układzie V-O: wytwarzanie i właściwości”

Ogólna charakterystyka pracy

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Prześniak-Welenc, pod wyżej wymienionym tytułem, składa się ze spisu treści, streszczenia w języku polskim i angielskim, wykazu stosowanych w pracy oznaczeń i skrótów, wprowadzenia, w którym sformułowano tezy badawcze i cele pracy prowadzące do udowodnienia postawionych tez, 6 numerowanych rozdziałów, spisu cytowanej literatury - bibliografii, spisu tabel i spisu rysunków zamieszczonych w pracy. Pierwszy rozdział stanowi część **literaturową** rozprawy doktorskiej, w której dokonano przeglądu literatury w zakresie tematu prowadzonej pracy, skupiając się na omówieniu właściwości materiału badań, który stanowiły wybrane tlenki układu V-O, możliwe zastosowania tlenków V_xO_y oraz przeglądzie metod wytwarzania tlenków układu V-O w postaci masowej i w postaci cienkich warstw, zwracając szczególną uwagę na metodę zol-żel. W części **doświadczalnej** opisano zastosowane metody pomiarowe wykorzystane do badania właściwości wytworzonych materiałów na podstawie układu V-O, przedstawiono proces wytwarzania materiałów masowych i cienkowarstwowych na podstawie tlenków wanadu. Wyniki przeprowadzonych badań i ich szczegółową analizę zaprezentowano w trzech rozdziałach (rozdział 3, 4 i 5). Rozprawa doktorska zawiera także część podsumowującą w postaci rozdziału 6.

Rozprawa doktorska została napisana na 128 stronach, zawiera 81 rysunków, 26 tabel oraz 155 pozycji literaturowych. Cytowane źródła dotyczą tematyki związanej z problemami poruszonymi w recenzowanej rozprawie. W 5 cytowanych publikacjach (pozycje [17, 38, 39, 104, 105]) współautorem jest Autorka recenzowanej rozprawy.

Układ pracy jest właściwy i odpowiada przyjętym standardom prac doktorskich.

Aktualność tematyki pracy doktorskiej

Metoda zol-żel jest powszechnie uznawana za nowoczesną i perspektywiczną metodę wytwarzania ceramiki i cienkich warstw ceramicznych. Rozwija się ona głównie w laboratoriach, ale powoli wkracza także do wytwarzania materiałów na skalę przemysłową. We współczesnej terminologii proces zol-żel jest synonimem technologii nanostrukturalnej. Rozpoczyna się on bowiem na poziomie nanometrycznych cząstek (molekuł) i prowadzi do przekształcania homogenicznego roztworu reaktantów w żelowe polimery tlenkowe. Idealny żelowy polimer jest izotropowy, homogeniczny i jednorodny w skali nanostrukturalnej, co oznacza, że jego właściwości odzwierciedlają właściwości poszczególnych nanometrów. Metoda zol-żel wykazuje szereg zalet,

obejmujących m.in. (i) niską temperaturę obróbki, (ii) doskonałą kontrolę składu chemicznego, (iii) wysoką jednorodność wytwarzanych materiałów, (iv) relatywnie niski koszt (nie wymaga stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury).

Zastosowanie metody zol-żel do syntezy tlenków układu V-O o różnym składzie stechiometrycznym, pozwala na wytworzenie całej klasy wysokiej jakości materiałów o nanokrystalicznej budowie ziaren i krystalizujących w sześciu układach krystalograficznych. Różnorodność struktur krystalicznych, przyjmowanych przez tlenki wanadu, stwarza szerokie możliwości kształtowania właściwości materiałów układu V-O poprzez odpowiedni dobór warunków technologicznych co *uzasadnia celowość prowadzenia badań naukowych w zakresie technologii i charakterystyki właściwości tlenkowych materiałów ceramicznych i cienkowarstwowych na podstawie układu V-O*. Duża różnorodność właściwości fizycznych i chemicznych materiałów układu V-O sprzyja szerokiemu zastosowaniu tlenków wanadu m.in. do budowy katalizatorów czy też jako alternatywne materiały katodowe do budowy baterii litowo-jonowych - co *stanowi kolejny argument potwierdzający aktualność tematyki podjętej w recenzowanej pracy doktorskiej*.

Część literaturowa rozprawy

W teoretycznej części rozprawy Autorka przedstawia ogólną charakterystykę materiału badań, omawiając diagram fazowy układu V-O oraz budowę krystaliczną wybranych tlenków wanadu V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 , V_2O_3 z uwzględnieniem przemiany fazowej metal-izolator (MIT), zachodzącej w rodzinie tlenków wanadu, charakteryzuje właściwości elektryczne, zwracając uwagę na anizotropię właściwości wynikającą z warstwowej struktury. Autorka prezentuje potencjalne możliwości zastosowania omawianych tlenków wanadu jako materiału katodowego, wykorzystywanego w bateriach litowo-jonowych i odznaczających się dużą pojemnością teoretyczną (n.p. 417mAh/g dla V_6O_{13}), jako materiałów dla optoelektroniki (np. VO_2) czy też do budowy bardzo szybkich i pojemnych nieulotnych rezystywnych pamięci RAM (tzw. RRAM na podstawie VO_2 , V_2O_3). Na podstawie danych literaturowych Autorka przedstawiła przegląd metod wytwarzania tlenków wanadu zarówno w formie objętościowej, jak i w postaci cienkich warstw.

Analiza zebranych danych literaturowych w zakresie właściwości, stosowanych technologii oraz zastosowania obecnego i perspektywicznego tlenków wanadu pozwoliła Autorce na jasne sformułowanie głównego celu pracy, którym była synteza struktur nanokrystalicznych w układzie V-O przy pomocy metody zol-żel oraz zbadanie wpływu obróbki termicznej żelu prowadzonej w atmosferze obojętnej, utleniającej oraz redukującej na proces powstawania tlenków wanadu o różnym składzie stechiometrycznym.

Analizując możliwości osiągnięcia postawionego celu Autorka sformułowała następujące tezy badawcze: 1. *Możliwe jest otrzymanie metodą zol-żel różnych struktur nanokrystalicznych w układzie V- O z jednego materiału wyjściowego.* 2. *Zastosowanie różnych warunków syntezy takich jak: temperatura wygrzewania i atmosfera powinny znacząco wpływać na morfologię otrzymywanych nanostruktur tlenków wanadu i stopień utlenienia wanadu.* 3. *Wytworzone struktury nanokrystaliczne w układzie V-O powinny cechować się podobnymi bądź lepszymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi względem komercyjnie dostępnego materiału.*

Odnosząc się do części literaturowej rozprawy chciałbym podkreślić poprawność merytoryczną opracowania, którego treść dostosowana została do zamierzeń eksperymentalnych Autorki.

W części **doświadczalnej** (rozdział 2) Autorka przedstawiła opis zastosowanych metod badawczych oraz proces wytwarzania tlenkowych próbek objętościowych i cienkowarstwowych na podstawie układu V-O z zastosowaniem metody zol-żel.

W celu udowodnienia postawionych tez Autorka przeprowadziła szereg badań obejmujących:

- przeprowadzenie syntezy tlenków układu V-O przy pomocy metody zol-żel i obróbki termicznej w kontrolowanej atmosferze;
- dobór parametrów procesu technologicznego (temperatura wygrzewania, atmosfera w reaktorze, rodzaj podłoża i czas obróbki termicznej roztworu tripropanolanu wanadylu $OV(OC_3H_7)_3$ stanowiącego materiał wyjściowy) w celu uzyskania próbek proszkowych i cienkowarstwowych;
- wytworzenie proszków, ceramiki i warstw tlenków układu V-O;
- przeprowadzenie analizy morfologii powierzchni, struktury krystalicznej, składu chemicznego i fazowego wytworzonych proszków i cienkich warstw tlenków układu V-O;
- zbadanie właściwości termicznych, elektrycznych, elektrochemicznych i mechanicznych wytworzonych w różnych warunkach próbek proszkowych, ceramicznych i cienkowarstwowych;

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów Autorka omawia w podziale na rozdziały obejmujące:

- (i) analizę właściwości nanostruktur V_2O_5 w formie objętościowej (proszek i ceramika, rozdział 3.1) oraz cienkowarstwowej (rozdział 3.2) – uzyskanych na drodze krystalizacji w atmosferze utleniającej;
- (ii) analizę właściwości objętościowego układu dwufazowego VO_2/V_2O_3 – uzyskanego na drodze krystalizacji w atmosferze obojętnej (rozdział 4);
- (iii) wyniki badań struktury i morfologii powierzchni tlenków uzyskanych na drodze krystalizacji w atmosferze redukującej (V_2O_3 w próbkach objętościowych oraz V_6O_{13} , VO_2 lub układu wielofazowego $V_6O_{13}-VO_2$ – w próbkach cienkowarstwowych – rozdział 5).

Przeprowadzone prace pozwoliły stwierdzić, że krystalizacja przeprowadzona w atmosferze utleniającej sprzyjała uzyskaniu tlenku wanadu V_2O_5 o budowie nanostrukturalnej zarówno w postaci objętościowej jak i cienkowarstwowej. Badania morfologii nanostruktur (SEM) w powiązaniu z badaniami strukturalnymi (RTG) oraz termicznymi (TG/DSC) pozwoliły opracować schemat zmian morfologii struktur $\alpha-V_2O_5$ od temperatury wygrzewania. Zauważono, że proces krystalizacji rozpoczyna się w zakresie temperatur $T=200-250^\circ C$, przechodzi przez stadium rekrytalizacji w $T=350-400^\circ C$, formowaniu się wydłużonych krystalitów w $T=450-500^\circ C$ i ich dalszemu wzrostowi w postaci prostopadłościennych nanoprętów osiągających rozmiar: długość 2-4 μm , szerokość 0,5-1,0 μm i grubość 150 – 300 nm w $T=650^\circ C$. Badania RTG oraz badania optyczne (FTIR) pozwoliły Autorce stwierdzić, że próbki poddane wygrzewaniu w temperaturze $T=550-650^\circ C$ odznaczają się wysoką zawartością fazy krystalicznej, czystością fazową i krystalizują przyjmując strukturę rombowa. Dopiero badania XPS wykazały obecność fazy mniejszościowej w postaci VO_2 w ilości 6% wag, niewidocznej w badaniach rentgenowskich. Badania odpowiedzi dielektrycznej spieku ceramicznego V_2O_5 w szerokim zakresie temperatury ($\Delta T=-120\div+150^\circ C$) i częstotliwości ($\Delta \nu=10mHz-10MHz$) pozwoliły na ocenę energii aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego, która wyniosła $E_A=0,23$ eV. Autorka zaobserwowała, że ogniwa litowo-jonowe na osnowie $\alpha-V_2O_5$ odznaczają się dużą stabilnością cykliczną przy wartościach prądu rozładowania 2C i 5C w porównaniu z materiałami prezentowanymi w literaturze.

W wyniku wygrzewania kserożelu w atmosferze obojętnej uzyskano mieszaninę faz VO_2/V_2O_3 i stwierdzono, że koncentracja poszczególnych faz zależy od temperatury wygrzewania. Ze wzrostem temperatury wygrzewania od $T=400^\circ C$ do $T=1000^\circ C$ maleje koncentracja fazy $\alpha-VO_2$ od 100% do 52% i wzrasta zawartość fazy h- V_2O_3 od 0 do 48% wag. Przeprowadzając obróbkę

termiczną w atmosferze redukującej Autorka uzyskała struktury V_2O_3 w postaci objętościowej oraz V_6O_{13} , VO_2 lub układ $V_6O_{13}-VO_2$ – w próbkach cienkowarstwowych.

Oceniając część eksperymentalną rozprawy chciałbym zauważyć, że Autorka przeprowadziła szereg eksperymentów technologicznych. Wszystkie badania wykonała prawidłowo, zgodnie z obowiązującymi standardami oraz dobrze je udokumentowała. Wyniki badań przedstawiła w postaci wykresów, tabel i fotografii.

Za najbardziej istotne osiągnięcia przedstawionej rozprawy uważam:

- zastosowanie metody zol-żel do wytwarzania tlenków układu V-O; dobór parametrów procesu technologicznego;
- wytworzenie materiału objętościowego oraz wyhodowanie cienkich warstw V-O na podłożach kwarcowych i krzemowych; w wyniku zmiany atmosfery wygrzewania uzyskano trzy spośród czterech głównych tlenków wanadu (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3), natomiast w postaci cienkich warstw syntezowano - dwa główne tlenki (V_2O_5 , VO_2) i jeden tlenek z rodziny tzw. Faz Magnéli (V_6O_{13});
- określenie zmian morfologii struktur $\alpha-V_2O_5$ w zależności od temperatury wygrzewania;
- określenie walencyjności jonów wanadu w strukturze V-O za pomocą badań XPS;
- zastosowanie spektroskopii impedancyjnej do analizy odpowiedzi dielektrycznej V_2O_5 w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości.
- zastosowanie wytworzonego $\alpha-V_2O_5$, jako materiału katodowego w konstrukcji ogniw litowych typu $Li/Li^+/Li_xV_2O_5$ i przeprowadzenie ich charakterystyki.

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów zostały właściwie opisane i udokumentowane w rozprawie. Ich analiza oraz interpretacja została starannie przeprowadzona w zgodzie z aktualnym stanem wiedzy. Rozprawa charakteryzuje się dobrym poziomem merytorycznym a przedstawione wnioski wynikają z uzyskanych przez Autorkę wyników badań własnych. Podkreślić należy także konsekwencję i systematyczność w badaniach Autorki.

W ocenie recenzenta przedstawiona rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy z zakresu fizyki i technologii materiałów tlenkowych układu V-O w postaci cienkich warstw, proszków i ceramiki wytworzonych metodą zol-żel. Stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dowodzi szerokiej wiedzy teoretycznej Autorki w zakresie dyscypliny fizyka ciała stałego a także umiejętności prowadzenia pracy naukowej.

Uwagi szczegółowe

Lektura pracy nasuwa mi kilka szczegółowych uwag polemicznych i krytycznych. Oto niektóre z nich dotyczące układu pracy, języka, sposobu prezentacji wykresów i literatury oraz zawartości merytorycznej prezentowanych wyników badań.

1. Układ pracy. Opis zastosowanych metod badawczych powinien się znaleźć w części literaturowej, natomiast omówienie i analiza wyników badań to elementy części doświadczalnej wykonanej pracy i powinny stanowić jej część.
2. Rozdziały 3, 4 i 5, w których Autorka omawia wyniki badań powinny mieć tę samą strukturę dotyczącą prowadzonej pracy badawczej. Tymczasem rozdział 3 jest znacznie bardziej rozbudowany (56 stron) niż pozostałe rozdziały 4 i 5 (opisane odpowiednio na 10 i 9 stronach).
3. Język. Praca napisana jest poprawnym językiem naukowym charakteryzującym się bogatym słownictwem i jasnością użytych określeń. Można jednak zauważyć drobne błędy językowe obejmujące terminologię: np... *wprowadzenie wakansu tlenowego...*; a dalej mamy... *wakancje dążą...*(str.10); *napyłanie magnetronowe-* (str.19) zamiast

- rozpylanie magnetronowe, czy też nośnik zamiast podłoże; lub występowanie skrótów myślowych...energia aktywacji dla nanopretów...(str.61).*
4. Dyfraktogram rentgenowski nie jest widmem. Nie ma na nim zależności od częstotliwości, długości fali, czy energii. Istnieje pojęcie „*widmo rentgenowskie*” ale oznacza rozkład promieniowania rentgenowskiego w zależności od długości fali bądź częstotliwości (*wyznaczając długość fal emisyjnego, charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, można określić rodzaj badanego materiału*).
 5. Określenie... *wyraźniejsze refleksy...(str.36)* nie jest zbyt precyzyjne; istnieją takie pojęcia jak „*intensywność*” oraz „*tło*”. W celu poprawienia czytelności dyfraktogramów rentgenowskich należy przedstawiać intensywność (ilość zliczeń) w skali kwadratowej (lub logarytmicznej). Wówczas poprawiona jest widoczność maksimów (linii) dyfrakcyjnych o mniejszej intensywności. Linie o dużej intensywności pozostają równie dobrze widoczne.
 6. W kilku miejscach pracy Autorka podkreśla, że metoda zol-żel jest metodą *optymalną* (np. str.7, str.21) czy też, że temperatura $T=650^{\circ}\text{C}$ „*jest najbardziej optymalna do uzyskania w pełni krystalicznej fazy $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$* ” (str.39), a także...*optymalna temperatura syntezy VO_2 w atmosferze Ar jest $T=800^{\circ}\text{C}$* (str. 101). Pojęcie „*optymalny*” w stosunku do warunków eksperymentu technologicznego zakłada, że przeprowadzono prace z wykorzystaniem technik planowania eksperymentu (w celu zebrania danych dla estymacji funkcji regresji). Opisu takich technik planowania eksperymentu niniejsza praca nie zawiera, dlatego też określenie „*metoda uniwersalna*” (bo można wytworzyć zarówno materiał objętościowy jak i cienkowarstwowy) lub „*najlepsza*” (bo jest synonimem technologii nanostrukturalnej) byłoby w tym przypadku znacznie odpowiedniejsze. Jeśli chodzi o temperaturę to $T=650^{\circ}\text{C}$ była najwyższą temperaturą jaką zastosowano w eksperymencie. Mimo to próbka była wielofazowa i zawierała 6% VO_2 - co zostało stwierdzone przez Autorkę na podstawie przeprowadzonych badań XPS (str.45). Z kolei próbka wygrzewana w temperaturze $T=800^{\circ}\text{C}$ w atmosferze Ar zawierała 75% VO_2 i 25% V_2O_3 (str.96).
 7. Tłumaczenie skrótów: TEM – *transmisyjna mikroskopia tunelowa* (str.5) – to raczej błąd maszynowy; natomiast MIT – *przemiana metal-półprzewodnik* (str. 5 i w całej pracy) – poproszę Autorkę o wyjaśnienie.
 8. Autorka wykorzystwała tylko 3 pozycje książkowe napisane w języku polskim: z zakresu rentgenowskiej analizy strukturalnej [99], spektrochemii molekularnej [111] i materiałów ceramicznych [112]. Brak natomiast literatury polskiej z zakresu technologii cienkich warstw, spektroskopii impedancyjnej czy fizyki dielektryków. Być może większe oparcie na literaturze polskiej pozwoliłoby uniknąć takich błędów.
 9. *Grafika*. Sposób prezentacji wykresów na Rys.3.5, Rys.3.52, Rys.4.2, Rys.5.3 – powinny zawierać zakres błędów pomiarowych. Rys.3.29 – na osi y powinna być wykorzystana skala logarytmu naturalnego (ln) a nie dziesiętnego (log), a opis osi nie powinien zawierać oznaczenia log. (W przeciwnym razie oznacza to, że liczono logarytm wielkości mianowanej – co jest błędem).
 10. Pewien niedosyt powoduje również sposób prezentacji wyników spektroskopii impedancyjnej. Przedstawiony wykres Nyquista (Rys. 3.28) równie dobrze mógłby zostać opisany przy pomocy elementu Warburga (zwartego), którego odpowiedź impedancyjna w obszarze wysokiej częstotliwości jest linią prostą nachyloną pod kątem 45° natomiast część niskoczęstotliwościowa to półokrąg.
 11. *Literatura*. Sposób cytowania literatury: ... *pod opieką Filonenko...(str.20)*; ... *pod kierownictwem Vasant Raj...*; Wspomniani pierwsi autorzy wcale nie muszą być kierownikami grup badawczych. Jako przykład podam lit. [104] i [105], w których

- Autorka niniejszej rozprawy jest pierwszym autorem – a dopiero stawia pierwsze kroki na ścieżce kariery naukowej, natomiast profesor - zwykle jest na końcu listy autorów.
12. Praca magisterska Autorki [89] nie jest publikowana i w związku z tym trudno dostępna – trudno sprawdzić istotność niepublikowanej pozycji literaturowej.
 13. Zawartość merytoryczna. Jakie warunki powinien spełniać idealny materiał katodowy przeznaczony do wykorzystania w bateriach litowo-jonowych? Które z wytworzonych tlenków spełniają wymagania materiału katodowego?
 14. Na rys.3.28 przedstawiono wykres danych impedancyjnych w płaszczyźnie zespolonej Z'' - Z' dla pomiaru przeprowadzonego w $T=-100^{\circ}\text{C}$. Jak wyglądają zależności spektroskopowe modułu zespolonej impedancji $|Z|$ oraz odpowiadającej jej fazy? Jak wyglądają zależności spektroskopowe urojonych składowych impedancji $Z''(\omega)$ i modułu elektrycznego $M''(\omega)$ w wyższych temperaturach? Czy na ich podstawie można sądzić o procesach relaksacyjnych zachodzących w materiale? Jakie są wartości częstotliwości (lub czasów) relaksacji tych procesów? Czy istnieje zależność temperaturowa czasów relaksacji?
 15. Na rys.3.38 przedstawiono wykresy Nyquista ogniwa 550. Jak wyglądają zależności spektroskopowe modułu zespolonej impedancji $|Z|$ oraz odpowiadającej jej fazy? Jak wyglądają zależności spektroskopowe urojonych składowych impedancji $Z''(\omega)$ i modułu elektrycznego $M''(\omega)$, a jak wyglądają zależności dla rzeczywistej $\varepsilon'(\omega)$, i urojonej składowej przenikalności elektrycznej $\varepsilon''(\omega)$?

Ocena pracy

Przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską pt. „*Struktury nanokrystaliczne w układzie V-O: wytwarzanie i właściwości*” oceniam pozytywnie. Autorka wykazała się gruntowną wiedzą teoretyczną i praktyczną w zakresie technologii materiałów z zastosowaniem mokrych metod chemicznych oraz charakterystyki właściwości warstw i spieków. Dyskusja wyników, jaką Autorka przeprowadziła świadczy o umiejętności rozwiązywania trudnych problemów naukowych. Stwierdzam, że założone cele pracy zostały zrealizowane, stwierdzenia i wnioski zostały sformułowane prawidłowo i w pełni wynikają z uzyskanych wyników badań własnych.

Uwagi końcowe

Wskazane w recenzji błędy i uchybienia w niczym nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam pozytywnie. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Marty Prześniak-Welenc pt. „*Struktury nanokrystaliczne w układzie V-O: wytwarzanie i właściwości*” spełnia warunki stawiane pracom doktorskim określone w art.13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę do **Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej** wniosek o dopuszczenie mgr inż. M. Prześniak-Welenc do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

