



Prof. dr hab. Magdalena Skompska  
Uniwersytet Warszawski  
Wydział Chemii  
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,  
fax (+48 22) 822 59 96  
tel. (48 22) 822 02 11 w.370  
e-mail: mskomps@chem.uw.edu.pl



Warszawa, 23.07.2014

**Recenzja Pracy Doktorskiej Pani mgr inż. KATARZYNY HNIDY**

**pt.: „Wykorzystanie matryc z porowatego tlenku glinu do syntezy wysokouporządkowanych nanostruktur półprzewodnikowych do zastosowań termoelektrycznych”**

XXI wiek to era materiałów nanostrukturalnych, które dzięki swoim unikalnym właściwościom, odmiennym od właściwości materiałów objętościowych, otwierają nowe możliwości w takich dziedzinach jak fotokataliza, elektrokataliza, optoelektronika, fotowoltaika oraz innych dziedzinach związanych z przetwarzaniem energii. W światowych laboratoriach prowadzone są intensywne prace badawcze mające na celu opracowanie metod syntezy nowych nanomateriałów o ściśle określonych właściwościach. Praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Hnidy pt.: „**Wykorzystanie matryc z porowatego tlenku glinu do syntezy wysokouporządkowanych nanostruktur półprzewodnikowych do zastosowań termoelektrycznych**” bardzo dobrze wpisuje się w ten nurt badań. Zmniejszenie rozmiaru materiału do skali nanometrów daje bowiem możliwość manipulowania wielkościami takich parametrów jak przewodnictwo elektryczne i przewodnictwo cieplne w sposób wzajemnie niezależny, co pozwala uzyskiwać materiały o zwiększonej wydajności termoelektrycznej.

Swoją pracę doktorską Pani mgr inż. Katarzyna Hnida wykonała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, w Zespole Elektrochemii, w grupie Nanostrukturalnych Materiałów, pod kierunkiem Pana dr hab. Grzegorza Sulki.

Przedłożona mi do oceny rozprawa obejmuje 137 stron tekstu. Cztery pierwsze rozdziały (42 strony) stanowią część literaturową pracy, Rozdział 5. zawiera opis metod eksperymentalnych i procedur stosowanych w części doświadczalnej pracy, a dyskusja wyników doświadczanych, zilustrowanych na 54 rysunkach, została przedstawiona w Rozdziale 6, liczącym 65 stron. *Bibliografia* obejmuje 187 odnośników literaturowych.

W części literaturowej Doktorantka przybliżyła zwięźle tematykę konwersji energii elektrycznej na ciepłą i zjawiska odwrotnego, zdefiniowała najważniejsze parametry termoelektryków oraz nakreśliła kierunki badań prowadzących do zwiększenia wydajności termoelektrycznej. Ponieważ jednym z nich jest zmniejszenie wymiarów materiałów, to w kolejnych rozdziałach Doktorantka opisała metody syntezy nanorozmiarowych półprzewodników, skupiając się głównie na metodach osadzania elektrochemicznego z wykorzystaniem porowatych matryc z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AAO). Bardzo szczegółowo została przedstawiona procedura przygotowania takiej matrycy, polegająca na anodyzacji folii aluminiowej i opisane zostały czynniki wpływające na jej parametry geometryczne. Przy przygotowaniu tego typu matryc Doktorantka mogła skorzystać z wieloletniego doświadczenia zgromadzonego w tej dziedzinie przez Promotora swojej pracy doktorskiej. Kolejne podrozdziały zawierają zestawienie parametrów stosowanych w literaturze do elektrochemicznego i chemicznego wytwarzania nanodrutów antymonku indu ( $\text{InSb}$ ) i antymonku kobaltu ( $\text{CoSb}_3$ ), a także informacje dotyczące syntezy pozostałych materiałów, będących przedmiotem dalszych badań.

W mojej ocenie materiał omówiony w tej części pracy został dobrany prawidłowo, mam jednak kilka uwag dotyczących niektórych fragmentów tekstu.

1. W moim odczuciu Autorka zbyt pobieżnie przedstawiła mechanizm działania urządzeń termoelektrycznych, powstawania siły termoelektrycznej i zjawisk związanych transportem nośników ładunku i ciepła w półprzewodnikach i układach hybrydowych. Bardziej szczegółowe wyjaśnienie tych zjawisk byłoby korzystne dla przyszłych czytelników pracy.
2. Wzór (3) na stronie 16 nie jest prawidłowy. Ze wzoru tego wynika, że jednostką stałej Peltiera powinien być A/J, a nie W/A.
3. Stężenie nośników ładunku na str. 17 jest wyrażone w liczbie nośników na cm ( $10^{25}/\text{cm}$ ), podczas gdy powinno być określone jako liczba nośników w  $1\text{cm}^3$ .
4. Przewodnictwo właściwe PPy, podane na str. 26 ( $20\,000\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) wydaje się zawyżone co mniej 2 rzędy wielkości. Pewne wątpliwości budzi również stwierdzenie o „doskonałej” stabilności polipirolu, bowiem elektroaktywność polimerów przewodzących niestety dość łatwo ulega nieodwracalnej degradacji.
5. Sformułowanie na stronie 31: „gdy między katodą i anodą zostanie przyłożony potencjał” jest trochę niefortunne – chodziło chyba o różnicę potencjałów.
6. Wartość standardowego potencjału redoks układu  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (0.521 V vs. SHE) podana na stronie 41 jest niewłaściwa, bowiem w rzeczywistości wynosi ona 0.337 V vs. SHE. Podana w pracy wartość odpowiada potencjałowi standardowemu układu  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ . Nie zmienia to jednak faktu, że wartość  $\Delta E^\circ$  dla reakcji trawienia chemicznego jest na tyle duża, że reakcja będzie przebiegała samorzutnie. Mam jeszcze jedną uwagę, odnoszącą się do terminologii.  $\Delta G$  jest zmianą entalpii swobodnej (układ w warunkach stałej temperatury i ciśnienia), a nie energii swobodnej (w warunkach stałej temperatury i objętości). Ponadto, jeśli wartość obliczana jest na podstawie wartości standardowych, to również  $\Delta G$  powinno być oznaczone jako wielkość standardowa ( $\Delta G^\circ$ ), a  $E^{\text{układ}}$  jest standardową siłą elektromotoryczną.
7. Diagram fazowy dla układu eutektycznego przedstawiony na Rys. 24 budzi trochę wątpliwości. Wydaje mi się, że lewy obszar powinien odpowiadać mieszaninie kryształów Au w cieczy AuInSb. Ponadto, jeśli jest to eutektyk prosty, to czy na pewno na krzywej krystalizacji InSb powinno kształtować się maksimum? Jeśli ten diagram został zaczerpnięty z literatury, to brakuje odnośnika do odpowiedniej pracy.

W następnej części pracy, w Rozdziale 5, Autorka wymienia stosowane odczynniki, aparaturę i procedury wykorzystywane do otrzymania matryc  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i osadzania nanomateriałów półprzewodnikowych. Moje uwagi i pytania do tej części pracy wynikają głównie z dociekliwości eksperymentatora.

1. Na Rysunku 26 został przedstawiony schemat syntezy matryc AAO. Jednym z etapów jest „polerowanie chemiczne” w acetonie i etanolu. Wydaje mi się, że bardziej adekwatnym określeniem dla tego etapu byłoby odtłuszczenie w acetonie i etanolu.
2. Według informacji podanej na str. 62, usuwanie farby kwasoodpornej i pozostałości nieutlenionego glinu odbywało przy użyciu HCl i  $\text{CuCl}_2$  lub nas.  $\text{HgCl}_2$ . Mechanizm usuwania

pozostałości glinu, został opisany na str. 42, brakuje natomiast informacji o rodzaju użytej farby i tego, w jaki sposób jest ona usuwana za pomocą wymienionych związków.

3. Czy napylenie warstwy Au (w celu uzyskania kontaktu elektrycznego do elektroosadzania nanodrutów) nie powodowało osadzania Au również na wewnętrznej ścianie porów? Jaka była orientacyjna grubość kontaktu Au?
4. Z czego wynikają różnice w wyglądzie matryc AAO, przedstawionych na rys. 31, uzyskanych na drodze dwustopniowej anodyzacji w kwasach siarkowym (VI) i szczawiowym przy optymalnych warunkach potencjałowych?

**W części doświadczałnej** Autorka przedstawiła wyniki szeroko zakrojonych badań nad syntezą kilku układów: antymonku indu (InSb), antymonku kobaltu, nanodrutów polimerowo-srebrnych oraz nanodrutów warstwowych Pt-Co i Pt-In. Najobszerniejsze badania przeprowadzone zostały dla InSb, który został wytworzony zarówno w postaci cienkich warstw jak i nanodrutów przy zastosowaniu kilku procedur elektrochemicznych oraz metodą para-ciecz-ciało stałe (VLS). Uzyskane materiały zostały poddane badaniom mikroskopowym, spektroskopowym i rentgenowskim, które dostarczyły informacji na temat ich morfologii, składu, krystaliczności, właściwości optycznych i elektrycznych. Najlepsze wyniki dla nanodrutów uzyskano, gdy synteza elektrochemiczna prowadzona była metodą pulsową. Dzięki badaniom przewodnictwa elektrycznego i stałej Seebecka, przeprowadzonych dla pojedynczego nanodrutu, po skonstruowaniu na jego bazie tranzystora polowego wykazano, że wygrzewanie otrzymanych nanodrutów prowadzi do zmiany typu przewodnictwa z  $p$  przed wygrzewaniem na  $n$  po obróbce termicznej. Takiej zmiany nie zaobserwowano natomiast dla InSb otrzymanego w postaci cienkiej warstwy. W tym miejscu pojawia się pytanie, na które nie znalazłam odpowiedzi w pracy: *w jaki sposób można wytłumaczyć zmianę typu przewodnictwa nanodrutów InSb pod wpływem wygrzewania?*

Drugi z wytwarzanych przez Doktorantkę półprzewodników, antymonek kobaltu okazał się układem trudniejszym do syntezy elektrochemicznej, ponieważ w tym przypadku proces tworzenia półprzewodnika w matrycy AAO odbywał się poprzez wygrzewanie osadzonego warstwami kobaltu i antymonu. W rezultacie, zawartość każdego ze składników w materiale końcowym zależała zarówno od potencjałów zastosowanych do ich osadzenia, jak i od czasu trwania procesu. Ustalenie korelacji między tymi parametrami wymagało od Doktorantki przeprowadzenia całej serii eksperymentów elektroosadzania, powiązanych z analizą składu uzyskanych produktów i oceną ich morfologii. Autorka zwróciła uwagę na fakt, że skład i morfologia syntetyzowanych nanodrutów zależy silnie od gęstości prądu rejestrowanego na elektrodzie pracującej. Dlatego też *Recenzentce brakuje, podobnie jak w przypadku osadzania InSb, przykładowych zależności chronoamperometrycznych, które pozwoliłyby czytelnikowi pracy przeanalizować zachodzące procesy.* Chociaż w wyniku tych badań nie udało się Doktorantce uzyskać związku o oczekiwanym stosunku atomowym kobaltu do antymonu (1:3), to uzyskane wyniki są interesujące i stanowią dobrą bazę do dalszych badań mających na celu otrzymanie triantymonku kobaltu o właściwościach termoelektrycznych.

Następnym układem zsyntezowanym w matrycy AAO były nanodruły polipirolowe, z rozproszonymi nanocząstkami Au. Doktorantka zastosowała tu ciekawą metodę jednoetapowej syntezy, w trakcie której proces polimeryzacji przebiegał jednocześnie z elektroredukcją jonów metalu. Inicjatorem polimeryzacji był jon nitrozyłowy wytworzony w środowisku kwaśnym w następstwie elektroredukcji jonów azotanowych (V).

W ostatniej części pracy przedstawione zostały wyniki syntezy nanodrutów warstwowych Pt-In i Pt-Co w matrycy AAO. Nanodrutu te w wyniku wygrzewania miały zostać otoczone cienką warstwą tlenu. Ten rozdział pracy potraktowany został skrótowo, a ponieważ wyniki nie są całkiem jednoznaczne, to w celu wyjaśnienia rozbieżności należałoby przeprowadzić całą serię dodatkowych badań, co również sugeruje sama Doktorantka. Dlatego też, w mojej ocenie można było zrezygnować z przedstawiania tych wyników bez szkody dla jakości całej pracy.

Podsumowując część doświadczalną pracy, chcę podkreślić jej główne zalety:

1. Opracowano metody syntezy cienkich warstw i nanodrutów antymonku indu o składzie stechiometrycznym, a w przypadku cienkich warstw uzyskano materiał charakteryzujący się wysoką wartością stałej Seebecka.
2. Zaproponowano mechanizm jednoetapowej syntezy kompozytu polimerowo – metalicznego w postaci nanodrutów.
3. Zgromadzono obszerny materiał doświadczalny dotyczący syntezy nanodrutów antymonku kobaltu.
4. Zastosowano różnorodne techniki badawcze do scharakteryzowania zsyntezowanych materiałów, co świadczy o bardzo dobrym warsztacie doświadczalnym Doktorantki.
5. Materiał doświadczalny zawarty w pracy opublikowany został w dwóch artykułach, które ukazały się w czasopiśmie z listy filadelfijskiej i w trzech w czasopiśmie o zasięgu regionalnym, a także prezentowany był na kilku konferencjach międzynarodowych.

Mam również kilka uwag dotyczących prezentacji wyników i kilka pytań, na które chciałabym uzyskać odpowiedź Doktorantki w trakcie obrony pracy doktorskiej.

***Uwagi dotyczące prezentacji wyników:***

1. Dla poparcia wniosku, że dodatek cytrynianów umożliwia zbliżenie potencjałów redukcji jonów indu i antymonu (na podstawie wyników przedstawionych na Rys. 39), dobrze byłoby porównać uzyskane krzywe z wynikami otrzymanymi w roztworze bez dodatku czynnika kompleksującego.
2. Omawiając wyniki analizy XRD przedstawione na Rys. 38, Autorka pisze, że na dyfraktogramach A i C można wyróżnić 3 intensywne piki, podczas gdy dyfraktogram C jest typowy dla materiału amorficznego. Zapewne Autorka miała na myśli dyfraktogramy A i B.
3. Na zdjęciu TEM przedstawiającym mapy rozkładu atomów Ag, niebieskie kropki widoczne są nie tylko w obrębie ciemnych nanocząstek, ale są również rozsiane równomiernie na całym zdjęciu. Skąd pochodzi ten efekt?
4. Co oznacza skrót shake-up 1 i shake-up 2 zamieszczony w Tabeli 21?
5. Omawiając wyniki UV-vis dla nanodrutów PPy-Ag na stronie 124 Autorka pisze, że intensywność pików pochodzących od polipirołu jest proporcjonalna do długości łańcucha. Nie mogę się zgodzić z tym stwierdzeniem, bowiem intensywność pików zależy od ilości substancji absorbującej, natomiast w przypadku polimerów przewodzących długość łańcucha, od której zależy długość sprzężenia w łańcuchu polimerowym, wpływa nie na intensywność pasma, ale na położenie jego maksimum (im dłuższy łańcuch tym maksimum absorpcji przesunę się bardziej w stronę fal dłuższych). Ponadto

niefortunne jest sformułowanie, że piki w zakresie bliskiej podczerwieni odpowiadają przerwie wzbronionej, bowiem piki absorpcyjne odpowiadają przejściom między poziomami energetycznymi i na tej podstawie można określić szerokość przerwy energetycznej. Podobnie, pasmo obserwowane przy długości fali 320 nm nie jest przypisywane oligomerom, ale przejściom między poziomami  $\pi \rightarrow \pi^*$  w cząsteczkach obojętnych oligomerów.

6. W kilku miejscach w pracy wyznaczana jest szerokość przerwy energetycznej, zarówno z widm UV-Vis jak i FTIR. Ponieważ nie jest obojętne jaki fragment krzywej został poddany analizie, to szkoda, że oprócz Rys. 52 nie zostały przedstawione bazowe widma, na podstawie których wykreślono zależności funkcji Kubelki-Munka od energii promieniowania.

#### **Pytania dotyczące wyników:**

1. Jak można wyjaśnić zależność stechiometrii nanodrutów InSb od potencjału pomiędzy pulsami ( $E_{off}$ )?
2. W jaki sposób została wybrana temperatura (350 °C) wygrzewania nanodrutów InSb? Może dobrze byłoby wykonać pomiary DSC-TGA by przekonać się w jakiej temperaturze następuje przejście fazowe fazy amorficznej w krystaliczną.
3. Rozmieszczenie nanocząstek Ag w kompozycie PPy-Ag, widoczne na zdjęciu TEM na Rys. 70 odbiega trochę od wyobrażenia przedstawionego na schemacie nanokompozytu na Rys. 69, ponieważ nanocząstki lokują się głównie na powierzchni nanodrutów polimerowych i nie są rozmieszczone równomiernie. W jaki sposób można by poprawić jakość tych kompozytów?
4. W Rozdziale 6.5.1. dotyczącym wytwarzania nanodrutów warstwowych, potencjały osadzania Pt (-0.095 V) i In (-0.23 V) wyznaczone zostały na podstawie krzywej chronowoltamperometrycznej zarejestrowanej w zakresie potencjałów od -0.1 V do -0.4 V, czyli pierwszy z potencjałów znajdował się poza zakresem krzywej testowej i był dużo niższy od potencjału przy którym kształtuje się pik redukcji jonu heksachloroplatynianowego ( $PtCl_6^-$ ). Dlaczego więc ten potencjał został wstępnie wybrany do osadzania nanodrutów?
5. Na Rys. 83 przedstawione są wyniki analizy EDX nanodrutów Pt-Co, poddanych wygrzewaniu. Omawiając te wyniki stronie 133 Autorka pisze, że „analizy EDX wykazały obecność tlenu glinu, niewielką zawartość kobaltu i śladowe ilości platyny”. Wniosek ten budzi pewne wątpliwości, bo o ile piki pochodzące od Al, O i Pt są wyraźne, to trudno doszukać się w widmie pików pochodzących od Co.

Do obowiązków recenzenta należy nie tylko merytoryczna ocena pracy, ale również wyłapanie *usterek językowych i edytorskich*. Poniżej załączam listę, niezbyt długą, drobnych uchybień tego typu:

- na str. 22, w podpisie pod Rys. 7, słowo „ilość” w odniesieniu do publikacji powinno być zastąpione słowem „liczba”,
- na str. 28, w zdaniu: „Istnieją dwie drogi nanodrutów” brakuje słowa „syntezy” lub „otrzymywania”,
- na str. 37 określenie „ekspotencjalny” w odniesieniu do spadku powinno zostać zastąpione słowem „eksponencjalny” lub „wykładniczy”,
- wafle krzemowe *dotowane* – może raczej *domieszkowane*,

- w Tabeli 6 na str. 48, w parametrach stosowanych w metodzie pulsacyjnej nie podano stosowanej elektrody odniesienia (pozostawiona litera C sugeruje, tak jak w pozostałych przypadkach, elektrodę Ag/AgCl),
- na str. 59 „fragmenty *fali* krzemowych” (*wafli*)
- na str. 81 wiersz 1. od góry: brakuje znaku „-” przy wartości potencjału 0,5 V,
- na str. 114, wyrażenie „*negatywny* potencjał „, powinno zostać zastąpione określeniem „*ujemny* potencjał”
- określenie „*ścienianie* *templatu* *metodą* *FIB*” jest trochę kolokwialne i procedura ta powinna być lepiej wyjaśniona.

Wymienione uwagi krytyczne nie pomniejszają jednak zasadniczej wartości rozprawy. Pani Katarzyna Hnida niezwykle sumiennie wykonała ogromną pracę eksperymentalną, a jej wyniki przedstawiła w bardzo przejrzysty sposób. Praca również od strony edytorskiej sprawia korzystne wrażenie. Na uznanie zasługuje również dorobek naukowy mgr Katarzyny Hnidy, nie wchodzący w skład rozprawy – trzy publikacje w czasopismach z listy JCR.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr inż. Katarzyny Hnidy pt.: „*Wykorzystanie matryc z porowatego tlenku glinu do syntezy wysokouporządkowanych nanostruktur półprzewodnikowych do zastosowań termoelektrycznych*” stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymagania wynikające z *Ustawy o stopniach i tytule naukowym* z dnia 14 marca 2003 (*Dz. Ustaw* z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów procedury doktorskiej.

