

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**mgr Katarzyny Hnidy**

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

Materiały termoelektryczne są grupą materiałów funkcjonalnych, która w ostatnich latach zyskuje rosnące zainteresowanie naukowców i inżynierów. Rozkwit tej dziedziny wynika z jednej strony z walorów aplikacyjnych tej grupy materiałów w takich obszarach jak energetyka, motoryzacja, wojskowość czy medycyna. Materiały termoelektryczne są powszechnie wykorzystywane do konstrukcji różnorodnych typów sensorów i czujników (np. termopar, czujników strumienia ciepła, higrometrów czy sensorów chemicznych), mikrochłodziarek (tzw. modułów Peltiera) do chłodzenia np. laserów, procesorów, czy też do konstrukcji radioizotopowych generatorów termoelektrycznych używanych w technice kosmicznej i wojskowej. Aktualnie w wielu ośrodkach badawczych na świecie prowadzone są prace nad wykorzystaniem tego typu urządzeń do wykorzystania energii geotermalnej, słonecznej i odzysku ciepła odpadowego wytwarzanego w procesach przemysłowych.

Z drugiej strony atrakcyjność tej dziedziny badawczej związana jest ze znaczącym postępem nauki w zakresie zrozumienia natury złożonych zjawisk elektronowych i relacji pomiędzy mikrostrukturą, strukturą krystaliczną, strukturą elektronową i fononową a transportem ciepła i ładunku elektrycznego w ciałach stałych. Szczególny wpływ na rozwój inżynierii materiałów termoelektrycznych miały prace teoretyczne z lat 90 zespołu prof. Mildred Dresselhaus z MIT dotyczące wykorzystania kwantowych efektów rozmiarowych do zwiększenia efektywności konwersji energii cieplnej na elektryczną w materiałach termoelektrycznych. Wykonane przez ten zespół obliczenia teoretyczne wskazywały, że efekty kwantowe występujące w strukturach niskowymiarowych 1D i 2D niektórych typów metali i związków chemicznych mogą powodować wzrost współczynnika Seebecka w wyniku zmian gęstości stanów elektronowych w pobliżu energii Fermiego i prowadzić do znacznego zwiększenia parametru efektywności termoelektrycznej  $ZT$  w stosunku do klasycznych materiałów litych. Nowatorskie koncepcje Hicksa i Dresselhaus spowodowały przełom w dziedzinie badań zjawisk termoelektrycznych i wywołały w ostatnich kilkunastu latach wręcz lawinowy wzrost liczby prac doświadczalnych dotyczących nanostrukturalnych materiałów termoelektrycznych. Pomimo eksperymentalnego potwierdzenia teorii Hicksa-Dresselhaus jej wykorzystanie ciągle napotyka na bariery natury technologicznej. Zasadniczym problemem jest opracowanie wydajnej metody syntezy materiałów w postaci wysokouporządkowanych nanostruktur o ściśle kontrolowanych parametrach transportowych.

Tematyka pracy doktorskiej pani mgr Katarzyny Hnidy bez wątpienia wpisuje się w nurt najnowszych badań dotyczących opracowania nowych metod preparatyki, które w perspektywie

mogłyby pozwolić na otrzymywanie nanostrukturalnych materiałów termoelektrycznych w skali przemysłowej. Praca charakteryzuje się wielowątkowością i obszernym zakresem badań, które były prowadzone w kilku ośrodkach polskich i zagranicznych. Istotną część unikalnych pomiarów dotyczących właściwości termoelektrycznych nanodrutów InSb była wykonywana w Uniwersytecie w Hamburgu gdzie doktorantka prowadziła prace w ramach stażu, pod opieką prof. Korneliusa Nielscha - znanego eksperta w dziedzinie syntezy i badań nanostrukturalnych materiałów funkcjonalnych. Część analiz mikroskopowych (analizy TEM i EDX) wykonywana była w Uniwersytecie Tubingen oraz w Instytucie Maxa Plancka w Halle.

Wyniki pracy zostały już opublikowane w 5 artykułach w tym w 2 wydanych w czasopiśmie z tzw. „listy filadelfijskiej” oraz były zaprezentowane na kilkunastu konferencjach krajowych i międzynarodowych. Doktorantka jest pierwszym współautorem 4 z wymienionych prac oraz większości prezentacji konferencyjnych.

### **Struktura i zawartość merytoryczna rozprawy**

Rozprawa doktorska liczy łącznie z aneksami 164 strony i składa się z 8 głównych rozdziałów, które zostały rozbite na znaczną liczbę podrozdziałów (~60) opisujących zagadnienia szczegółowe.

W pierwszym rozdziale dysertacji została przedstawiona motywacja oraz cele pracy. Lista celów badawczych jest długa - obejmuje uzyskanie szerokiej gamy nanomateriałów o skrajnie różnych właściwościach fizykochemicznych: metali (układy Pt-Co, Pt-In), półprzewodników (CoSb<sub>3</sub>, InSb), nanoporowatej ceramiki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanokompozytów polimerowo-metalicznych (polipirol - Ag), oraz nanokompozytów tlenkowo - metalicznych przy zastosowaniu różnych wariantów metody elektroosadzania z roztworów, a ponadto charakterystykę ich morfologii, składu chemicznego, krystaliczności oraz podstawowych parametrów termoelektrycznych. Tak szeroki zestaw celów jest bardzo ambitny - w odczuciu recenzenta niektóre z przedstawionych zadań mogłyby być same w sobie przedmiotem odrębnej pracy doktorskiej. Czytając tę listę można mieć jednak pewne obawy czy podjęte zagadnienia badawcze zostały następnie omówione w sposób wystarczająco wyczerpujący, biorąc pod uwagę czas, jakim dysponowała doktorantka a także ograniczone rozmiary pracy. Przyczyny podjęcia tak szerokiego frontu badań są zastanawiające - tym bardziej, że niektóre z postawionych zadań wydają się wykraczać poza zakres objęty tytułem pracy.

W rozdziale pierwszym ani w kolejnych recenzent nie znalazł typowej dla doktoratów z zakresu nauk podstawowych sformułowanej *explicitie tezy badawczej* ani wynikających z niej hipotez, które autorka ma zamiar w pracy dowieść. Nie ma też tu, tak jak w przypadku prac o charakterze aplikacyjnym, zdefiniowanego **nadrzędnego celu pracy**, z którego wynikałyby kryteria wyboru badanych materiałów, metod badawczych oraz zasad optymalizacji parametrów fizykochemicznych materiałów, będących podstawą systematycznego planu badań. Nie jest też w pełni jasne, w jaki sposób praca odnosić się będzie do obecnego stanu wiedzy lub techniki.

Kolejne rozdziały zawierają wprowadzenie do zagadnień związanych ze zjawiskami termoelektrycznymi i przegląd najnowszej literatury naukowej w obszarze nanostrukturalnych materiałów termoelektrycznych. Opisano pokrótce podstawowe efekty termoelektryczne i zdefiniowano podstawowe parametry charakteryzujące materiały stosowane w urządzeniach do konwersji energii. Przedstawiono także najważniejsze, współcześnie rozważane strategie modyfikacji strukturalnych i mikrostrukturalnych materiałów termoelektrycznych ze szczególnym uwzględnieniem koncepcji teoretycznych związanych z kwantowymi efektami rozmiarowymi. Czytając ten rozdział można mieć jednak pewne poczucie niedosytu - ważne z punktu widzenia planowania eksperymentu zagadnienia zostały potraktowane nieco powierzchownie. Bardzo cenne byłoby np. liczbowe określenie ważnych parametrów,

warunkujących zachodzenie korzystnych zjawisk kwantowych prowadzących do zwiększenia efektywności konwersji energii, tj.: parametrów geometrycznych nanostruktur (optymalnej średnicy i długości nanodrutów, gęstości ich upakowania, grubości nanowarstw), parametrów elektronowych i strukturalnych wyjściowych materiałów (typ struktury krystalicznej, szerokość przerwy wzbronionej, długość drogi swobodnej nośników, etc.). Takie wstępne przesłanki można znaleźć w publikacjach prof. Dresselhaus i jej współpracowników a także wielu innych autorów.

W części literaturowej także nieco zbyt lakonicznie potraktowano opis właściwości fizykochemicznych półprzewodników, które zgodnie z celami pracy mają być przedmiotem preparatyki, m.in. antymonku indu InSb oraz triantymonku kobaltu CoSb<sub>3</sub>. Zebrane dane dotyczą zasadniczo materiałów w postaci litej; przegląd literatury (pomimo, że liczba pozycji w spisie literatury przekracza 160) niestety nie objął znaczącej liczby publikacji dotyczących ich właściwości w formie nanostrukturalnej. Takie dane są niezbędne zarówno na etapie planowania eksperymentów jak i przy przeprowadzeniu krytycznej dyskusji końcowych wyników badań.

Część eksperymentalna objętościowo stanowi około połowę pracy. Opisane zostały w niej szczegółowe warunki licznych prób syntez materiałów oraz wyniki analiz ich struktury, morfologii i składu chemicznego oraz wybranych właściwości termoelektrycznych. Zdaniem recenzenta wybrane przez doktorantkę metody badawcze stosowane do badań morfologii i składu chemicznego zostały użyte w sposób właściwy i interpretacja uzyskanych wyników nie budzi zastrzeżeń. (Niektóre badania SEM doktorantka prowadziła samodzielnie). Szkoda jednak, że niektóre z zaawansowanych metod badawczych nie były konsekwentnie użyte w stosunku do wszystkich rodzajów materiałów. Na przykład badania właściwości termoelektrycznych nanodrutów z InSb wykonano przy użyciu unikalnej w skali światowej metody polegającej na konstrukcji tranzystora polowego. W wyniku przeprowadzonego eksperymentu wyznaczono nie tylko wielkości przewodnictwa elektrycznego czy współczynnika Seebecka, ale też niezwykle trudne do zmierzenia w przypadku materiałów nanostrukturalnych parametry takie jak koncentracja i ruchliwość nośników prądu. Przeprowadzenie analogicznych badań w stosunku do pozostałych materiałów i zestawienie uzyskanych wyników byłoby niezwykle cennym rezultatem tej pracy pozwalającym na wyciągnięcie głębszych wniosków np. odnośnie relacji pomiędzy strukturą a właściwościami transportowymi. Niestety w przypadku innych materiałów badania właściwości termoelektrycznych miały charakter co najwyżej wstępnych testów.

Zdaniem recenzenta doktorantka nie wykorzystała też w pełni potencjału badawczego, jaki daje transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM w opisie właściwości strukturalnych nanomateriałów. Jak sama zauważa, niektóre z zamieszczonych w pracy dyfraktogramów rentgenowskich XRD (np. Rys 84) są niedostatecznej jakości, między innymi z powodu dużego udziału faz amorficznych. Wszakże w trakcie wykonywania obserwacji TEM można było niejako przy okazji wykonać badania strukturalne metodą dyfrakcji elektronowej. Z doświadczenia recenzenta wynika, że metodyka ta często znacznie lepiej niż technika XRD nadaje się do oceny stopnia krystaliczności/amorficzności materiałów, i co więcej, w niektórych trudnych przypadkach pozwala na dokładne określenie parametrów strukturalnych (typu struktury, orientacji krystalitów, parametrów komórki elementarnej) materiału w precyzyjnie wyselekcjonowanych obszarach.

Pracę zamyka podsumowanie, w którym syntetycznie opisano zakres przeprowadzonych prac, zebrano zasadnicze obserwacje i szczególne osiągnięcia związane z każdym z otrzymanych materiałów. Należy podkreślić, że niektóre z otrzymanych jednowymiarowych struktur (np. warstwowe nanodrutu Pt-Co) wykazują niezwykle interesujące cechy morfologiczne. Brak jednak wniosków o charakterze ogólnym, które wskazywałyby, jakie są relacje pomiędzy właściwościami termoelektrycznymi a morfologią, składem chemicznym czy fazowym otrzymanych nanostruktur. Takie wnioski pozwoliłyby na dokonanie oceny ich funkcjonalności, a w przypadku materiałów o niezadawalających parametrach termoelektrycznych wyznaczenie kierunku dalszych prac, które pozwoliłyby na poprawę tych parametrów.

## Uwagi redakcyjne

Praca posiada przejrzystą formę; zasadniczo została napisana w sposób jasny i zrozumiały. Jeśli chodzi o warstwę edycyjną recenzent zachęca autorkę do zwrócenia w przyszłości większej uwagi na formatowanie tekstu, na przykład: niektóre z rozdziałów zostały oddzielone od tytułów (rozdział 5.4), kilka tabel (np. Tab. 5, 6, 12, 13) zostało niepotrzebnie podzielonych na dwie strony, rysunek (Rys. 47) został pozbawiony podpisu, natomiast na niektórych stronach (np. str. 68, 74) pojawiają się duże puste przestrzenie.

Kolejne uwagi dotyczą nomenklatury. Autorka używa konsekwentnie w pracy pojęcia **stała Seebecka** a nie **współczynnik Seebecka** (ang. *Seebeck coefficient*) tak jak jest to przyjęte we wszystkich współczesnych, znanych recenzentowi podręcznikach i pracach naukowych. Parametr ten nie jest powszechnie uważany za stałą materiałową w przeciwieństwie do np. temperatury topnienia, stałej sieciowej czy stałej dysocjacji. (Zgodnie z definicją stała materiałowa to fizyczna lub chemiczna właściwość danej substancji, która może być wyznaczona liczbowo w sposób powtarzalny przy zachowaniu określonych warunków zewnętrznych, np. ciśnienia, temperatury. Niestety dla większości materiałów termoelektrycznych nie udało się określić takich warunków w sposób jednoznaczny – jedynie dla kilku z nich (głównie metali) współczynniki Seebecka zostały stabelaryzowane). Podobne uwagi dotyczą parametru *ZT* (ang. *thermoelectric figure of merit*), nazywanego przez autorkę **stałą wydajności konwersji energii**. W polskiej literaturze przedmiotu używa się terminów np. współczynnik dobroci lub efektywności termoelektrycznej.

Kolejne terminy to: „stężenie nośników” – zamiast koncentracja nośników, „nośniki energii” zamiast nośniki ładunku lub prądu. Wydaje się, że nie jest także uzasadnione wprowadzanie terminów, które są kalką z języka angielskiego np.: „substrat” – zamiast podłoże (termin „substrat” został już zarezerwowany dla składnika reakcji chemicznej), „templat” – zamiast szablon lub matryca, „superprzewodnik” (str. 17) – zamiast nadprzewodnik. (Inne przejęzyczenia: klatraty zamiast „klastery” (str. 19), jony winianowe a nie „winowe”, (str. 49), fotorezyst pozytywowy a nie „fotorezyst pozytywny” (str. 100), modelowanie komputerowe a nie „modulacje komputerowe” (str. 103), i inne).

Rozdział 5.6 opisuje prosty wariant metody wytwarzania struktur jednowymiarowych InSb na drodze osadzania z fazy gazowej (*chemical vapour deposition*) CVD, którą autorka niepoprawnie nazwała techniką VLS (*vapour-liquid-solid*). Termin VLS dotyczy **mechanizmu** (procesu) wzrostu jednowymiarowych struktur a nie **techniki** ich wytwarzania.

Dodatkowo, zdaniem recenzenta – skonstruowane stanowisko: jednostrefowy piec rurowy z umieszczonym w nim podłożem oraz łódką z InSb jako źródłem par jest zbyt proste by mogło zapewnić powtarzalne warunki osadzania uporządkowanych struktur jednowymiarowych o kontrolowanych właściwościach termoelektrycznych. Nie jest więc dla recenzenta zaskoczeniem, że eksperyment zasadniczo zakończył się niepowodzeniem – wyniki, które uzyskano nie stanowią istotnego wkładu dla wiedzy w tej dziedzinie. Co więcej, metoda ta ani nie jest objęta tytułem pracy, ani też nie znajduje się na liście celów – dlatego, zdaniem recenzenta, rozdział ten jest zbyteczny.

Kolejna uwaga dotyczy podpisu pod rysunkiem Rys. 37 – „Zależność składu nanodrutów In-Sb od gęstości prądu”. Zwyczajowo zmienna niezależna przypisywana jest do osi odciętych *OX* a zależna do osi rzędnych *OY*. Aby rysunek był w zgodzie z podpisem należałoby zamienić współrzędne.

## Pytania merytoryczne

Zasadnicze pytania, jakie rodzą się po przeczytaniu pracy dotyczą przyjętego zakresu zadań badawczych i ich zgodności z tytułem rozprawy. Z tytułu wynika, że otrzymywane i badane materiały **będą posiadały właściwości półprzewodnikowe**. Natomiast niektóre z materiałów, które zostały wybrane do syntez, w podstawowej formie cechują się właściwościami metalicznymi: np. Pt, Co, CoSb, Ag lub też izolacyjnymi ( jak np. czysty polipirol).

Stąd też kieruję następujące pytania do doktorantki z prośbą o wyjaśnienie:

1. Jakie przesłanki stały za wyborem materiałów do badań?
2. Jaki(e) eksperyment(y) można byłoby wykonać (oprócz wykonanych badań optycznych) by potwierdzić ew. właściwości półprzewodnikowe otrzymanych nanostruktur?

## Wnioski końcowe

Wymiernym efektem pracy naukowej pani mgr Katarzyny Hnidy było opracowanie metod preparatyki kilku nowych materiałów nanostrukturalnych przy użyciu różnych wariantów technik elektrochemicznych z zastosowaniem matryc z porowatego tlenku glinu. Doktorantka wykazała się niezbędną wiedzą w dziedzinie syntezy i charakterystyki nanomateriałów przy zastosowaniu metod elektrochemicznych. Wytworzone materiały w formie jednowymiarowych struktur cechują się atrakcyjnymi właściwościami morfologicznymi i oczekiwanym wysokim stopniem uporządkowania w aspekcie ich potencjalnych zastosowań termoelektrycznych. Jednak charakterystyka właściwości fizykochemicznych poszczególnych materiałów znacząco różni się stopniem zaawansowania. Zdaniem recenzenta, korzystne byłoby ograniczenie liczby badanych materiałów i zogniskowanie prac badawczych na jednym z wybranych tematów.

Niemniej jednak należy zaznaczyć, że w szczególności zadania związane z uzyskaniem i charakterystyką właściwości fizykochemicznych nanostruktur InSb i polipirol-Ag z punktu widzenia wartości naukowej stanowią zamkniętą całość i zarazem stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Wyniki prac badawczych związanych z tymi tematami są przedmiotem publikacji naukowych w czasopismach z „listy filadelfijskiej”.

W związku z powyższym uważam, że praca autorstwa mgr Katarzyny Hnidy zatytułowana „Wykorzystanie matryc z porowatego tlenku glinu do syntezy wysokouporządkowanych nanostruktur półprzewodnikowych do zastosowań termoelektrycznych”, w dostatecznym stopniu spełnia wymagania Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2003r., nr 65 poz. 595), i **wnoszę o dopuszczenie mgr Katarzyny Hnidy do kolejnego etapu przewodu doktorskiego.**

U. Wojciechowski  
podpis