

AUTOREFERAT

dr inż. Krystyna Schneider

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji
Instytut Elektroniki
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

stanowisko: adiunkt

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH
DYSCYPLINA: AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA, ELEKTROTECHNIKA I TECHNOLOGIE KOSMICZNE

Kraków, dnia 10 listopada 2025

SPIS TREŚCI

1. Dane osobowe	3
2. Stopnie i tytuły naukowe	3
3. Informacje o zatrudnieniu	4
3.1. Przebieg kariery naukowej	4
4. Osiągnięcie habilitacyjne	8
4.1. Tytuł głównego osiągnięcia naukowego	8
4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	8
4.3. Omówienie celu naukowego prac	9
4.4. Główne osiągnięcie naukowe - omówienie osiągniętych wyników	17
4.5. Inne osiągnięcie naukowe	33
4.6. Wybór dyscypliny naukowej	35
5. Aktywność naukowa w więcej niż jednej uczelni	42
5.1. Współpraca naukowa	42
5.2. Wyjazdy naukowe	44
6. Działalność dydaktyczna, organizacyjna i popularyzatorska	45
6.1. Działalność dydaktyczna	45
6.2. Działalność organizacyjna	47
6.3. Działalność popularyzatorska	48
7. Inne informacje dotyczące kariery naukowej	49
7.1. Promotorstwo pomocnicze doktoratu	49
7.2. Projekty badawcze	49
7.3. Recenzje artykułów naukowych	50
7.4. Recenzje prac dyplomowych	50
7.5. Wskaźniki bibliometryczne	51
8. Syntetyczne podsumowanie działalności naukowo-badawczej oraz dydaktycznej i organizacyjnej	53

1. DANE OSOBOWE

imię i nazwisko: **Krystyna Schneider** (nazwisko panieńskie: Rękas)

2. STOPNIE I TYTUŁY NAUKOWE

- **1996 r.** magister inżynier, kierunek: Fizyka Techniczna, specjalność: Fizyka Medyczna i Dozymetria, Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo Hutnicza, Kraków, 1.07.1996

Tytuł pracy magisterskiej: „Zastosowanie Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego w dozymetrii promieniowania ultrafioletowego i widzialnego”

Promotor: prof. dr hab. Stanisław Łukasiewicz – *Instytut Biologii Molekularnej UJ*

Recenzent: dr hab. prof. Marta Wasilewska-Radwańska – *Akademia Górniczo-Hutnicza*

- **2005 r.** doktor nauk fizycznych, Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk. 10.01.2005

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Wpływ parametrów uziarnienia ośrodka heterogenicznego na absorpcję neutronów termicznych”

Promotor: doc. dr hab. Urszula Woźnicka – *Instytut Fizyki Jądrowej PAN*

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Maria Bała – *Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH*

doc. dr hab. Krzysztof Drozdowicz – *Instytut Fizyki Jądrowej PAN*

3. INFORMACJE O ZATRUDNIENIU

1. Instytut Fizyki Jądrowej PAN im. Henryka Niewodniczańskiego, Kraków, Zakład VII Biologii Radiacyjnej i Środowiska 1.07.1996 – 30.09.1998, stanowisko: *fizyk*
2. Instytut Fizyki Jądrowej PAN imienia Henryka Niewodniczańskiego, Kraków. 1.10.1998 – 30.09.2002, *doktorant studiów doktoranckich*
3. Instytut Fizyki Jądrowej PAN imienia Henryka Niewodniczańskiego, Kraków Zakład VI Fizyki Środowiska i Transportu Promieniowania, Pracownia Fizyki Transportu Neutronów. 1.10.2002 – 10.01.2005, stanowisko: *specjalista*
4. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego 1.12.2006 – 30.11.2009, stanowisko: *adiunkt naukowy*
5. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji, Katedra Elektroniki (w chwili zatrudnienia, aktualnie: Instytut Elektroniki) 1.12.2009 – obecnie, stanowisko: *adiunkt naukowo-dydaktyczny*

W czasie zatrudnienia korzystałam z 5-cio miesięcznego urlopu macierzyńskiego (09.2010 – 02.2011)

3.1. Przebieg kariery naukowej

Działalność naukowo-badawcza w latach 1996–2005 – **PRZED DOKTORATEM**

W roku 1996 złożyłam pracę magisterską i otrzymałam tytuł **magistra inżyniera fizyki technicznej** na Wydziale Fizyki i Techniki Jądrowej AGH, **specjalność: fizyka medyczna i dozymetria**.

Od 1 lipca 1996 r. zostałam zatrudniona na stanowisku „fizyk” w Zakładzie VII Biologii Radiacyjnej i Środowiska w Instytucie Fizyki Jądrowej imienia Henryka Niewodniczańskiego, przy ul. Radzikowskiego 152 w Krakowie. W tym okresie zajmowałam się wpływem promieniowania elektromagnetycznego i neutronowego na poziom mutacji genowych w pręcikach kwiatów gatunku *Tradescantia* oraz efektem czynników środowiskowych na mutacje w chromosomach limfocytów ludzkich.

W październiku 1998 r. rozpoczęłam studia doktoranckie w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie. W roku 2002 zmieniłam tematykę, w związku z rozpoczęciem pracy w Zakładzie VI Fizyki Środowiska i Transportu Promieniowania, w Pracowni Fizyki Transportu Neutronów IFJ. Posługiwałam się technikami neutronowymi i ich zastosowaniem w konstrukcji sond do

badzeń geologicznych. Po skończeniu studiów doktoranckich zostałam tam zatrudniona na stanowisku: specjalista, fizyk. 23 grudnia 2004 r. obroniłam w Instytucie Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk pracę doktorską „*Wpływ parametrów uziarnienia ośrodka heterogenicznego na absorpcję neutronów termicznych*”. Promotorem pracy była doc. dr hab. Urszula Woźnicka, a recenzentami prof. dr hab. inż. Maria Bała (Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH, Kraków) i doc. dr hab. Krzysztof Drozdowicz (Zakład Fizyki Środowiska i Transportu Promieniowania IFJ PAN, Kraków). Dnia 10.01.2005 r. uchwałą Rady Naukowej Instytutu Fizyki Jądrowej im H. Niewodniczańskiego PAN, został nadany mi tytuł **doktora nauk fizycznych**.

W tym okresie opublikowałam 5 artykułów w czasopismach naukowych o tematyce fizyki jądrowej, onkologii i mutagenety (Nukleonika, Neoplasma, Mutation Research) oraz uczestniczyłam w 4 konferencjach naukowych (1 krajowa, 3 międzynarodowe).

Działalność naukowo-badawcza **PO DOKTORACIE**

Działalność naukowo-badawcza w latach 2006–2009

Po uzyskaniu stopnia doktora złożyłam wniosek o finansowanie projektu „POL-POSTDOC II” w konkursie (PBZ/MEiN/01/2006), organizowanym przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach Funduszu Nauki i Technologii Polskiej. Po pozytywnym rozstrzygnięciu konkursu, z dniem 1 grudnia 2006 roku, zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowego w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Projekt, realizowany przez 36 miesięcy, obejmował finansowanie badań oraz pełnoetatowe zatrudnienie. Nawiązałam współpracę z prof. dr hab. Czesławem Kapustą, kierownikiem Katedry Fizyki Ciała Stałego. Prowadziłam badania nad magnetycznymi nanocząstkami tlenków żelaza i kobaltu w otoczkach nieorganicznych i organicznych, przeznaczonymi do zastosowań w obrazowaniu metodą magnetycznego rezonansu jądrowego MRI.

W tym okresie opublikowałam 2 artykuły naukowe w czasopismach międzynarodowych - *Radiation Physics and Chemistry* oraz *Polish Journal of Radiology* oraz brałam udział w 5 krajowych i 9 międzynarodowych konferencjach poświęconych tematyce synchrotronowej, materiałom dla zastosowań biomedycznych.

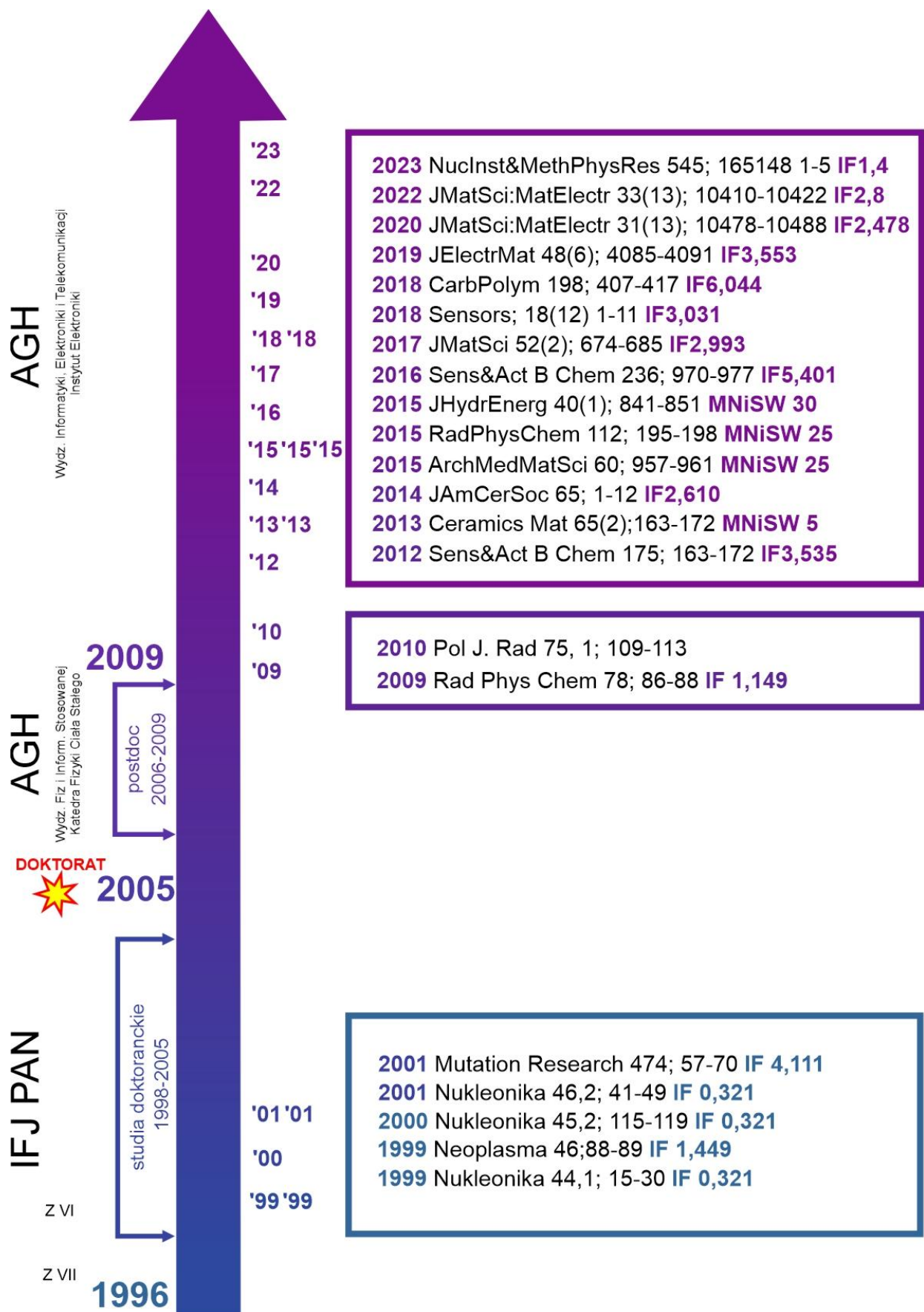
Działalność naukowo-badawcza po roku 2009

W 2009 roku zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego w Katedrze Elektroniki (obecnie: Instytut Elektroniki), na Wydziale Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki (obecnie: Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji) Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Przedmiotem mojej działalności naukowej są badania podstawowe tlenków metali przejściowych i ich zastosowania obejmujące zwłaszcza materiały w elektronice tlenkowej oraz sensoryce, głównie cienkie warstwy tlenku wanadu, w

szczegółności V_2O_5 , oraz tlenki wanadu domieszkowane TiO_2 . Warstwy otrzymywałam metodą rozpylania o częstotliwości radiowej (*RF*) modyfikując różne parametry, takie jak: temperatura nanoszenia, przyłożone napięcie, czas nanoszenia, przepływy gazów, różne podłoża i domieszki. Otrzymane warstwy poddawałam badaniom:

- strukturalnym (dyfrakcja rentgenowska, *X-ray diffraction* – **XRD**, spektroskopia rozpraszania wstecznego cząstek α , *Rutherford Backscattering Spectrometry* – **RBS**, spektroskopia absorpcji promieniowania rentgenowskiego – *X-ray absorption Spectroscopy* **XAS**)
- optycznym (spektrofotometr UV-VIS-NIR, spektroskopia Ramana, *Raman spectroscopy*)
- morfologicznym (skaningowa mikroskopia elektronowa, *Scanning Electron Microscopy* – **SEM**)
- elektrycznym (spektroskopia impedancyjna, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* – **EIS**)
- sensorowym.

Wyniki opublikowałam w 19 artykułach naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *Sensors and Actuators B.Chemical* (IF 2025: 7,7), *International Journal of Hydrogen Energy* (IF 2025: 8,3), *Sensors*, *Journal of the American Ceramic Society* (IF 2025: 3,8), *Carbohydrate Polymers* (IF 2025: 12,5), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (IF 2025: 2,8), *Journal of Electronic Materials* (IF 2025: 2,5) i in. oraz prezentowałam na konferencjach (3 krajowych i 19 międzynarodowych – w tym dwa wykłady na zaproszenie) poświęconych tematyce synchrotronowej, nanotechnologicznej, mikroelektronicznej i sensorowej.



Schemat przedstawia przebieg kariery zawodowej i publikacje z IF na osi czasu.

4. OSIĄGNIĘCIE HABILITACYJNE

4.1. Tytuł głównego osiągnięcia naukowego

Wyjaśnienie mechanizmu przejścia metal-izolator (MIT) w V_2O_5 oraz jego wpływu na odpowiedzi sensorowe cienkich warstw tlenku wanadu.

Osiągnięcie habilitacyjne dotyczy badań nad tlenkami wanadu, głównie przejścia metal-izolator w cienkich warstwach V_2O_5 , obejmując kompleksową analizę zależności właściwości transportowych od czynników zewnętrznych oraz opracowanie modelu teoretycznego opisującego odstępstwa od stechiometrii i defekty punktowe. Uzyskane wyniki wypełniają lukę badawczą w zakresie mechanizmu MIT w V_2O_5 i otwierają nowe perspektywy zastosowań cienkowarstwowych tlenków wanadu w czujnikach gazów oraz mikro- i nanoelektronice.

4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

Cykl publikacji dotyczy serii prac badawczych, w których przeprowadziłam kompleksową analizę struktury, właściwości fizykochemicznych oraz transportowych tlenków wanadu (V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5), ze szczególnym uwzględnieniem cienkich warstw wytworzonych metodą rozpylania *RF*. W ramach tego osiągnięcia:

1. **opracowałam i wdrożyłam eksperymentalne procedury wytwarzania cienkich warstw V_2O_5** pozwalające na kontrolę morfologii, fazy i składu chemicznego, a tym samym precyzyjne sterowanie ich właściwościami transportowymi,
2. **określiłam zależności między strukturą defektów a właściwościami elektrycznymi tlenków wanadu**, w tym charakter i koncentrację wakancji tlenowych oraz ich wpływ na przewodnictwo elektronowe i przejścia metal-izolator (MIT),
3. **przeprowadziłam pomiary impedancyjne i wyznaczyłam parametry przejść MIT**, w tym temperaturę przejścia oraz charakter zmian przewodnictwa, identyfikując warunki, w których cienkie warstwy V_2O_5 wykazują właściwości metaliczne,
4. **wyznaczyłam współczynniki dyfuzji chemicznej tlenu w V_2O_5 w szerokim zakresie temperatur i ciśnień**, opisując mechanizm interakcji gaz-ciało stałe w skali zarówno powierzchni, jak i całej warstwy,
5. **opracowałam model teoretyczny** odstępstwa od stechiometrii i wynikającej z niego struktury defektów punktowych.

Osiągnięcie naukowe stanowi monografia M1 uzupełniona cyklem ośmiu publikacji H1-H8 w czasopismach naukowych (3 prace autorskie).

M1.	K. Schneider , <i>Vanadium oxides – properties and applications</i> , Published by American Academic Press 2025, ISBN 979-8-3370-8926-3, s. 1-104
-----	--

Cykl publikacji w czasopismach naukowych

	IF	punktacja MNIŚW
H1. K.Schneider , K.Zakrzewska, Z.Tarnawski, K.Drogowska, N-T.H.Kim-Ngan, <i>VO_x thin films deposited by reactive RF sputtering</i> , <i>Reactivity of solids/ Ceramika</i> (2013) 115 , 305-314	–	5
H2. K.Schneider , <i>Structural and optical properties of VO_x thin films</i> , <i>Archives of Metallurgy and Materials</i> (2015) 60 iss. 2A, s. 957-961	– (0,7*)	30 (40*)
H3. K.Schneider , M.Lubecka, A.Czapla, <i>V₂O₅ thin films for gas sensor applications</i> , <i>Sensors and Actuators B. Chemical</i> (2016) 236 , 970-977	5,401 (7,7*)	40 (200*)
H4. K.Schneider , W.Maziarz, <i>V₂O₅ thin films as nitrogen dioxide sensors</i> , <i>Sensors</i> (2018) vol. 18 iss. 12 art. no. 4177, 1-11	3,031 (3,5*)	30 (100*)
H5. K.Schneider , M.Dziubaniuk, J.Wyrwa, <i>Impedance spectroscopy of vanadium pentoxide thin films</i> , <i>Journal of Electronic Materials</i> (2019) 48 no. 6, 4085-4091	1,938 (2,5*)	40 (40*)
H6. K.Schneider , <i>Optical properties and electronic structure of V₂O₅, V₂O₃ and VO₂</i> , <i>Journal of Materials Science: Materials in Electronics</i> (2020) 31 iss. 13, 10478-10488	2,478 (2,8*)	70 (70*)
H7. K.Schneider , <i>Defect structure and electrical properties of vanadium pentoxide thin films</i> , <i>Journal of Materials Science: Materials in Electronics</i> (2022) 33 iss. 13, 10410-10422	2,8 (2,8*)	70 (70*)
H8. K. Schneider , P. Nowak, T. Strączek, K. Raszka, A. Figura, J. Stępień, M. Rękas, Cz. Kapusta, <i>XAS studies of vanadium pentoxide thin films</i> , <i>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms</i> (2023) 545 , 165148; 1-5	1,4 (1,3*)	70 (70*)
sumaryczny IF:		17,048 (21,3*)

* – według obecnej punktacji (rok 2025)

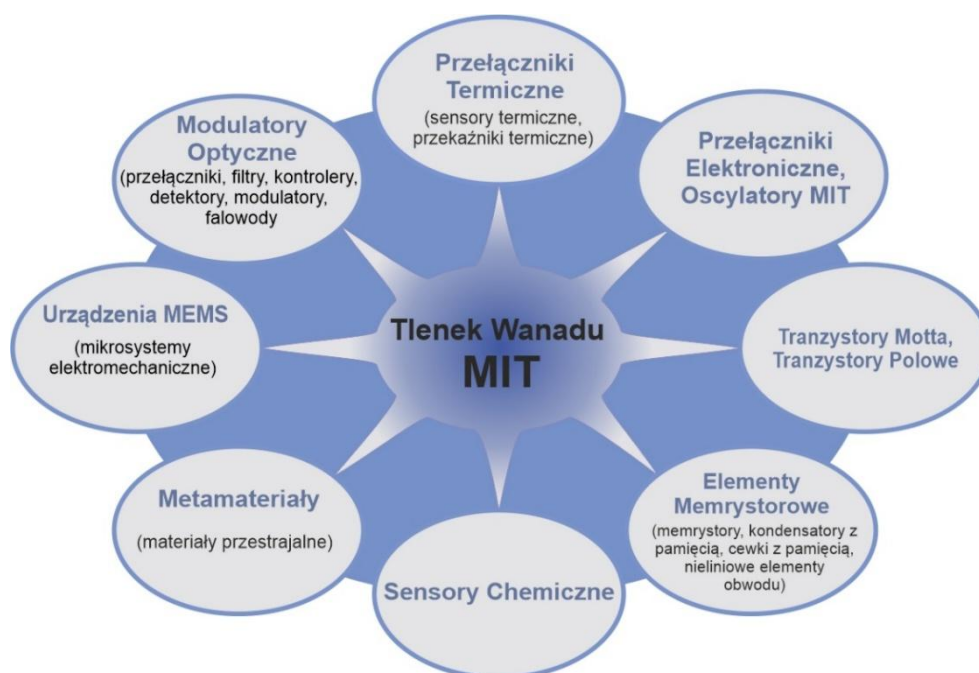
4.3. Omówienie celu naukowego prac

4.3.1.Wprowadzenie – cel badań

Tlenki metali stanowią najbardziej rozpowszechnioną grupę materiałów w skorupie ziemskiej. Różnorodność ich struktury i wynikające z niej właściwości chemiczne, mechaniczne, elektroniczne, optyczne i magnetyczne umożliwiają ich szerokie zastosowanie. Właściwości półprzewodnikowe tlenków metali zdecydowanie różnią się od właściwości takich półprzewodników, jak krzem czy związki z grup III-V, stosowane w konwencjonalnej elektronice. Ta odmienność umożliwia ich zastosowanie w nowatorskich rozwiązaniach elektronicznych. Termin „elektronika tlenkowa” (ang. *oxide electronics*) budzi obecnie duże zainteresowanie.

Spośród licznych tlenków metali na szczególne zainteresowanie zasługują tlenki wanadu ze względu na ich unikalne właściwości elektryczne i chemiczne. Przykładowo, obecnie

większość wszystkich katalizatorów heterogenicznych stosowanych w światowej technologii chemicznej zawiera tlenki wanadu (głównie V_2O_5). Rys. 1 przedstawia graficzną ilustrację zastosowania przejścia metal-izolator w tlenkach wanadu w elektronice.

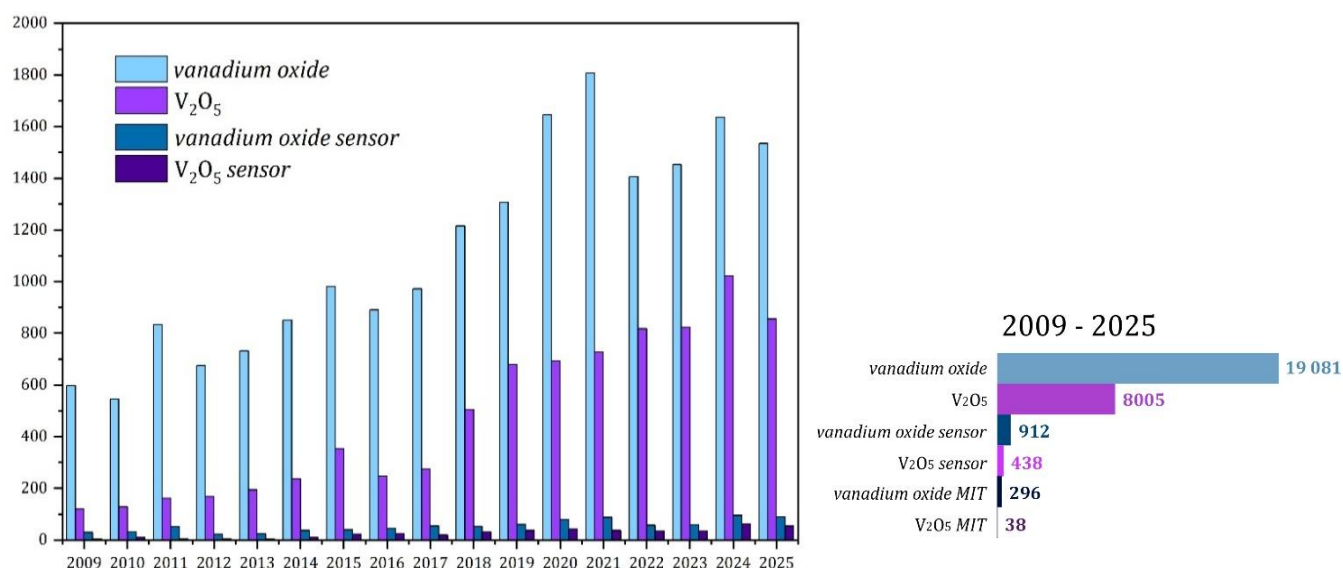


Rys. 1. Urządzenia elektroniczne wykorzystujące zjawiska MIT w tlenkach wanadu.

Występujący w tlenkach wanadu efekt przejścia metal-izolator (MIT) stwarza możliwości dalszych aplikacji. Szczegółowy opis takich zastosowań można znaleźć w monografii [M1], gdzie omówiłam je w kontekście elektroniki tlenkowej.

Cienkowarstwowe tlenki wanadu (szczególnie V_2O_5) są intensywnie badane jako materiały czynne w sensorach gazowych ze względu na korzystne właściwości elektroniczne i chemiczne – możliwość zmiany stopnia utlenienia V (V^{5+}/V^{4+}), warstwową strukturę, dużą aktywność powierzchniową i stosunkowo dobrą stabilność termiczną i chemiczną [1]. Grupy naukowców zajmujących się chemosensoremami i nanomateriałami wykazały, że cienkie warstwy V_2O_5 oraz kompozyty V_2O_5 – nanomateriały (np. z nanorurkami węglowymi czy metalami szlachetnymi) wykazują wysoką czułość zwiększoną selektywność wobec gazów takich jak NO_2 , H_2S czy lotne związki organiczne, szczególnie po modyfikacji morfologii, wprowadzeniu domieszek lub tworzeniu heterostruktur. Dodatkowo, cienkowarstwowe formy umożliwiają kontrolę grubości i defektów (co wpływa na przewodnictwo i mechanizmy adsorpcji/reakcji), oraz zastosowanie w miniaturowych układach sensorowych dla monitoringu środowiskowego i urządzeń przenośnych. [1–3].

Właściwości tlenków wanadu były przedmiotem licznych badań, czego efektem jest obszerna literatura, zawierająca jednak rozbieżne interpretacje wyników [4–9]. Przykładem jest dyskusja dotycząca występowania oraz mechanizmu przejścia metal-izolator (MIT) w V_2O_5 , które zostanie szczegółowo omówione w rozdziale 4.3.4. „Zjawisko przejścia metal-izolator w tlenkach wanadu”.



Rys. 2. Statystyczny rozkład liczby publikacji na temat tlenków wanadu w okresie 2009–2025. Poniższe statystyki zostały sporządzone na podstawie bazy SCOPUS z sumy wyszukiwań określonych fraz z abstraktów, tytułów i słów kluczowych.

Analiza dostępnej literatury (Rys.2.) wskazuje, że choć tlenki wanadu są intensywnie badane i stanowią przedmiot szerokiego zainteresowania środowiska naukowego, to problematyka ich zastosowań w technice sensorowej pozostaje relatywnie słabo reprezentowana. Jeszcze bardziej ograniczony jest zakres badań dotyczących przejścia metal-izolator w tlenkach wanadu – w latach 2009–2025 ukazały się nieliczne prace na ten temat. Należy zaznaczyć, że żadna z nich nie dostarcza jednoznacznej odpowiedzi na pytanie o mechanizm tego przejścia w V₂O₅.

Moje badania obejmują systematyczne, kompleksowe podejście do problemu MIT w cienkich warstwach V₂O₅, łącząc zaawansowane techniki charakteryzacji strukturalnej, morfologicznej i elektrycznej z analizą wpływu warunków zewnętrznych (temperatury, atmosfery gazowej, grubości warstw) na właściwości transportowe materiału. Opracowany przeze mnie model teoretyczny oraz uzyskane wyniki eksperymentalne poszerzają stan wiedzy w tej dziedzinie, wypełniając lukę badawczą w zakresie mechanizmu przejścia metal-izolator w V₂O₅. Ponadto wskazują one na nowe, dotychczas słabo wykorzystywane możliwości zastosowań cienkowarstwowych tlenków wanadu w czujnikach gazów oraz w elementach funkcjonalnych mikro- i nanoelektroniki.

Wyniki tych badań zostały opublikowane w monografii [M1] oraz artykułach [H1–H8], prezentowane na konferencjach międzynarodowych [K1–K11] oraz były tematem realizowanego projektu: Pakiet habilitacyjny IDUB 5006 – Procedura Wspomagająca zatrudnianie najlepszych kandydatów na stanowiskach asystentów, adiunktów i profesorów uczelni [2022–2025].

Zrealizowałam kompleksowy program badań eksperymentalnych i teoretycznych cienkich warstw V₂O₅, obejmujący:

- określenie struktury i mikrostruktury [M1, H2, H8, K2, K9, K10, K11],
- analizę właściwości optycznych [M1, H6],
- analizę widm impedancyjnych [M1, H5, K8],
- wyznaczenie odstępstwa od stechiometrii [M1, H1, H7, K1, K4],
- wyznaczenie struktury defektów [M1, H7, K4],
- pomiary dyfuzji chemicznej [M1, H7, K4],
- opracowanie modelu teoretycznego odstępstw od stechiometrii i struktury defektów punktowych [M1, H7, K4]
- badania struktury elektronowej z użyciem promieniowania synchrotronowego [H8, K9, K10].

Przeprowadzone analizy pozwoliły mi zweryfikować hipotezę, że zjawisko MIT w V_2O_5 jest związane z występowaniem odstępstwa od stechiometrii, prowadzącego do częściowej redukcji jonów V^{5+} i w konsekwencji do pojawienia się elektronów typu d .

Oprócz wyjaśnienia tego mechanizmu, zrealizowałam również szereg celów badawczych, w tym:

- opracowanie metody otrzymywania dobrze skrzystalizowanych cienkich warstw V_2O_5 [M1],
- przeprowadzenie badań termodynamicznych reakcji w układzie wanad-tlen, umożliwiającym optymalny dobór warunków syntezy poszczególnych tlenków wanadu [M1],
- charakterystykę rodzaju i stopnia jonizacji defektów punktowych [M1, H7, K4],
- określenie właściwości elektrycznych i dielektrycznych cienkich warstw V_2O_5 przed i po przejściu półprzewodnik-metal [M1, H5, K8],
- ocenę przydatności cienkich warstw V_2O_5 w konstrukcji sensorów gazowych wykrywających wodór, metan, propan oraz tlenek azotu [H3, H4, K3, K7].

4.3.2. System wanad-tlen

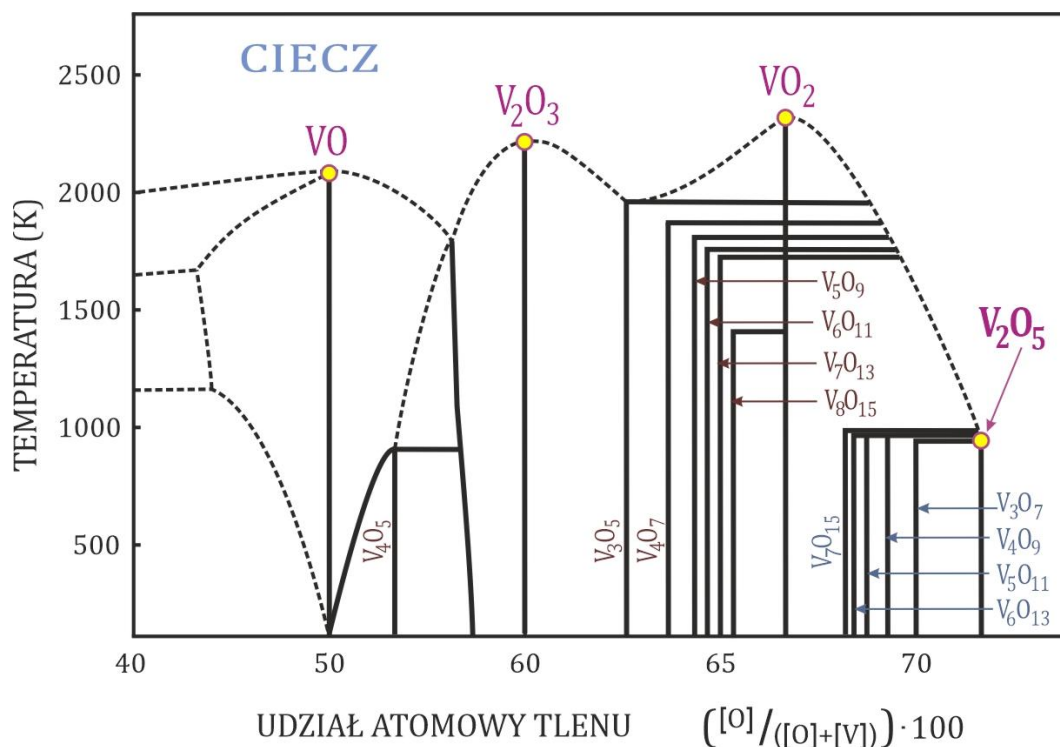
Wanad zaliczany jest do metali przejściowych i charakteryzuje się konfiguracją elektronową $[Ar]3d^34s^2$. W konsekwencji, w związkach chemicznych może występować na różnych stopniach utlenienia. Istnieje duża różnorodność faz tlenków wanadu, obejmująca zarówno tlenki binarne (proste) o pojedynczych stopniach utlenienia, takie jak VO, V_2O_3 , VO_2 czy V_2O_5 , jak i tlenki mieszane, w których wanad występuje na dwóch różnych stopniach utlenienia.

Tabela 1. Tlenki wanadu.

Stopień utlenienia wanadu	Konfiguracja elektronowa	Przykłady tlenków binarnych	Przykłady tlenków mieszanych*
+2 (V^{2+})	$[Ar]3d^3$	VO	–
+3 (V^{3+})	$[Ar]3d^2$	V_2O_3	–
+4 (V^{4+})	$[Ar]3d^1$	VO_2	V_6O_{13} , V_7O_{13}
+5 (V^{5+})	$[Ar]3d^0$	V_2O_5	V_4O_7 , V_5O_9

* W tlenkach mieszanych wanad występuje równocześnie na dwóch stopniach utlenienia (np. +4 i +5).

Diagram fazowy układu wanad-tlen był przedmiotem licznych badań [10-12]. Na podstawie danych literaturowych [10, M1] oraz najnowszych wyników dotyczących temperatur topnienia poszczególnych tlenków wanadu opracowałam diagram fazowy w zakresie 40–72 at.% tlenu (Rys. 3).



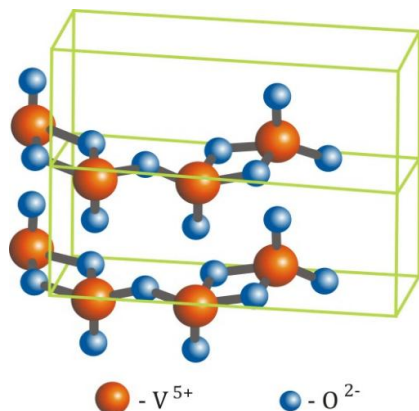
Rys. 3. Diagram fazowy V–O [M1].

Zgodnie z diagramem fazowym (Rys. 3) wanad z tlenem tworzy 16 tlenków, w których atomy wanadu wykazują pojedynczy stopień utlenienia od V²⁺ do V⁵⁺ (*single-valence vanadium oxides*) VO, VO₂, V₂O₃ oraz V₂O₅; atomy wanadu o dwóch różnych stopniach utlenienia (*double valence vanadium oxides*): V_nO_{2n-1} (2 < n < 10) i V_nO_{2n+1} (n = 3, 4, 6), znanych jako serie Magnéliego lub Wadsleya.

Przeprowadziłam obliczenia zmian entalpii swobodnej (funkcji Gibbsa ΔG) towarzyszących reakcjom tworzenia wymienionych tlenków [M1]. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do racjonalnego doboru warunków syntezy poszczególnych faz tlenkowych, ograniczając potrzebę prowadzenia czasochłonnych badań wstępnych o charakterze empirycznym.

Podejście to zostało wykorzystane między innymi przy wytwarzaniu cienkich warstw, co będzie omówione w rozdziale 4.3.3.

Pięciotlenek wanadu, V₂O₅ zawiera wanad na najwyższym stopniu utlenienia V⁵⁺ spośród wszystkich tlenków wanadu. Charakteryzuje się konfiguracją elektronową argonu [Ar] i jest najbardziej stabilnym związkiem w całym układzie V–O. Krystalizuje w strukturze rombowej, zaliczanej do grupy przestrzennej *P_{mnm}*. Konwencjonalna komórka zawiera 4 atomy V i 10 atomów O (14 atomów w komórce elementarnej) [13]. Eksperymentalnie wyznaczone parametry sieciowe dla α -V₂O₅ w warunkach atmosferycznych wynoszą około $a = 1,151$ nm, $b = 0,3561$ nm, $c = 0,4361$ nm ($V \approx 0,1787$ nm³) [14].



Rys.4. komórka krystalograficzna V_2O_5 .

Pięciotlenek wanadu (V_2O_5) krystalizuje w strukturze rombowej, zbudowanej z warstw zniekształconych oktaedrów VO_6 . Warstwy te są połączone ze sobą słabymi oddziaływaniami typu van der Waalsa (vdW), dzięki czemu materiał wykazuje wyraźnie warstwowy (quasi-2D) charakter (Rys. 4). Przeprowadzone obliczenia gęstości elektronowej z zastosowaniem funkcjonałów vdW (vdW-DF) dostarczyły wartości parametrów sieciowych, takich jak długości i kąty wiązań oraz odległości międzywarstwowe [15], które są zgodne z wynikami prac eksperymentalnych [16]. Wyznaczona odległość międzywarstwowa wynosi około 0,43 – 0,45 nm. Uzyskana struktura V_2O_5 sprzyja modyfikacji przestrzeni międzywarstwowej, co ma istotne znaczenie praktyczne, m.in. w procesach interkalacji i adsorpcji, np. w technologiach produkcji baterii oraz sensorów. Jak widać na Rys. 4, V_2O_5 wykazuje strukturę warstwową 2D, co wskazuje na potencjalną możliwość jego zastosowania jako alternatywy dla grafenu w wybranych obszarach praktycznych [17].

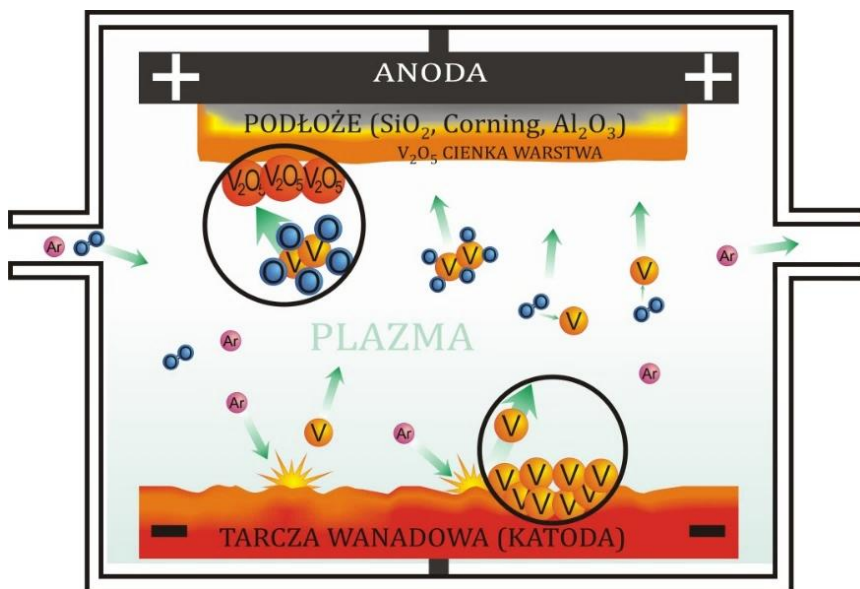
4.3.3. Otrzymywanie krystalicznych warstw VO_x

Tlenki wanadu (głównie VO_2 i V_2O_5) w postaci cienkich warstw stanowią obecnie przedmiot intensywnych badań ze względu na ich unikalne własności strukturalne, optyczne i elektryczne. Stosowane techniki ich otrzymywania zostały opisane w rozdziale IV monografii [M1]. Spośród wielu możliwych sposobów otrzymywania cienkich warstw tlenku wanadu, takich jak:

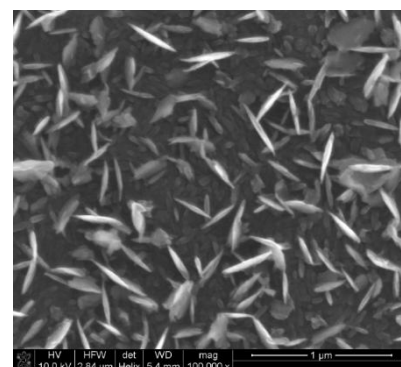
- metody CVD (*Chemical Vapour Deposition*): metody polegające na reakcjach chemicznych w roztworach prekursorów (*spray pyrolysis*, *electrospinning*); metody elektrochemiczne; metoda zol-żel (*sol-gel method*) [M1]
- metody PVD (*Physical Vapour Deposition*): *Thermal evaporation*, *Electron-beam evaporation*; PLD (*Pulsed Laser Deposition*); *Magnetron sputtering*: (*DC – Direct Current*), *RF (Radio Frequency)* [M1]

do nanoszenia cienkich warstw tlenków wanadu wybrałam metodę rozpylania *RF (Radio-Frequency sputtering)*. Wybór ten wynika z faktu, że metoda ta umożliwia precyzyjną kontrolę grubości warstw oraz ich składu chemicznego w trakcie procesu nanoszenia, a ponadto charakteryzuje się wysoką powtarzalnością.

W procesie nanoszenia warstw jako katodę stosowałam tarczę z metalicznego wanadu o czystości 99.97% w atmosferze Ar/O₂, przy kontrolowanym przepływie gazów. Odpowiedni dobór parametrów nanoszenia warstw (moc przyłożona, przepływy gazów) oraz warunków wygrzewania w kontrolowanej atmosferze gazowej, pozwolił na uzyskanie ciągłych, dobrze skryształizowanych cienkich warstw. Jako podłoża używałam takich materiałów jak: szkło, kwarc, krzem oraz podłoża alundowe z naniesionymi elektrodami. Pożądaną grubość warstw uzyskiwałam poprzez odpowiedni dobór czasu nanoszenia.



Rys.5. Schemat procesu nanoszenia cienkich warstw tlenku wanadu [H5]



Rys. 6. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM) cienkiej warstwy V₂O₅ [M1, K11]

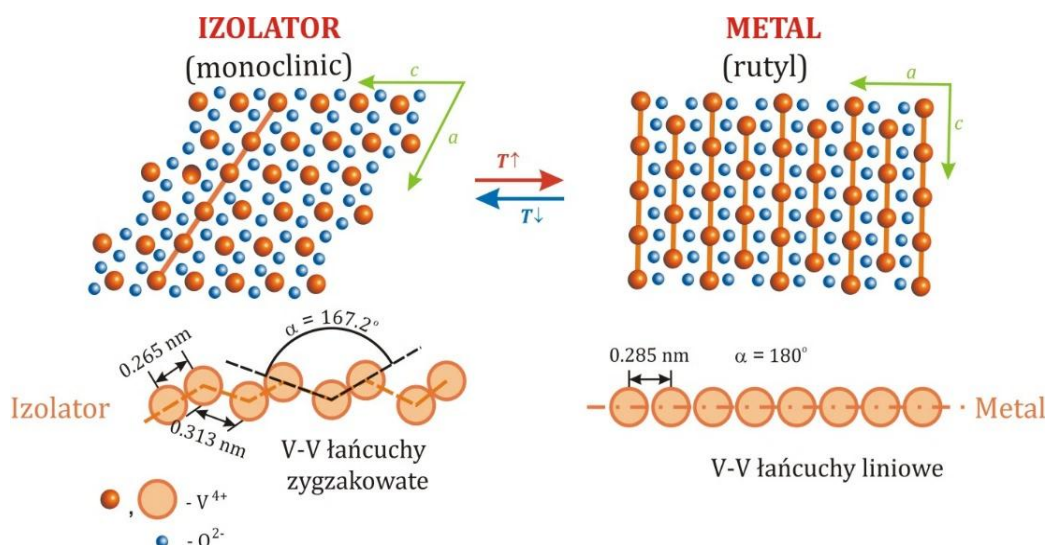
Badania struktury i morfologii uzyskanych cienkich warstw zostały przeprowadzone takimi technikami eksperymentalnymi, jak: dyfrakcja rentgenowska (*X-ray Diffraction*, **XRD**), reflektometria rentgenowska (*X-ray Reflectivity*, **XRR**), skaningowa mikroskopia elektronowa (*Scanning Electron Microscopy*, **SEM**), spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, **EDX**), spektroskopia Ramana (*Raman Spectroscopy*), spektrometria mas jonów wtórnych (*Secondary Ion Mass Spectrometry*, **SIMS**), spektroskopia rozpraszania Rutherforda (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, **RBS**) oraz profilometria.

4.3.4. Zjawisko przejścia metal-izolator w tlenkach wanadu

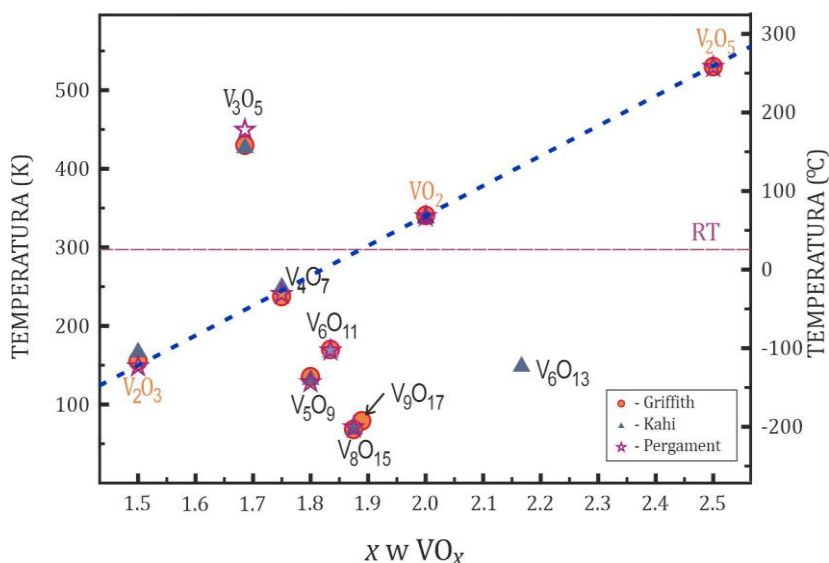
Jednym z najbardziej spektakularnych zjawisk występujących w tlenkach wanadu jest skokowa zmiana przewodnictwa elektrycznego z typowego dla izolatorów (lub półprzewodników) do charakterystycznego dla metali. Zjawisko to, zwane jako przejście metal-izolator (*MIT, metal-insulator transition*) występuje dla większości tlenków wanadu. Wyjątkiem są VO oraz V₇O₁₃. W temperaturze przejścia MIT następuje przemiana krystalograficzna tlenku. Zgodnie z teorią Motta-Hubbarda (M-H) [18, 19] zjawisko MIT związane jest ze wzajemnym oddziaływaniem elektronów *d*. W przypadku V₂O₅ przejściu MIT nie towarzyszy

przemiana struktury krystalograficznej. Dodatkowo, teoria M-H nie może być zastosowana, gdyż obecne jony V^{5+} w V_2O_5 nie posiadają elektronów d w strukturze elektronowej.

Przejście metal-izolator jest zazwyczaj związane ze transformacją struktury i prowadzi do zmiany liczby jonów (V^{n+} , O^{2-}) w krystalograficznej komórce elementarnej.



Rys.7. Schemat [010] krystalograficznej płaszczyzny VO_2 ; po lewej – stan izolatora płaszczyzna odmiany jednoskośnej (*monoclinic*) po prawej: stan metaliczny (rutyl).



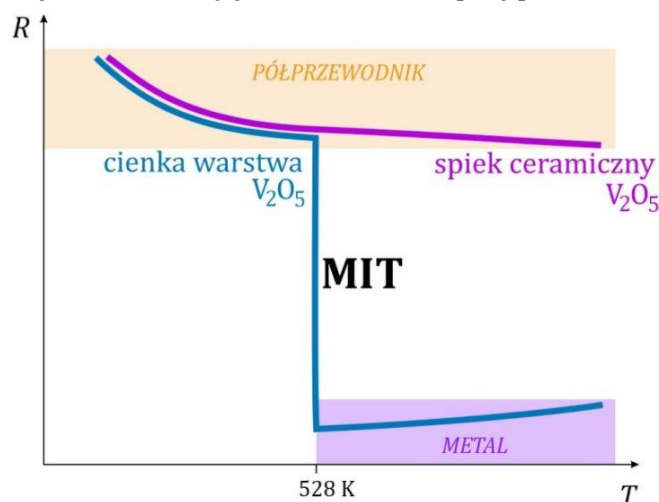
Rys.8. Zależność temperatury przejścia, T_{MIT} od składu chemicznego tlenków wanadu od x w VO_x [20,21].

Dokładny mechanizm MIT w przypadku V_2O_5 , jeżeli w ogóle występuje, jest ciągle tematem dyskusyjnym i w literaturze brak teoretycznego uzasadnienia tego procesu. Zgodnie z przedstawionym rysunkiem T_{MIT} głównych tlenków (V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5) rośnie liniowo z x . Natomiast dla tlenków zawierających wanad na dwu stopniach utlenienia (tj. tlenków z serii Magneliego lub Wadsleya) brak jest prostej zależności. Przyczyną może być fakt, że w tych tlenkach zmienne są stosunki udziału obu form wanadu: V^{m+}/V^{n+} gdzie $m, n = 2, 3, 4, 5$.

4.4. Główne osiągnięcie naukowe – omówienie osiągniętych wyników

4.4.1. Wyjaśnienie zjawiska MIT w V_2O_5

Przedmiotem moich badań było zjawisko przejścia metal-izolator (MIT) w tlenku wanadu(V) (V_2O_5). Badania wykazały, że efekt ten występuje wyłącznie w cienkich warstwach materiału, podczas gdy w spiekach ceramicznych nie został zaobserwowany. Brak przejścia MIT w spieku ceramicznym wynika z faktu, iż w V_2O_5 nie występują elektrony d , których obecność jest kluczowa dla powstania zjawiska. Natomiast w warstwie przypowierzchniowej cienkich warstw V_2O_5 dochodzi do częściowej redukcji jonów V^{5+} do V^{4+} i/lub V^{3+} , co prowadzi do pojawienia się elektronów d oraz związanych z nimi oddziaływań zgodnych z mechanizmem opisywanym teorią Motta-Hubbarda [18,19]. Zjawisko to zostało potwierdzone badaniami spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego (*X-ray absorption spectroscopy* - **XAS**), a wyznaczona na podstawie pomiarów grubość warstwy przypowierzchniowej jest zgodna z wartościami współczynnika dyfuzji i przewodnictwa chemicznego (D_{chem}). Wyniki te jednoznacznie wskazują na kluczową rolę procesów redukcyjnych zachodzących w warstwie przypowierzchniowej w inicjowaniu przejścia MIT w V_2O_5 .



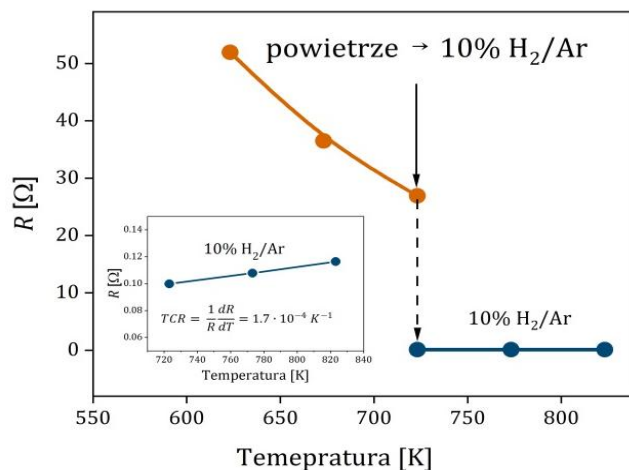
Rys.9. Idea przejścia MIT dla cienkiej warstwy V_2O_5 w porównaniu do spieku ceramicznego V_2O_5 .

W dostępnej literaturze można znaleźć sprzeczne opinie dotyczące zjawiska MIT w V_2O_5 . Wu i in. [22] badali przejście MIT w nanodrutach V_2O_5 domieszkowanych K, Cu, Na i W. Zaobserwowali liczne skoki oraz histerezę rezystancji w zakresie 300-400 K. Stwierdzili ponadto, że temperatura przejścia (T_{MIT}) zależy zarówno od składu chemicznego badanego materiału, jak i od wymiarów nanodrutów (długości i średnicy). Kang i in. [4] i Blum i in. [5] oszacowali wartość $T_{MIT} = (530 \pm 5)\text{ K}$ w V_2O_5 . Z kolei Pergament i in. [6, 7] zaobserwowali, że w czystym V_2O_5 przejście MIT nie występuje, lecz można je uzyskać poprzez redukcję do niższych tlenków takich jak V_6O_{13} czy V_2O_3 . W literaturze pojawiają się również opinie wskazujące na brak teoretycznych podstaw występowania tego zjawiska w przypadku V_2O_5 [8, 9, 21].

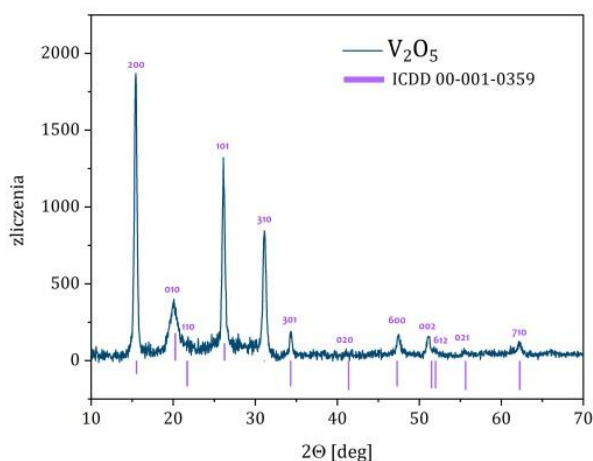
W niektórych pracach zjawisko MIT przypisywane jest próbkom V_2O_5 wygrzewanym w atmosferze redukcyjnej (np. H_2/Ar) [6, 7]. Jednak w takich warunkach dochodzi do redukcji

V_2O_5 do tlenków o niższym stopniu utlenienia, np. V_2O_3 , co może prowadzić do mylnej interpretacji wyników. Zjawisko to można określić jako „pseudo MIT w V_2O_5 ”, ponieważ w rzeczywistości obserwowane przejście związane jest z V_2O_3 , a nie V_2O_5 .

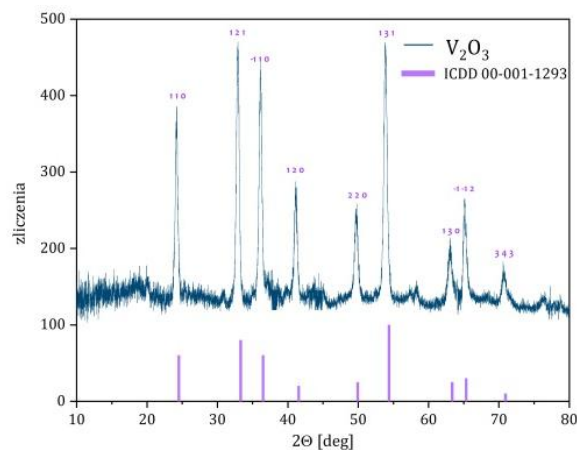
W przeprowadzonych przeze mnie eksperymentach także zaobserwowałam taką zależność, co pozwoliło mi na sformułowanie teorii „pseudo MIT” oraz opracowanie odpowiedniego modelu teoretycznego opisującego to zjawisko.



Rys. 10. Ilustracja „pseudo MIT-u” w spieku ceramicznym V_2O_5 .



Rys.11. Dyfraktogram w temperaturze pokojowej cienkiej warstwy V_2O_5 przed jej wygrzewaniem w atmosferze H_2/Ar .



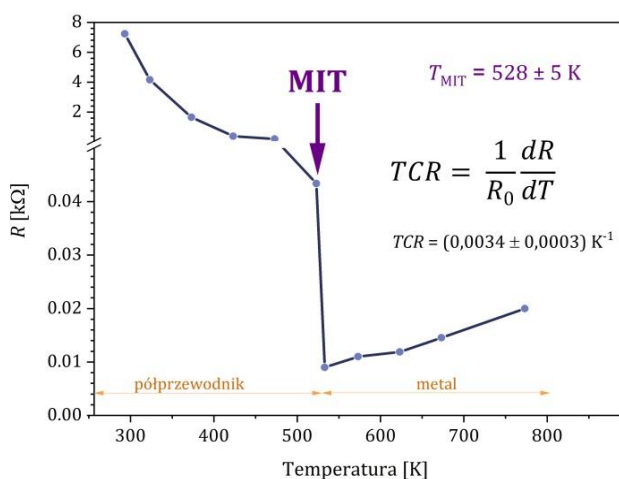
Rys.12. Dyfraktogram w temperaturze pokojowej cienkiej warstwy (tej samej, co na Rys.11) po jej wygrzewaniu w atmosferze H_2/Ar – nastąpiła całkowita redukcja do V_2O_3 .

Uzyskane przeze mnie wyniki pomiarów przeprowadzonych na spieku ceramicznym zamieszczone na Rys. 10, wraz z dołączonymi dyfraktogramami rentgenowskimi (XRD) (Rys. 11 i 12), wspierają tę interpretację, oraz pozwalają na jej jednoznaczne wyjaśnienie w kontekście obserwowanych faz.

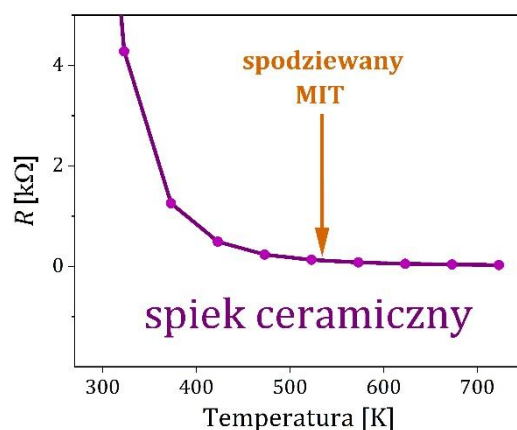
Przejścia fazowe związane ze zmianą przewodnictwa elektrycznego stanowią istotny obszar badań we współczesnej elektronice, ponieważ umożliwiają kontrolowane przełączanie rezystancji, co może znaleźć zastosowanie w pamięciach rezystancyjnych oraz elementach neuromorficznych. W przypadku tlenków wanadu szczególne zainteresowanie budzi przejście metal–izolator (MIT), które może zachodzić w sposób odwracalny pod wpływem

zmian temperatury. Jak wyżej opisałam, raportowane w literaturze zjawisko MIT rzekomo obserwowane w V_2O_5 często nie wynika z przejścia elektronowego w tym materiale, lecz z jego redukcji do niższych tlenków, takich jak V_2O_3 , charakteryzujących się przejściem MIT. Proces ten ma charakter chemiczny i w przeciwieństwie do klasycznego MIT jest częściowo nieodwracalny bez ponownego utlenienia materiału. Z tego względu zaobserwowane przejście można określić jako „pseudo-MIT w V_2O_5 ”, gdyż jego rzeczywistą przyczyną jest obecność faz o niższym stopniu utlenienia, a nie właściwości samego V_2O_5 . Prawidłowa interpretacja tego mechanizmu jest kluczowa dla oceny potencjału V_2O_5 i jego pochodnych w zastosowaniach elektronicznych.

W moich badaniach nad występowaniem przejścia MIT wykorzystałam cienkie warstwy V_2O_5 otrzymane metodą *RF* (patrz rozdział: 4.3.3) oraz spieki ceramiczne V_2O_5 . Spieki te otrzymałam poprzez sprasowanie komercyjnego proszku V_2O_5 w formę walcowatej pastylki, a następnie spiekanie w atmosferze powietrza w temperaturze 673 K przez 4 godziny. Pomiary rezystancji obu próbek przeprowadziłam metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, **EIS**). Zależność rezystancji od temperatury przedstawiają rysunki 13 i 14. Jak wynika z pomiarów, w spieku ceramicznym V_2O_5 nie obserwuje się efektu MIT, natomiast występuje on w cienkiej warstwie.



Rys.13. Zależność rezystancji, R cienkiej warstwy V_2O_5 od temperatury, T .



Rys. 14. Zależność rezystancji, R spieku ceramicznego V_2O_5 od temperatury, T .

Przeprowadzone badania pozwoliły mi na sformułowanie hipotezy, że zjawisko MIT w V_2O_5 jest związane z występowaniem odstępstwa od stechiometrii, które powoduje częściową redukcję jonów V^{5+} , a tym samym występowanie elektronów typu d . Weryfikację tej hipotezy uzyskałam poprzez pomiary XAS.

W oparciu o uzyskane wyniki zaproponowany model teoretyczny wskazuje, że rzeczywiste przejście MIT w V_2O_5 zachodzi jedynie w cienkich warstwach dzięki częściowej redukcji jonów V^{5+} i pojawieniu się elektronów d , natomiast w spiekach obserwowane zjawisko ma charakter „pseudo-MIT” związany z redukcją do niższych tlenków.

4.4.2. Sensory gazowe na bazie V_2O_5

Współcześnie sensory gazowe znajdują szerokie zastosowanie w licznych obszarach techniki i ochrony środowiska, m.in. do detekcji gazów i par toksycznych, niebezpiecznych, wybuchowych oraz o działaniu cieplarnianym. Istnieje wiele typów tego rodzaju urządzeń, spośród których szczególnie rozpowszechnione są sensory rezystancyjne. Ich dominująca pozycja wynika z szeregu korzystnych właściwości, takich jak niski koszt wytwarzania i eksploatacji, wysoka czułość i trwałość, krótki czas odpowiedzi, niewielkie wymiary oraz kompatybilność z układami elektronicznymi i mikroelektronicznymi.

W ostatnich latach wśród tlenków metali stosowanych do konstrukcji rezystancyjnych sensorów gazowych szczególne zainteresowanie wzbudza tlenek wanadu(V), V_2O_5 (tzw. pięciotlenek wanadu), ze względu na jego korzystne właściwości użytkowe.

Pięciotlenek wanadu wykazuje wyjątkowe własności powierzchniowe, które znalazły praktyczne zastosowanie m.in. w heterogenicznych katalizatorach. Właściwości te stały się dla mnie inspiracją do podjęcia badań nad konstrukcją rezystancyjnych sensorów gazowych, których mechanizm działania również ściśle zależy od cech powierzchniowych elementu gazoczułego. Nanostrukturalne formy V_2O_5 wykazują specyficzne właściwości powierzchniowe, wyraźnie odmienne od właściwości obserwowanych w materiałach objętościowych (bulk). Cechy te determinują ich wysoką przydatność jako materiałów aktywnych w sensorach gazowych. Właściwości użytkowe sensorów opartych na nanostrukturach zależą w szczególności od takich czynników, jak stopień krystaliczności, struktura defektów, wartość powierzchni właściwej oraz zastosowana metoda syntezy.

W Tabeli 2 przedstawiono syntetyczny przegląd charakterystyk sensorów gazowych opartych na V_2O_5 [23–49, H3, H4, K3, K7]. Badaniom poddano różnorodne nanokrystaliczne formy V_2O_5 , m.in. nanoigły, nanodruty, nanowstążki, nanorurki, nanopręty oraz nanokwiatki (*nanoneedles*, *nanowires*, *nanobelts*, *nanotubes*, *nanorods*, *flower-like*), a także cienkie warstwy nanostrukturalne. Wykorzystywano je do detekcji zarówno gazów utleniających, takich jak O_2 [37], O_3 [48] oraz NO_2 [39, 40, H4, K7], jak i gazów redukujących, w tym H_2 [38, H3, K3], CH_4 [43, H3, K3], toluenu [44], ksylenu [45], NH_3 [30–35], etanolu [23–29], amin organicznych [24, 42, 47], acetonu [46] oraz innych związków [36, 41], a nawet helu [49].

W kolumnie 2 Tabeli 2 zestawiono liczne techniki stosowane do wytwarzania nanomateriałów i cienkich warstw V_2O_5 , w tym m.in. metody fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), *spray pyrolysis*, procesy hydrotermalne (*hydrothermal*), rozpylanie RF (*RF reactive sputtering*), magnetronowe rozpylanie w trybie dc (*dc magnetron*), osadzanie laserowe impulsowe (*pulsed laser deposition*), osadzanie warstwa po warstwie (*atomic layer deposition*), a ponadto metody polikondensacji (*polycondensation*), strącania (*precipitation*), szybkiego chłodzenia ze stopu (*melt-quenching*), *sol-gel*, *electrospinning*, elektroforezy (*electrophoresis*), *solvothermal growth* oraz utleniania termicznego (*thermal oxidation*).

W kolumnie 6 Tabeli 2 przedstawione są wartości odpowiedzi sensora (S , sensor response), zdefiniowane jako $S = \frac{R_{air}-R_g}{R_{air}}$, gdzie R_{air} oraz R_g określają odpowiednio rezystancję sensora w powietrzu oraz w badanym gazie. W przypadku tlenkowych sensorów gazowych typu **n**, w obecności gazów redukujących – pełniących w procesie detekcji rolę reduktorów – wartość odpowiedzi sensora, S , przyjmuje wartości dodatnie. Natomiast w przypadku gazów utleniających, działających jako utleniacze, parametr S jest ujemny. Dla materiałów typu **p** zależność ta ulega odwróceniu.

W grupie sensorów przeznaczonych do detekcji gazów redukujących najwyższe wartości parametru S uzyskano dla sensorów etanolu o morfologii nanodrutów $S = 0,9$ [25] oraz pustych nanokulek ($S = 0,6$) [28], a także dla sensorów amoniaku opartych na kompozytach $V_2O_5/CuWO_4$ dekorowanych złotem i wykazujących morfologię nanokwiatów $S = 0,8$ [35].

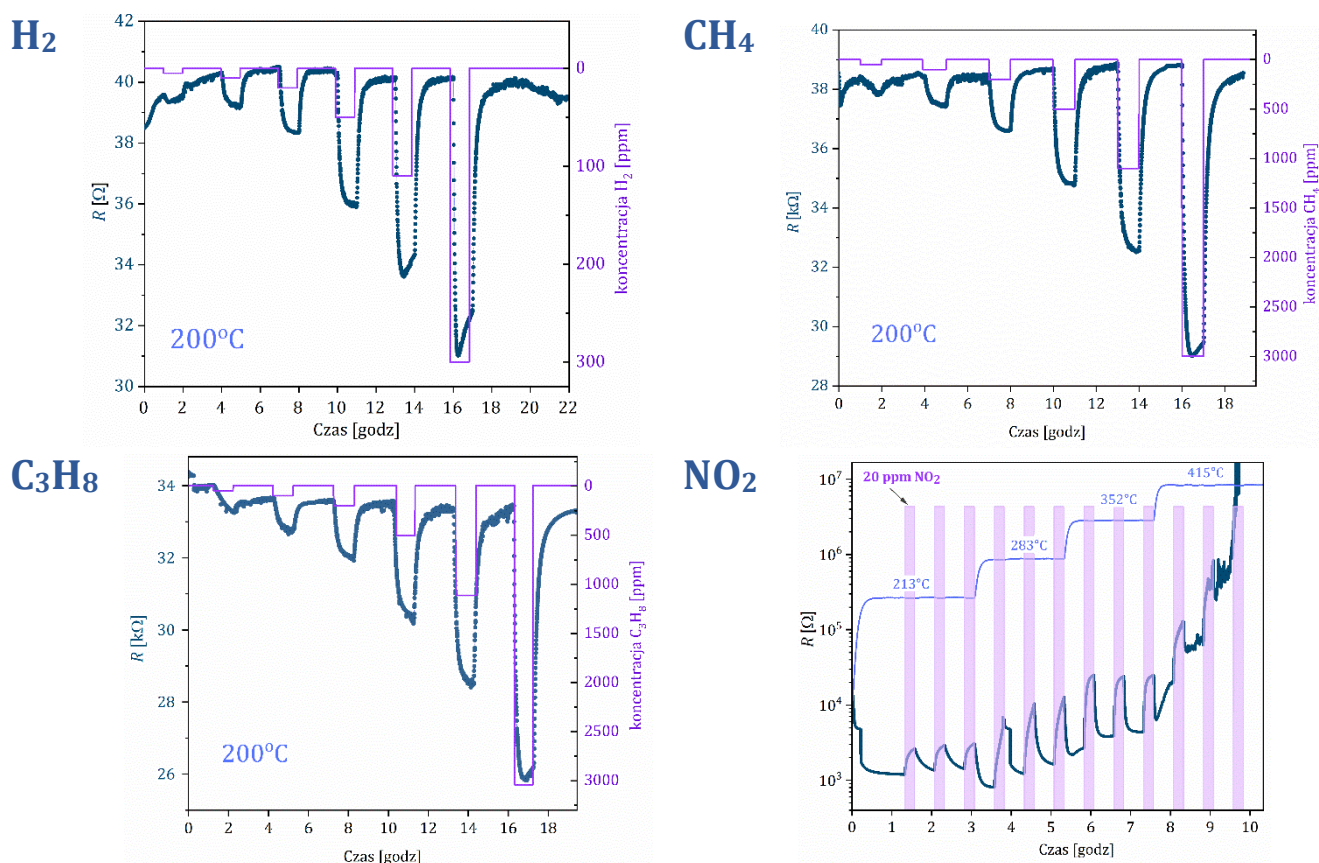
Wśród sensorów dedykowanych detekcji gazów utleniających najwyższe wartości $|S|$ zaobserwowano w przypadku sensorów NO_2 [H4, 40, K7] oraz sensora ozonu [48]. Ko i współpracownicy [40] dekorowali powierzchnię SnO_2 nano-wysepkami V_2O_5 . Powstawanie nanowysepek prowadziło do zwiększenia $|S|$, co przypisano formowaniu się warstw zubożonych (*depletion layers*) na granicy faz.

Tabela 2. Sensory gazowe na bazie V_2O_5

Materiał sensora, morfologia	Metoda otrzymywania	Gaz	Temp. pracy K]	Koncentracja gazu	Odpowiedź sensora	Ref.
1	2	3	4	5	6	7
V_2O_5 thin film	sol-gel	C_2H_5OH	RT	100-500 ppm	0,02-0,03	23
V_2O_5 thin film	spray pyrolysis	C_2H_5OH	573-773	500-3000 ppm	0,10-0,25	24
V_2O_5 nanowires	hydrothermal	C_2H_5OH	603	1000 ppm	0,9	25
V_2O_5 nanopetals	precipitation	C_2H_5OH	RT	100-500 ppm	0,02-0,03	26
V_2O_5 thin film	RF reactive sputtering	C_2H_5OH	553-573	200-1400 ppm	0,01	27
V_2O_5 hollow sphere	hydrothermal	C_2H_5OH	513	100 ppb-100 ppm	0,6	28
V_2O_5 nanorods	hydrothermal	C_2H_5OH	523	250-500 ppm	0,5	29
V_2O_5 nanorods	CVD	NH_3	673	5 ppm	0,02	30
V_2O_5 nanorods	solvothetmal	NH_3	RT	100-500 ppm	0,012-0,018	31
$V_2O_5-V_7O_{16}$ thin film	pulsed laser deposition	NH_3	623	40-640 ppb	0,4	32
V_2O_5 -polyvinyl	sol-gel	NH_3	533	100 ppb	0,06	33
V_2O_5 thick film	from nanopowder	NH_3	623	100%	-	34
V_2O_5 thin film	sol-gel	NH_3	RT	100-500 ppm	0,04-0,06	23
$Au/V_2O_5/CuWO_4$	Au nanoparticles	NH_3	423	212-158 ppb	0,8	35
V_2O_5 thin film	pulsed laser deposition	NO	448-563	10-200 ppm	(-0,01) - (-0,03)	36
$V_2O_5-TiO_2$ thin film	sol-gel	O_2	473-623	10 ppm -21 %	-	37
$V_2O_5-TiO_2$ thin film	RF reactive sputtering	H_2	473	10-300 ppm	0,074	H3
V_2O_5 thin film	RF reactive sputtering	H_2	420--523	10-300 ppm	0,14-0,23	H3
V_2O_5 thin film	hydrothermal	H_2	RT	20-50 ppm	0,0175	38
$rGO/Mn_3O_4/V_2O_5$	heating V films	NO_2	RT-523	0,25-3 ppm	(-0,02) - (-0,08)	39
V_2O_5 thin film	RF reactive sputtering	NO_2	410- 530	4-20 ppm	-2,2	H4
V_2O_5 thin film	RF reactive sputtering	NO_2	617	4-20 ppm	-13	H4
V_2O_5 on SnO_2	atomic layer deposition	NO_2	523	200 ppb	-2,7	40

V ₂ O ₅ nanowires	precipitation	(CH ₃) ₂ -CSH	624	5,6-196 ppm	-	41
V ₂ O ₅ nanofibres	ion exchange	butyloamina	RT	0,15-0,5 ppm	-0,04-0,10	42
V ₂ O ₅ nanoflowers	dc magnetron	CH ₄	373	50 ppm	0,011	43
V ₂ O ₅ thin film	RF reactive sputtering	CH ₄	420-523	100-3000 ppm	0,15-0,23	H3
V ₂ O ₅ thin film	RF reactive sputtering	C ₃ H ₈	420-523	100-3000 ppm	0,13-0,21	H3
ZnO-V ₂ O ₅ thin film	spray pyrolysis	toluen	RT	100-400 ppm	0,57	44
V ₂ O ₅ nanowires	hydrothermal	ksylen	573	100 ppm	0,55-0,67	45
V ₂ O ₅ -nanoneedles	PVD	aceton	RT	140 ppm	0,54-0,58	46
V ₂ O ₅ hollow spheres	hydrothermal	(CH ₃) ₃ N	473	5 ppm	0,90	24
V ₂ O ₅ nanoflowers	hydrothermal	1-butyloamina	413	100 ppm	-0,62	47
V ₂ O ₅ -TiO ₂ nanowires	hydrothermal	O ₃	573	0,09-1,25	-2,6	48
V ₂ O ₅ nanowires	electrophoresis	He	RT	powyżej 1 ppm	0,009	49

W moich dotychczasowych pracach badawczych wykorzystałam cienkie warstwy V₂O₅ jako elementy gazoczułe w sensorach wodoru, metanu, propanu oraz dwutlenku azotu. Przykładowe charakterystyki tych sensorów przedstawione są na Rys. 15.



Rys.15. Charakterystyki odpowiedzi rezystancji R cienkich warstw V₂O₅ przy detekcji: H₂, CH₄, C₃H₈ oraz NO₂.

Rentgenowska analiza fazowa (XRD) (Rys. 11 i 12) wykazała, że próbka wygrzewana w atmosferze powietrza zawierała wyłącznie fazę V₂O₅, natomiast w próbce zredukowanej w atmosferze zawierającej wodór stwierdzono obecność wyłącznie fazy V₂O₃. Wynik ten wskazuje na możliwość zwiększenia czułości sensora poprzez zastosowanie V₂O₅ jako składnika

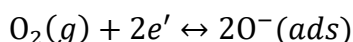
materiału gazoczułego, zarówno w postaci czystej, jak i w formie nanokompozytu, pracującego w temperaturze równej lub wyższej od $T_{MIT} = 528$ K. W atmosferze powietrza materiał ten zachowuje się jak półprzewodnik lub izolator o niskiej przewodności.

Po zastąpieniu powietrza mieszaniną zawierającą badany gaz redukcyjny dochodzi do przejścia MIT, co skutkuje wzrostem przewodnictwa powierzchniowego z dwóch powodów:

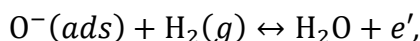
- zgodnie z mechanizmem Morrisona [50]
- na skutek przejścia MIT.

Ze względu na to, że temperatura przejścia MIT zależy od ciśnienia parcjalego gazu redukcyjnego, efekt ten – podobnie jak w mechanizmie Morrisona – zależy od stężenia gazu [51].

Sensory gazowe umożliwiają wykrywanie obecności i określanie stężenia różnych składników gazowych w powietrzu na podstawie zmian rezystancji materiału gazoczułego. Najczęściej stosowanymi materiałami tego typu są półprzewodnikowe tlenki metali, takie jak SnO_2 , ZnO , TiO_2 , a także tlenki wanadu – VO_2 i V_2O_5 . Wszystkie te związki wykazują przewodnictwo typu **n**. W atmosferze powietrza na ich powierzchni zachodzi chemisorpcja tlenu zgodnie z reakcją:



Chemisorpcja tlenu powoduje obniżenie koncentracji elektronów (e') w materiale gazoczułym, co skutkuje wzrostem jego rezystancji. Pojawienie się w atmosferze gazu redukcyjnego, np. H_2 , prowadzi do reakcji:



w wyniku której zwiększa się koncentracja elektronów, a tym samym rezystancja materiału maleje.

Pomimo dużego i wciąż rosnącego zapotrzebowania na sensory gazowe w takich dziedzinach, jak ochrona środowiska, bezpieczeństwo pracy, medycyna czy sterowanie procesami technologicznymi, liczba dostępnych komercyjnych rozwiązań jest ograniczona. Wynika to głównie z niedoskonałości obecnych rozwiązań, takich jak:

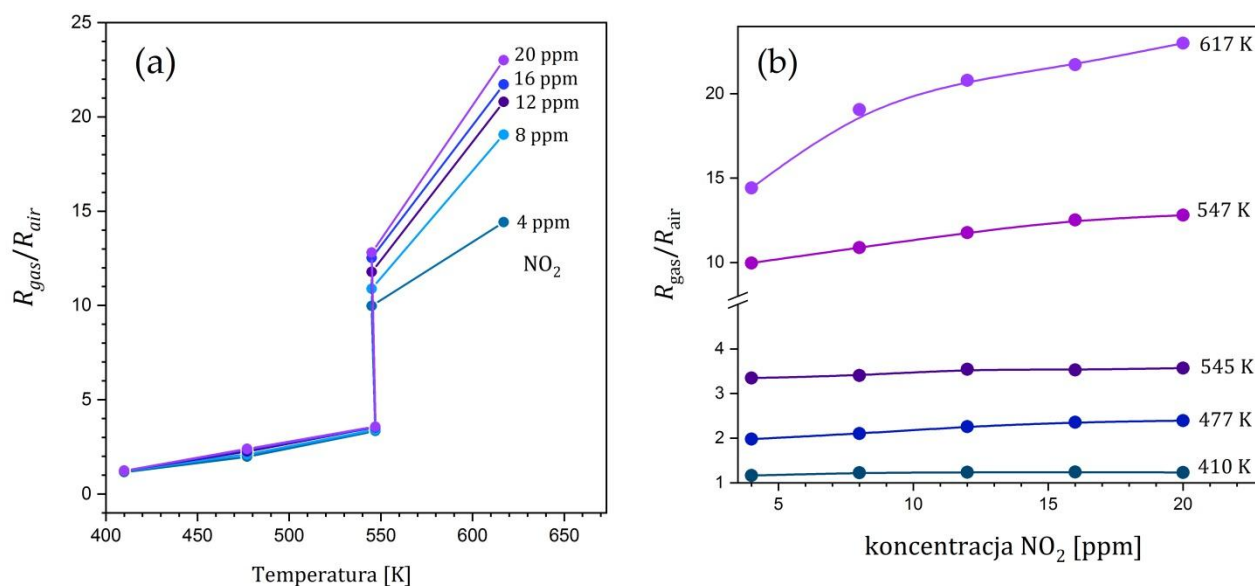
- niska czułość sensorów
- niedostateczna selektywność
- zbyt długi czas odpowiedzi i powrotu sygnału
- wysoka temperatura pracy sensorów

Zastosowanie cienkich warstw jako rezystancyjnych sensorów gazowych istotnie poprawia parametry czujników, ponieważ czułość sensora zależy od liczby aktywnych centrów po-

wierzchniowych. Materiały o nanometrycznej wielkości ziaren zapewniają ich wysoką koncentrację, co przekłada się na zwiększoną czułość. Dodatkową zaletą rezystancyjnych sensorów gazowych jest ich niska cena.

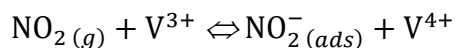
Obecnie około 28% stosowanych katalizatorów zawiera V_2O_5 jako główny składnik, co dodatkowo podkreśla jego znaczenie technologiczne. W pracach [H3, 52–55, K3] badałam cienkie warstwy V_2O_5 jako materiały gazoczułe w sensorach wodoru, metanu i propanu. Czujniki te wykazały wysoką czułość na małe ilości wodoru (5–300 ppm) oraz metanu i propanu (50–3000 ppm) w atmosferze powietrza. Z kolei charakterystyki cienkowarstwowych sensorów V_2O_5 do monitoringu NO_2 przedstawiono w pracach [H4,56,K7].

Badane sensory wykazywały wysoką czułość na obecność NO_2 w zakresie 4–20 ppm, w przedziale temperatur od 410 K do 617 K. Szczególnie silny wzrost czułości obserwowano powyżej 545 K, tj. powyżej temperatury przejścia MIT. Zależność odpowiedzi sensora od stężenia NO_2 oraz temperatury przedstawiona jest na Rys.16.



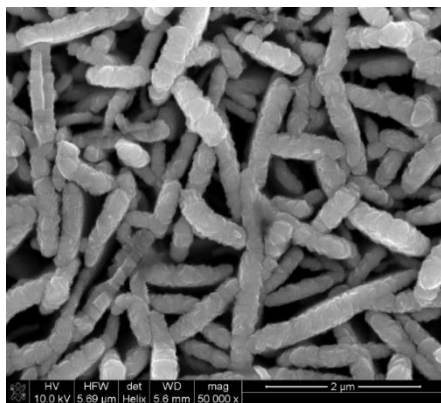
Rys. 16. a) Charakterystyka sensora NO_2 w funkcji temperatury,
b) Charakterystyka sensora NO_2 w funkcji koncentracji NO_2 .

Badania własne cienkich warstw V_2O_5 sensora NO_2 [H4, K7] (Rys. 16) wykazały gwałtowny wzrost $|S|$ od $|S|=2,2$ dla temperatury pracy sensora (*operation temperature*) $T_{op} < T_{MIT}$ do wartości $|S|=13$ dla $T_{op} > T_{MIT}$. Fakt ten można wyjaśnić procesem utleniania jonów V^{4+} do V^{5+} w wyniku adsorpcji NO_2 reakcji:



Zgodnie z opisanym w rozdziale 4.4.1 mechanizmem przejścia MIT w V_2O_5 spadek koncentracji jonów wanadu o niższym stopniu utlenienia niż macierzyste jony V^{5+} (t.j. jonów, które powodują MIT) prowadzi do odwrócenia procesu przejścia izolator – metal, tym samym: $R_{air} \ll R_g$.

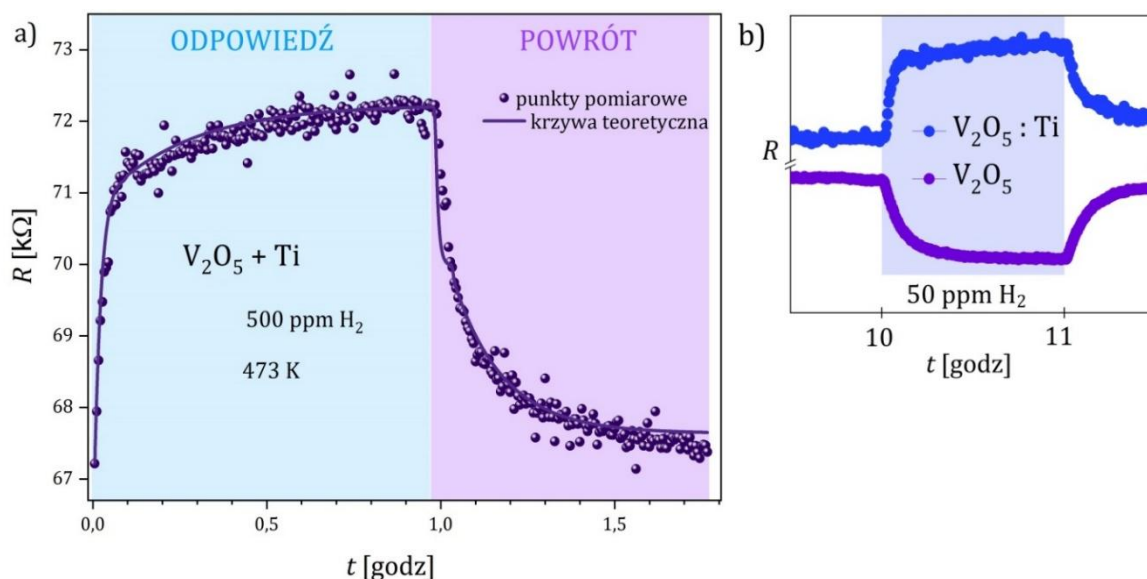
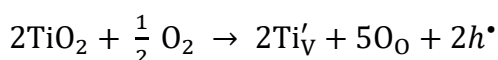
Cienkie warstwy $V_2O_5:Ti$ jako sensory wodoru



Rys. 17. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM) cienkiej warstwy V_2O_5 domieszkowanej Ti

W celu zbadania wpływu domieszkowania V_2O_5 na charakterystykę sensorową otrzymałam serię cienkich warstw V_2O_5 domieszkowanych tytanem.

Rys. 18a ilustruje taką charakterystykę w temp. 473 K w obecności wodoru. Zaobserwowany wzrost rezystancji w atmosferze wodoru wskazuje, że badana warstwa ma charakter typu p. Wynik ten potwierdza hipotezę o substytucyjnym wbudowywaniu się jonów tytanu w podsić jonów wanadu, prowadzącym do powstawania akceptorowych centrów Ti'_V zgodnie z następującą reakcją domieszkowania V_2O_5 :



Rys. 18. $V_2O_5:Ti$ jako sensor H_2 [70]

- Charakterystyka sensora w 473 K, 50 ppm H_2 . Punkty oznaczają wyniki doświadczenia, linie teoretyczne wynikają z przyjęcia mechanizmu chemisorpcji Langmuira.
- Porównanie zmian rezystancji warstw V_2O_5 oraz $V_2O_5:Ti$.

Badania strukturalne dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz EDX [H4, H5, K7, K8] potwierdzają tę hipotezę.

Przeprowadzone przeze mnie badania cienkowarstwowych materiałów na bazie V_2O_5 , stosowanych jako sensory wodoru, metanu, propanu oraz dwutlenku azotu, pozwalają sformułować następujące wnioski:

- Cienkie, nanokrystaliczne warstwy V_2O_5 stanowią obiecujący materiał do konstrukcji rezystancyjnych sensorów gazów zarówno redukujących, jak i utleniających.
- Zastosowana metoda nanoszenia cienkich warstw V_2O_5 z wykorzystaniem techniki *RF* umożliwia wytwarzanie sensorów o pożądanych właściwościach.
- Otrzymane sensory charakteryzują się korzystnymi parametrami użytkowymi, w szczególności: czułością, selektywnością oraz stabilnością, określanymi w literaturze jako parametry 3S (*sensitivity, selectivity, stability*).
- W przypadku gazów redukujących zależność odpowiedzi sensora S od stężenia gazu c ma charakter liniowy. Właściwość ta istotnie upraszcza procedurę kalibracji sensora, ponieważ w celu wyznaczenia funkcji $S = f(c)$ wystarczające jest wykonanie jedynie dwóch pomiarów, podczas gdy zwykle konieczne jest przeprowadzenie serii pomiarów dla różnych wartości c .
- Zaobserwowane przejście typu przewodnictwa z **n** do **p** w materiałach $V_2O_5:Ti$ otwiera perspektywy w zakresie opracowania wysokiej jakości sensorów gazów utleniających, o korzystnych parametrach 3S.
- Dla sensora NO_2 w zakresie temperatur $T > 528\text{ K} = T_{MIT}$ wyznaczono wartość $|S| \approx 13$, która jest wartością wysoką w porównaniu z danymi dostępnymi w literaturze. Korzystając z zaproponowanego mechanizmu przejścia MIT, uzyskano wyjaśnienie obserwowanego efektu.

4.4.3. Właściwości otrzymanych warstw tlenków wanadu

Własności optyczne

W rozdziale V monografii [M1] oraz w publikacji [H6] znajduje się przegląd literaturowy właściwości optycznych tlenków wanadu III-V oraz wyniki pomiarów spektrofotometrycznych cienkich warstw V_2O_5 .

Do badań wykorzystałam serie cienkich warstw V_2O_5 otrzymanych metodą *RF*. Proces nanoszenia prowadziłam w przepływie mieszaniny gazów O_2/Ar , przy czym zawartość tlenu zmieniała się w zakresie od 4,5 do 14%. Grubość uzyskanych warstw wynosiła 420 ± 35 nm. Pomiary optyczne wykonałam przy użyciu spektrofotometru Lambda 19 *Perkin-Elmer* – podwójna wiązka ze sferą całkującą. Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników odbicia R (*reflectance*) oraz transmisji T (*transmittance*) określiłam współczynnik absorpcji światła α . Szerokość przerwy wzbronionej E_g (*band gap*) wyznaczyłam z równania Tauc'a:

$$(\hbar\omega\alpha) = A (\hbar\omega - E_g)^n$$

gdzie: A – stała, ω – częstość promieniowania, $\hbar$ – stała Plancka.

Parametr n przyjmuje wartości $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, 2 oraz 3 dla poszczególnych przejść optycznych. Najlepszą zgodność wyników doświadczalnych otrzymano dla $n = \frac{1}{2}$, co odpowiada przejściom prostym dozwolonym DA (*direct allowed transition*).

Uzyskana wartość przerwy energetycznej $E_g = (2,81 \pm 0,07)$ eV dla tego przypadku wykazuje dobrą zgodność z wynikami innych autorów, uzyskanymi innymi metodami [M1].

Własności elektryczne i dielektryczne (EIS)

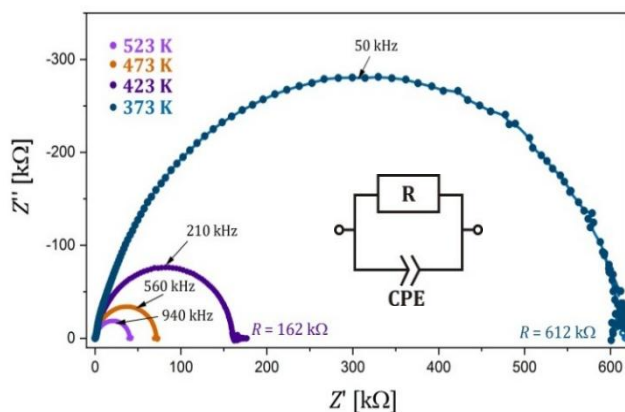
Spektroskopia impedancyjna (Electrical Impedance Spectroscopy)

Spośród stosowanych technik określania właściwości elektrycznych najpowszechniejszą jest stałoprądowy pomiar przewodnictwa elektrycznego. W badaniach właściwości ciał stałych spektroskopia impedancyjna umożliwia nie tylko określenie przewodnictwa objętościowego (bulk), lecz także udziału procesów zachodzących na powierzchni, na granicach międzywarstwowych i międzyziarnowych, a także wpływu kontaktów elektrod oraz – w przypadku cienkich warstw – nawet podłoża. Technika ta była stosowana m.in. w badaniach cienkowarstwowych tlenków [57].

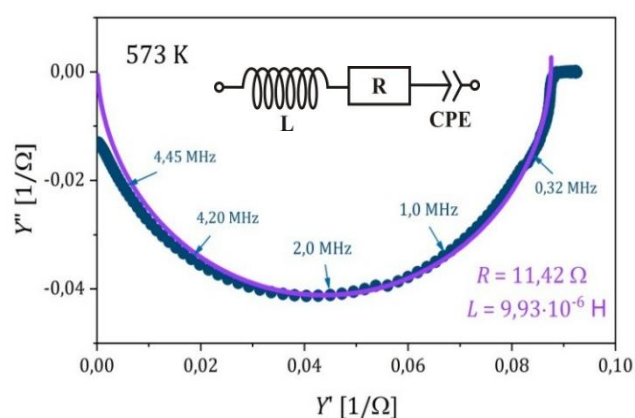
Pomiary cienkiej warstwy V_2O_5 metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) [H5, H7, 58, K4, K8] wykonałam w funkcji częstotliwości, temperatury oraz ciśnienia parcjalego tlenu.

Analizę uzyskanych widm impedancyjnych przeprowadziłam metodą doboru układu zastępczego. Rysunki 17 i 18 ilustrują przykładowo wyniki doświadczalne dla cienkich warstw V_2O_5 oraz dla zaproponowanych układów zastępczych. Uzyskane wyniki pozwoliły zaproponować układ zastępczy oraz określić wartości parametrów elektrycznych takich jak przewodnictwo elektryczne σ oraz dielektrycznych (pojemność C oraz stała dielektryczna ϵ) materiału warstwy, granic ziarnowych oraz kontaktów elektrycznych.

Rysunki 19 i 20 ilustrują przykładowe wykresy Nyquista cienkiej warstwy V_2O_5 . Punkty przedstawiają wyniki eksperymentalne, linie – zależności dla obwodów zastępczych.



Rys. 19. Wykres Nyquista na impedancyjnej płaszczyźnie zespolonej (Z'' vs. Z') w kilku temperaturach poniżej 528 K. [H3, H5, K3, K8]



Rys. 20. Wykres Nyquista na admitacyjnej płaszczyźnie zespolonej (Y'' vs. Y') w temp. 573 K [H5, M1, K8]

W zakresie temperatur poniżej 528 K wyniki doświadczalne są zgodne z układem zastępczym złożonym z elementów R-CPE połączonych równolegle (Rys.19). Taki układ zastępczy odpowiada materiałom półprzewodnikowym. Natomiast powyżej 528 K układem zastępczym jest: L-R-CPE połączonych szeregowo (Rys.20), typowym dla materiałów o przewodnictwie metalicznym, gdzie L – induktor, R – rezystor, CPE – element pojemnościowy o stałej fazie (*Constant Phase Element*). Element CPE powszechnie występuje w rzeczywistych układach elektrochemicznych, szczególnie w materiałach polikrystalicznych. Jego pojawienie się jest związane z mikrostrukturą materiału, w tym z obecnością granic ziaren, oraz z nieidealnymi warunkami na powierzchni elektrod. Obecność CPE może zostać zidentyfikowana na wykresach Nyquista zarówno w płaszczyźnie impedancyjnej, jak i admitancyjnej. Charakterystyczną cechą jest przesunięcie środków obserwowanych łuków (półkoli) poza poziomą oś układu kartezjańskiego (Z'' lub Y''). Składowa impedancji elementu CPE wyraża się wzorem:

$$Z_{CPE} = A \cdot (j\omega)^{-1/n}$$

Gdzie A i n są stałe, j – jednostka urojona, ω częstotliwość kątowna ($\omega = 2\pi f$, gdzie f – częstotliwość).

W przypadkach szczególnych gdy:

- $n = 1$ – CPE identyfikuje się z elementem debye'owskim (kondensatorem)
- $n = 0,5$ – jest tzw. elementem Warburga, który charakteryzuje procesy dyfuzyjne
- $n = 0$ – CPE staje się rezystorem

Obwód zastępczy dopasowany dla temperatur powyżej 573 K jest typowy dla materiałów o właściwościach metalicznych. Uzyskane wyniki potwierdzają występowanie zjawiska MIT w temperaturze 528 K w badanym materiale.

Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury ($\sigma = f(T) \mid p_{O_2}$)

Korzystając z zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla stałej wartości ciśnienia parcjalego tlenu ($\sigma = f(T) \mid p_{O_2}$) wyznaczyłam wartość energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego, $E_{act} = (0,243 \pm 0,023)$ eV. Wartość jest znacznie niższa od $E_g/2 = 1,405$ eV (E_g – przerwa energetyczna), co oznacza, że w półprzewodnikowym stanie przewodnictwo elektryczne cienkiej warstwy jest zdeterminowane przez zdefektowanie punktowe wynikające z odstępstwa od stechiometrii (*extrinsic conductivity*).

Zależność przewodnictwa elektrycznego od ciśnienia tlenu ($\sigma = f(p_{O_2}) \mid T$)

Strukturę defektów punktowych w tlenkach metali wykazujących niestechiometrię w podsięci tlenowej wyznacza się z zależności przewodnictwa elektrycznego od ciśnienia parcjalego tlenu, w stałej temperaturze ($\sigma = f(p_{O_2}) \mid T$).

Zależność tę zwykle określa się równaniem:

$$\sigma = C(T) \cdot (p_{O_2})^{1/n} \quad (1)$$

gdzie: $C(T)$ jest stałą, zależną od temperatury T , zaś n – parametrem.

W V_2O_5 występujące defekty punktowe wynikają z samorzutnego występowania odstępstwa od stechiometrii w kierunku niedomiaru tlenu: V_2O_{5-x} [59].

Tworzenie się tych defektów punktowych opisują następujące reakcje chemiczne:



lub/i:



W zapisie powyższych równań defektowych (quasi-chemicznych) stosowałam notację Krögera-Vinka (K-V) [60], gdzie V oznacza wakancję.

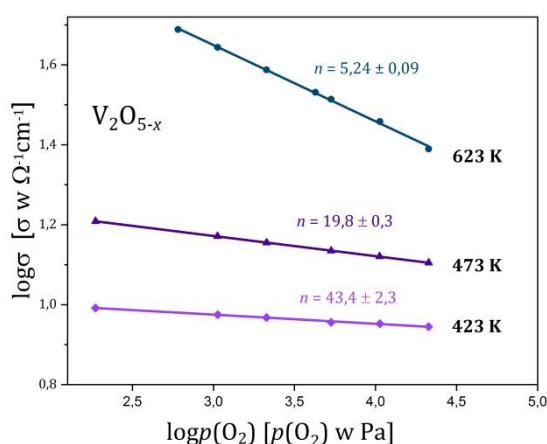
Powyższe reakcje (2) i (3) zachodzą w stanie równowagi chemicznej w zakresie temperatur wyższej od tzw. temperatury Tammanna, T_{Tamm} , gdzie T_{Tamm} wynosi około [61]:

$$T_{Tamm} = \left(od \frac{1}{2} \text{ do } \frac{2}{3} \right) \cdot T_{top} [K] \quad (4)$$

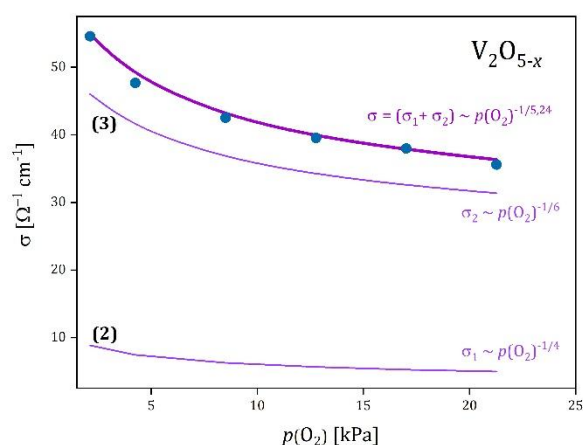
Temperatura topnienia T_{top} V_2O_5 wynosi 954 K, zatem $T_{Tamm} \approx (500 \pm 60)$ K.

Podana wartość temperatury topnienia V_2O_5 wskazuje na wyjątkowe właściwości tego tlenku. Z reguły inne tlenki metali mają temperatury topnienia znacznie wyższe. Dla przykładu tlenki V_2O_3 oraz VO_2 mają odpowiednio temperatury topnienia 2230 K oraz 2513 K. Niska wartość T_{top} oraz wynikająca z tego niska wartość T_{Tamm} wskazują na wyjątkową reaktywność V_2O_5 .

Wartość parametru n w równaniu (1) można przewidzieć teoretycznie, gdy w badanym tlenku występuje tylko jeden, dominujący rodzaj defektu punktowego. W temperaturze powyżej T_{Tamm} , gdy takimi defektami są pojedynczo zjonizowane wakancje tlenowe (równ. 2) to parametr $n = 4$, a gdy dominują wakancje tlenowe podwójnie zjonizowane (równ. 3), wówczas $n = 6$. Natomiast poniżej temperatury Tammanna parametr n przyjmuje znacznie wyższe wartości.



Rys. 21. Przewodnictwo elektryczne σ w funkcji $p(O_2)$, 423–623 K [K6]



Rys. 22. Przewodnictwo elektryczne (σ) w funkcji ciśnienia cząstkowego tlenu ($p(O_2)$) w temperaturze 623 K (cienka warstwa V_2O_5). [M1]

Rys. 21 i Rys. 22 ilustrują zależności przewodnictwa elektrycznego od ciśnienia tlenu w temperaturach pomiędzy 423 K a 623 K (Rys. 21) oraz 623 K (Rys. 22). Eksperymentalne wartości parametru n temperaturach poniżej T_{Tamm} są wysokie (powyżej 10), natomiast powyżej T_{Tamm} są w przedziale: $4 < n < 6$ ($n = 5,24$ w 623 K; $5,80$ w 673 K). Fakt ten można wyjaśnić przyjmując równoczesne współistnienie wakancji tlenowych pojedynczo i podwójnie zjonizowanych. Rysunek 20 potwierdza ten fakt. Elektrony (e^-) powstające w wyniku reakcji (2) i (3) są zlokalizowane na jonach V^{5+} , co prowadzi do tworzenia jonów wanadu o niższym stopniu utlenienia (np. V^{4+}). Uczestniczą one w przewodnictwie elektronowym zachodzącym zgodnie z mechanizmem hoppingowym tj. poprzez przeskoki pomiędzy sąsiednimi jonami: $V^{4+} - V^{5+} \Rightarrow V^{5+} - V^{4+}$. Ponadto, obecność jonów wanadu o niższej wartościowości odgrywa kluczową rolę w inicjowaniu zjawiska przejścia metal-izolator MIT w cienkich warstwach według mechanizmu Motta-Hubbarda.

Określiłam rodzaje oraz koncentracje dominujących defektów punktowych jonowych. Są nimi wakancje tlenowe pojedynczo: $V_O^\bullet$ oraz podwójnie zjonizowane: $V_O^{\bullet\bullet}$.

Na Rys. 20 przedstawiono przykładową doświadczalną zależność przewodnictwa elektrycznego w temperaturze 623 K – punkty pomiarowe, oraz zależności teoretyczne – składowe przewodnictwa wynikające z równań (2) i (3). Jak widać, krzywa teoretyczna, określająca sumę obu składowych, dobrze zgadza się z wynikami doświadczalnymi. Wyznaczony w ten sposób procentowy udział koncentracji obu rodzajów wakancji w temperaturze 623 K wynosi: $[V_O^{\bullet\bullet}] = 58,8\%$ oraz $[V_O^\bullet] = 41,2\%$.

Zależność przewodnictwa od czasu ($\sigma = f(t) | T, p_{O_2}$)

Tworzenie się defektów punktowych, opisanych powyżej, zależy głównie od czynników: termodynamicznych i kinetycznych. Czynniki termodynamiczne określa prawdopodobieństwo osiągnięcia najbardziej prawdopodobnego stanu, jaki dany materiał może osiągnąć w określonych warunkach temperatury i ciśnienia parcjalego tlenu. Natomiast czynnik kinetyczny decyduje o czasie, w jakim ten stan zostanie osiągnięty. Jeżeli cały proces przebiega wieloetapowo, czas osiągnięcia równowagi kontrolowany jest przez najwolniejszy proces elementarny. W przypadku procesów zachodzących w ciele stałym najwolniejszym procesem elementarnym jest zwykle dyfuzja chemiczna.

Współczynnik dyfuzji chemicznej D_{chem} wyznaczyłam z rozwiązania równania wynikającego z drugiego prawa Ficka [62, 63]. Korzystając z zależności zmiany przewodnictwa elektrycznego $\sigma = f(t)$ (wywołanej skokową zmianą ciśnienia parcjalego tlenu $p(O_2)$: $\sigma = f(t) | p(O_2), T$) od czasu t otrzymałam:

$$D_{chem} = (5,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-11} \cdot \exp \left[- \frac{(0,224 \pm 0,014) \text{ eV}}{kT} \right] [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$$

Korzystając z zależności [61]:

$$\delta = \sqrt{D_{chem} t}$$

gdzie: δ oznacza głębokość penetracji w procesie dyfuzji, t – czas.

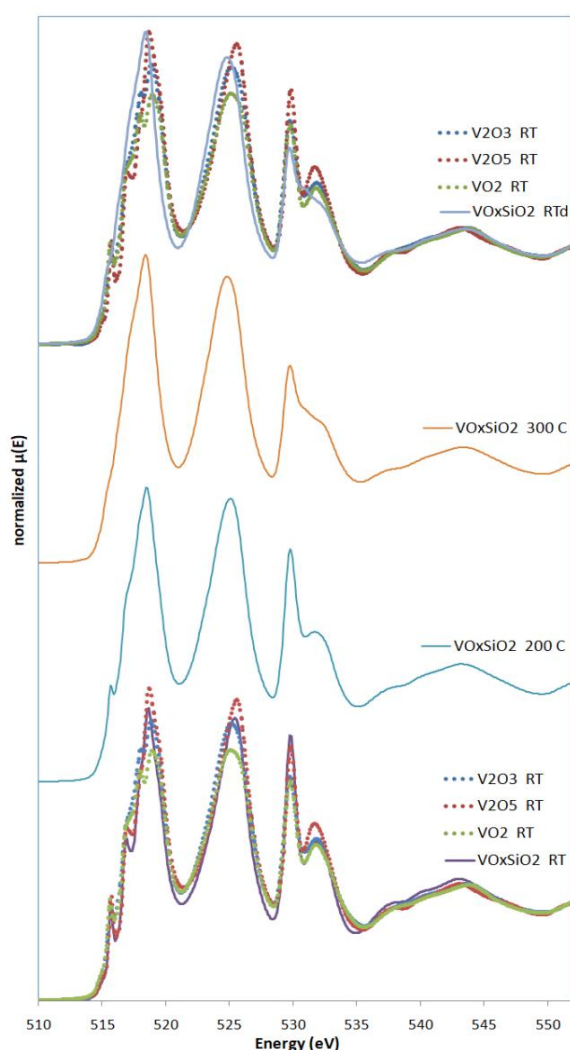
oszacowałam czas potrzebny, by proces dyfuzji objął całkowitą objętość próbki. W przypadku cienkiej warstwy czas ten w temperaturze 423 K wynosi 50 min. Natomiast dla mierzonego

spieku ceramicznego o grubości 5 mm wynosi on 125 0000 minut tj. 868 dni. Te wyniki wyjaśniają obserwowany fakt braku zjawiska MIT w spieku ceramicznym (patrz Rys.14).

Badania XAS tlenków wanadu

Badania z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (**XAS**, *X-ray absorption spectroscopy*) stanowią obecnie istotne źródło wiedzy o subtelnej strukturze elektronowej ciał stałych.

Właściwości elektronowe cienkich warstw V_2O_5 oraz ich zależność od temperatury zostały opisane w publikacjach [H6, 58]. Cienkie warstwy VO_x badałam metodą XANES w zakresie energii krawędzi K tlenu oraz $L_{2,3}$ wanadu na linii pomiarowej PEEM/XAS w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego Solaris w Krakowie (*Solaris National Synchrotron Radiation Centre, Cracow*).



Rys.23. Widma XANES przy krawędziach O:K i V: $L_{2,3}$ cienkiej warstwy VO_x na podłożu SiO_2 w wybranych temperaturach wraz z widmami referencyjnymi tlenków zarejestrowanych w temperaturze pokojowej.

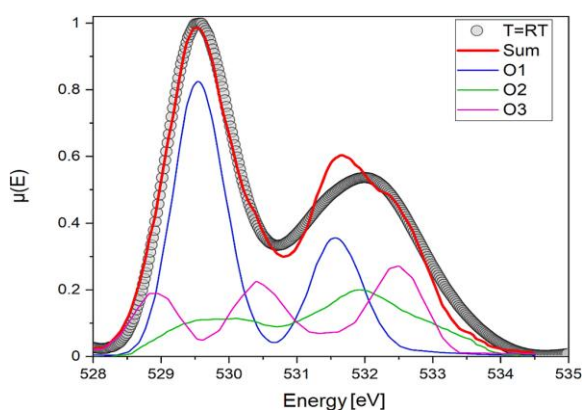
Do detekcji zastosowano tryb całkowitego prądu elektronowego (TEY, *total electron yield detection mode*). Metoda TEY jest techniką detekcji w spektroskopii synchrotronowej, polegającą na pomiarze całkowitej liczby elektronów emitowanych z próbki po absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Charakteryzuje się silną czułością powierzchniową, ponieważ rejestrowane są głównie elektrony pochodzące z warstwy o grubości kilku-kilkunastu nanometrów. Umożliwia analizę składu chemicznego i stanu elektronowego pierwiastków. Jako wzorce wykorzystywałam komercyjne proszki V_2O_5 , VO_2 i V_2O_3 .

Na Rys. 23. przedstawione są wybrane widma cienkich warstw VO_x wraz z widmami referencyjnymi tlenków wanadu, zarejestrowanymi w temperaturze pokojowej. Linia $L_{2,3}$ wanadu (piki przy 525 eV i 518 eV) w widmie cienkiej warstwy VO_x w temperaturze pokojowej wykazuje największe podobieństwo do proszku V_2O_5 , natomiast przy 573 K widmo najbardziej przypomina widmo proszkowego V_2O_3 . Schłodzenie próbki do temperatury pokojowej i jej ponowna ekspozycja na powietrze nie powodowały zauważalnych zmian [H8, K9, K10].

Analogiczne zachowanie zaobserwowano w widmach w rejonie krawędzi K tlenu (530–545 eV, rys. 23), co wskazuje na proces redukcji i towarzyszącą mu zmianę stechiometrii tlenku – od wartości odpowiadającej V_2O_5 w kierunku V_2O_3 . Taka ewolucja wyjaśnia występowanie mechanizmu MIT zachodzącego przy powierzchni cienkiej warstwy. Ponadto obserwowana modyfikacja stanu elektronowego powierzchni ma wpływ na właściwości katalityczne i sensorowe badanego tlenku.

Należy dodać, że znaczną trudność stanowiło oddzielenie krawędzi tlenu od krawędzi wanadu z powodu ich częściowego nakładania się.

Uzyskane widma zostały porównane z przebiegami uzyskanym z teoretycznego modelu podanego w pracy Maganas i współpracownicy [64]. Rys. 24 pokazuje przykładowo widmo w temperaturze pokojowej oraz jego aproksymaty składowe, uzyskane z teoretycznych zależności z pracy [64].



Rys. 24. Widmo XAS cienkiej warstwy V_2O_5 w temp. pokojowej (RT). Cienkie linie ilustrują widma odmian jonów tlenu skoordynowanych z jonami V^{5+} , V^{4+} oraz V^{3+} .

Przeprowadzałam także badania absorpcji promieniowania X przez cienkowarstwowy V_2O_5 metodą fluorescencji rentgenowskiej. Metoda fluorescencji pozwala na uzyskanie informacji z głębszych miejsc na próbce niż metoda TEY. Pomiary zostały przeprowadzone w temperaturach od pokojowej do 673 K. Wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano stopniową zmianę kształtu krawędzi absorpcji z charakterystycznej dla V_2O_5 do właściwej dla V_2O_3 . Taka zmiana potwierdza zjawisko redukcji jonów wanadu V^{5+} , zachodzące w głębszych obszarach warstwy. Po wystudzeniu próbki (w komorze pomiarowej) nie nastąpił powrót do fazy V_2O_5 . Porównując pomiary wykonane metodą TEY, jak i fluorescencji rentgenowskiej, można stwierdzić, że wyżej wymienione zmiany następowały silniej i wcześniej (dla niższych temperatur) w modzie TEY (czyli na samej powierzchni próbki). Nie zaobserwowano gwałtownej zmiany krawędzi widma absorpcyjnego w spodziewanej temperaturze MIT (523 K). Wyniki tych badań wskazują na występowanie jonów wanadu o niższej walencyjności niż V^{5+} takich jak V^{4+} lub/i V^{3+} w głębszych obszarach cienkiej warstwy.

Podsumowanie:

Cykl publikacji obejmuje kompleksowe badania struktury, właściwości fizykochemicznych i transportowych tlenków wanadu (V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5), ze szczególnym uwzględnieniem cienkich warstw V_2O_5 otrzymanych metodą rozpylania *RF*. W ramach osiągnięcia habilitacyjnego opracowałam procedury umożliwiające kontrolę morfologii, fazy i składu chemicznego cienkich warstw V_2O_5 oraz precyzyjne sterowanie ich właściwościami transportowymi. Określiłam zależności między strukturą defektów, w tym charakterem i koncentracją wakancji tlenowych, a przewodnictwem elektronowym oraz zbadałam ich wpływ na przejścia metal–izolator (MIT). Przeprowadziłam pomiary impedancyjne, wyznaczając parametry przejść MIT oraz warunki występowania fazy metalicznej. Wyznaczyłam współczynniki dyfuzji chemicznej tlenu w V_2O_5 w szerokim zakresie temperatur i ciśnień, opisując mechanizmy interakcji gaz–ciało stałe. Dodatkowo opracowałam model teoretyczny opisujący odstępstwa od stechiometrii i wynikającą z nich strukturę defektów punktowych. Osiągnięcie obejmuje monografię M1 oraz cykl ośmiu publikacji H1–H8 (w tym trzy prace autorskie).

4.5. Inne osiągnięcie naukowe

Poza tematyką związaną z tlenkami wanadu zajmowałam się także badaniami innych tlenków metali, we współpracy z naukowcami z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Moje dodatkowe osiągnięcie ma tytuł:

Funkcjonalne tlenki metali w elektronice i elektroceramice: defekty, transport jonowy, stabilność mikrostrukturalna i warstwy fotokatalityczne

Osiągnięcie stanowi cykl monografii (fragmenty książek) i publikacji:

Monografie naukowe

Mi1.	K. Schneider , M. Rekas, <i>Defect chemistry in binary and ternary metal oxides</i> , in: Switching effects in oxides, W: Switching effects: in transition metal oxides/ ed. by Krystian Roleder, Krzysztof S. Szot, Franciszek Krok. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2021, 51-91
Mi2.	K. Schneider , M. Rekas, <i>High temperature creep of metal oxides</i> in: Creep, T. Tanski, Ed., INTECH 2018, chapter 4, 49-69, ISBN: 978-953-51-3725-2 Print ISBN: 978-953-51-3724-5

Publikacje w czasopismach naukowych

		IF	punktacja MNIŚW
Hi1.	S. Komornicki, M. Rekas, K. Schneider , J. Wyrwa, <i>Self-cleaning layers of TiO_2 on the brick surfaces - Samoczyszczące warstwy TiO_2 na powierzchniach cegieł</i> , Materiały Ceramiczne - Ceramic Materials / Polskie Towarzystwo Ceramiczne 65(2) (2013) 130–134	–	5 (20*)
Hi2.	E. Drożdż, J. Wyrwa, K. Schneider , M. Rekas, <i>Electrical properties of silica-doped 3 mol% yttria-stabilized zirconia</i> , Journal of Materials Science 52 (2017) 674-685 (IF w 2017: 2.993)	2,993 (3,9*)	30 (100*)

* – według obecnej punktacji (rok 2025)

Powyższe prace koncentrują się na funkcjonalnych tlenkach metali – zarówno binarnych, jak i ternarnych – oraz ich zastosowaniach w nowoczesnej elektronice i elektroceramice. Szczególny nacisk położyłam na rolę defektów punktowych, odstępstwa od stechiometrii oraz procesów transportu jonowego w kształtowaniu właściwości elektrycznych i mechanicznych tych materiałów.

Wykazaliśmy, że zmiany stechiometrii w szeregu tlenków metali przejściowych, takich jak NiO, CoO, FeO, a także w TiO₂ i BaTiO₃, prowadzą do powstawania różnorodnych konfiguracji defektów – od izolowanych anomalii strukturalnych po kompleksy i klastery defektowe. Zjawiska te determinują przewodnictwo elektryczne (typu **p** lub **n**) oraz funkcjonalność materiałów, istotną m.in. dla konstrukcji termistorów, warystorów, sensorów i ceramiki dielektrycznej [Mi1]. Zaproponowane modele strukturalne obejmują przejście od nieoddziałujących defektów punktowych (m.in. w Ni_{1-y}O), poprzez tworzenie kompleksów (Co_{1-y}O), aż po klasteryzację defektów i powstawanie homologicznych faz TinO_{2n+1} (Fe_{1-y}O, TiO_{2-x}), co przekłada się na właściwości elektryczne i elektromechaniczne.

Równolegle zajmowałam się opisem zjawisk związanych z dyfuzją jonową i mechanizmami pełzania w tlenkach o zróżnicowanym typie zdefektowania podsięci (Ni_{1-y}O, Co_{1-y}O, Fe_{1-y}O, ZrO_{2-y}). Opracowana metodyka badań – oparta na analizie kinetyki odkształceń plastycznych – pozwoliła na określenie mechanizmów transportu najwolniejszych jonów i ich wpływu na deformacje plastyczne, co ma znaczenie zarówno dla fundamentalnego zrozumienia tych zjawisk, jak i dla rozwoju elektroniki tlenkowej pracującej w wysokich temperaturach [Mi2]. Uzyskane wyniki podkreślają znaczenie dyfuzji jonowej w projektowaniu materiałów o wysokiej stabilności mechanicznej i przewidywalnych właściwościach użytkowych.

W części dotyczącej technologii powierzchni opracowaliśmy procedurę formowania rutylowych warstw TiO₂ na powierzchni ceramiki budowlanej. Warstwy te zachowują aktywność fotokatalityczną nawet po wygrzewaniu w temperaturach przekraczających 1000°C, zbliżonych do warunków wypalania cegieł. Ich zdolność do fotodegradacji zanieczyszczeń umożliwia wykorzystanie ich jako powłok samoczyszczących w architekturze, a także w aplikacjach opto- i fotoelektronicznych, takich jak sensory, fotodetektory czy systemy antysmogowe [Hi1]. Stabilność rutylu w warunkach wysokotemperaturowych wskazuje na potencjał integracji TiO₂ z ceramiką techniczną w układach pasywnych.

Zagadnienia transportu jonowego analizowałam również w elektrolicie stałym 3YSZ (3 mol% Y₂O₃–ZrO₂), szeroko stosowanym w sensorach tlenu i stałotlenkowych ogniwach paliwowych. Wykano, że dodatek SiO₂ wpływa na ewolucję mikrostruktury: prowadzi do zmniejszenia rozmiaru ziaren i stabilizacji fazy nanokrystalicznej, co jest korzystne z punktu widzenia niezawodności podzespołów. Jednak w temperaturach spiekania powyżej 1473 K SiO₂ segreguje na granicach ziaren, tworząc amorficzną fazę Zr–Si–O, która stanowi barierę dla transportu jonów tlenu, obniżając przewodnictwo jonowe i wydajność komponentów elektrochemicznych [Hi2].

Podany cykl prac, w których jestem współautorem obejmuje następujące zagadnienia:

- Opis występowania odstępstwa od stechiometrii w badanych materiałach i jego zależność od temperatury i ciśnienia parcjalego tlenu.
- Dobór modeli teoretycznych struktury defektów punktowych wiążących eksperymentalne wartości odstępstwa od stechiometrii z wynikami przewodnictwa elektrycznymi.
- Konstrukcja diagramów defektów punktowych.
- Metody wyznaczania współczynników dyfuzji.
- Metody kontrolowanej modyfikacji właściwości elektrycznych.

Całość moich badań dotyczących ten tematyki wnosi istotny wkład w zrozumienie związków między strukturą defektową, transportem jonowym a właściwościami funkcjonalnymi tlenków metali. Otrzymane wyniki mają znaczenie aplikacyjne dla projektowania elementów elektronicznych i elektroceramicznych, w tym sensorów, kondensatorów, warystorów, SOFC, powłok fotokatalitycznych oraz materiałów dielektrycznych o regulowanych właściwościach.

4.6. Wybór dyscypliny naukowej

Składałam wnioszek o wszczęcie postępowania habilitacyjnego w dyscyplinie Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie kosmiczne, gdyż tematyka moich badań naukowych – zarówno podstawowych, jak i aplikacyjnych – znajduje się w centrum tej właśnie dziedziny.

Od wielu lat moja działalność badawcza koncentruje się na projektowaniu, wytwarzaniu oraz charakteryzacji cienkowarstwowych materiałów tlenkowych o właściwościach funkcjonalnych istotnych z punktu widzenia nowoczesnej elektroniki, w szczególności elektroniki sensorowej. Prowadzone przeze mnie prace obejmują m.in.:

- wytwarzanie warstw VO_x , SnO_2 , TiO_2 metodą *RF-sputtering* (*RF-sputtering*) – standardową techniką mikroelektroniczną,
- badania strukturalne i morfologiczne materiałów przeznaczonych do zastosowań elektronicznych,
- badania ich właściwości elektrycznych, dielektrycznych i optycznych z użyciem metod takich jak impedancyjna spektroskopia elektrochemiczna (EIS), spektroskopia XAS, XRD i spektrofotometria UV-Vis,
- projektowanie i testowanie struktur cienkowarstwowych pełniących funkcję czujników gazów (np. NO_2 , H_2 , CH_4),
- analizę zjawisk fizycznych o fundamentalnym znaczeniu dla elektroniki, takich jak przejście metal-izolator (MIT).

Badania te są ukierunkowane na opracowanie i rozwój nowoczesnych elementów elektroniki tlenkowej oraz sensorów chemicznych, których funkcjonowanie opiera się na złożonych zjawiskach transportu ładunku, struktury defektowej oraz reaktywności powierzchniowej materiałów.

Zarówno zakres merytoryczny mojego dorobku, jak i jego zastosowania praktyczne (czujniki, układy materiałowe do elektroniki wysokotemperaturowej, sensory chemiczne) sytuują moją działalność jednoznacznie w obszarze elektroniki. Dodatkowym potwierdzeniem tej przynależności jest moja wieloletnia praca w Katedrze Elektroniki na Wydziale Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji AGH oraz aktywność naukowa w ramach konferencji, projektów badawczych i zespołów naukowych związanych z tą dyscypliną.

Literatura

Główne osiągnięcie habilitacyjne:

M1. K. Schneider, *Vanadium oxides – properties and applications*, Published by American Academic Press (2025), ISBN 979-8-3370-8926-3, 1-104

H1. K.Schneider, K.Zakrzewska, Z.Tarnawski, K.Drogowska, N-T.H.Kim-Ngan, *VO_x thin films deposited by reactive RF sputtering*, *Reactivity of solids/ Ceramika* (2013) vol. 115, 305-314

wkład autorski:

K.Schneider: Sformułowanie celów badawczych. Naniesienie warstw tlenków wanadu metodą RF. Zaplanowanie doświadczeń oraz ich wykonanie bądź nadzorowanie ich wykonania. Analiza wyników badań: sporządzenie wykresów, opracowanie i interpretacja wyników. Napisanie tekstu manuskryptu, korespondencja z edytorem czasopisma i korekta publikacji według wskazań recenzentów.

K.Zakrzewska: interpretacja badań RBS i SIMS cienkich warstw VO_x (oświadczenie w załączniku)

Z.Tarnawski: przeprowadzenie i interpretacja pomiarów RBS i SIMS (oświadczenie w załączniku)

K.Drogowska: pomoc w przeprowadzeniu pomiarów cienkich warstw VO_x (oświadczenie w załączniku)

N-T.H.Kim-Ngan: przeprowadzenie i interpretacja pomiarów RBS i SIMS (oświadczenie w załączniku)

H2. K.Schneider, *Structural and optical properties of VO_x thin films*, *Archives of Metallurgy and Materials* (2015) vol.60 iss. 2A, 957-961

H3. K.Schneider, M.Lubecka, A.Czapla *V₂O₅ thin films for gas sensor applications*, *Sensors and Actuators B. Chemical* (2016) vol. 236, 970-977

wkład autorski:

K.Schneider: Sformułowanie celów badawczych. Preparatyka cienkich warstw tlenków wanadu metodą RF. Zaplanowanie doświadczeń oraz ich wykonanie bądź nadzorowanie ich wykonania: pomiary XRD, pomiary spektroskopii Ramana i spektroskopii impedancyjnej. Analiza badań, opracowanie i interpretacja wyników. Napisanie i redakcja tekstu manuskryptu, korespondencja z edytorem czasopisma i korekta publikacji według wskazań recenzentów.

M.Lubecka: przeprowadzenie pomiarów sensorowych (autorka zmarła)

A.Czapla: przeprowadzenie pomiarów sensorowych (oświadczenie w załączniku)

H4. K.Schneider, W.Maziarz, *V₂O₅ thin films as nitrogen dioxide sensors*, *Sensors* (2018) vol.18 iss. 12 art. no. 4177, 1-11

wkład autorski:

K.Schneider: Sformułowanie celów badawczych. Preparatyka serii cienkich warstw tlenków wanadu metodą RF. Pomiary XRD. Zaplanowanie pomiarów sensorowych oraz ich wykonanie bądź nadzorowanie ich

wykonania. Analiza wyników badań: wizualizacja danych, opracowanie i interpretacja wyników. Napisanie i redakcja tekstu manuskryptu, korespondencja z edytorem czasopisma i korekta publikacji według wskazań recenzentów.

W.Maziarz: przeprowadzenie pomiarów sensorowych (oświadczenie w załączniku)

- H5. K.Schneider, M.Dziubaniuk, J.Wyrwa, *Impedance spectroscopy of vanadium pentoxide thin films*, Journal of Electronic Materials (2019) vol. 48 no. 6, s. 4085-4091

wkład autorski:

K.Schneider: Sformułowanie celów badawczych. Naniesienie cienkich warstw tlenków wanadu metodą RF. Zaplanowanie doświadczeń oraz ich wykonanie bądź nadzorowanie ich wykonania. Końcowa analiza badań impedancyjnych oraz ich interpretacja. Napisanie tekstu manuskryptu, korespondencja z edytorem czasopisma i korekta publikacji według wskazań recenzentów.

M.Dziubaniuk: uczestnictwo w pomiarach oraz opracowanie wyników badań (oświadczenie w załączniku)

J.Wyrwa: uczestnictwo w pomiarach oraz opracowanie wyników badań (oświadczenie w załączniku)

- H6. K.Schneider, *Optical properties and electronic structure of V_2O_5 , V_2O_3 and VO_2* , Journal of Materials Science: Materials in Electronics; 2020 vol. 31 iss. 13, 10478-10488

- H7. K.Schneider, *Defect structure and electrical properties of vanadium pentoxide thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2022) vol. 33 iss. 13, 10410-10422

- H8. K. Schneider, P. Nowak, T. Strączek, K. Raszka, A. Figura, J. Stępień, M. Rękas, Cz. Kapusta *XAS studies of vanadium pentoxide thin films*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 545 (2023) 165148; 1-5

wkład autorski:

K.Schneider: Sformułowanie celów badawczych. Naniesienie cienkich warstw tlenków wanadu metodą RF. Zaplanowanie serii pomiarów XAS, wystąpienie o czas pomiarowy na synchrotronie SOLARIS, uzyskanie zgody na realizację eksperymentu. Wykonanie bądź nadzorowanie wykonania pomiarów. Analiza wyników badań: sporządzenie wykresów, opracowanie i interpretacja wyników. Stworzenie koncepcji publikacji, napisanie i redakcja tekstu manuskryptu, korespondencja z edytorem czasopisma i korekta publikacji według wskazań recenzentów.

P.Nowak: uczestnictwo w pomiarach synchrotronowych (oświadczenie w załączniku)

T.Strączek: pomoc w pomiarach synchrotronowych (oświadczenie w załączniku)

K.Raszka: pomoc w interpretacji pomiarów synchrotronowych (oświadczenie w załączniku)

A.Figura: udział w pomiarach synchrotronowych (oświadczenie w załączniku)

J.Stępień: obsługa stanowiska pomiarowego na synchrotronie SOLARIS (oświadczenie w załączniku)

M.Rękas: udział w redakcji tekstu publikacji (oświadczenie w załączniku)

Cz.Kapusta: pomoc przy pomiarach synchrotronowych oraz przy redakcji tekstu publikacji (oświadczenie w załączniku)

Wystąpienia konferencyjne:

- K1. **K.Schneider**, K.Zakrzewska, Z.Tarnawski, K.Drogowska, N.-T.H.Kim-Ngan, A.G.Balogh, *VO_x thin films deposited by reactive RF sputtering*, XVI French-Polish seminar on Reactivity of solids: December 10–12, 2012, Kraków, Poland
- K2. **K.Schneider**, *Structural and optical properties of VO_x thin films*, ICPMAT2014: 9th international conference on the Physical properties and application of advanced materials: 14–18 September 2014, Krakow, Poland
- K3. **K.Schneider**, M.Lubecka, A.Czapla, *VO_x thin films for gas sensor applications*, Eurosensors 2015, Fryburg, Germany, 6-9.09.2015
- K4. **K.Schneider**, *Defect structure of V_2O_5 gas sensors*, 14 Conference of Optical and Electronic Sensors COE'2016, Gdańsk, 15-22.06.2016

- K5. **K.Schneider**, *Electrical and gas sensing properties of vanadium pentoxide thin films deposited by RF reactive sputtering*, 3rd International Conference on Sensors Engineering and Electronics Instrumentation Advances (SEIA' 2017), 20-22 Sept.2017, Moscow (WYKŁAD NA ZAPROSZENIE)
- K6. **K.Schneider**, *Point defect structure and gas sensing properties of V_2O_5 thin films deposited by RF reactive sputtering*, 15 Conference of Optical and Electronic Sensors COE'2018, Warszawa, 25-29.06.2018
- K7. **K.Schneider**, W. Maziarz, *Vanadium pentoxide thin films: synthesis, characterization and nitrogen dioxide sensing properties*, Eurosensors 2018, Graz, Austria, 9-12.09.2018
- K8. **K.Schneider**, M.Dziubaniuk, J.Wyrwa, *Studies of metal-insulator transition in vanadium oxides*, 13th Conference „Electron Technology” ELTE; 43rd International Microelectronics and Packaging IMAPS Poland Conference: 4-6 September 2019, Wrocław, Poland
- K9. **K. Schneider**, P. Nowak, K. Goc, T. Strączek, K. Raszka, M. Rękas, J. Stępień, C. Kapusta, *XAS studies of vanadium oxide thin films*; W: Joint meeting of Polish Synchrotron Radiation Society and SOLARIS users 9–11 September 2020, Kraków, Poland
- K10. **K. Schneider**, P. Nowak, T. Strączek, K. Raszka, A. Figura, D. Pietruch, J. Stępień, Cz. Kapusta, *XAS study of vanadium pentoxide thin films*; ISSRNS 2022 15th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science: 30th Anniversary of the Polish Synchrotron Radiation Society : Przegorzały, Poland, 22–25 August 2022
- K11. **K. Schneider**, *Kinetic modeling of the metal oxides chemoresistive gas sensors*; XXXV Conference Eurosen- sors, Lecce, 10-13 September 2023

Inne osiągnięcie:

- Mi1. **K. Schneider**, M. Rekas, *Defect chemistry in binary and ternary metal oxides*, in: Switching effects in oxides, W: Switching effects: in transition metal oxides/ ed. by Krystian Roleder, Krzysztof S. Szot, Franciszek Krok. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN (2021) 51-91

wkład autorski:

K.Schneider: Sformułowanie celów badawczych, zaplanowanie doświadczeń oraz ich wykonanie lub nadzorowanie ich wykonania, opracowanie wyników eksperymentalnych, redakcja manuskryptu. Korespondencja z edytorem oraz korekta tekstu według wskazań recenzentów.

M.Rękas: Współudział w przedstawieniu pracy w formie publikacji (oświadczenie w załączniku)

- Mi2. **K. Schneider**, M. Rekas., *High temperature creep of metal oxides* in: Creep, T. Tanski, Ed., INTECH 2018, chapter 4, pp. 49-69, ISBN: 978-953-51-3725-2 Print ISBN: 978-953-51-3724-5

wkład autorski:

K.Schneider: Sformułowanie celów badawczych, zaplanowanie doświadczeń oraz ich wykonanie lub nadzorowanie ich wykonania, opracowanie wyników eksperymentalnych, redakcja rozdziału manuskryptu. Korespondencja z edytorem i korekta tekstu według wskazówek recenzentów.

M.Rękas: współudział w przedstawieniu pracy w formie publikacji (oświadczenie w załączniku)

- Hi1. S. Komornicki, M.Rękas, **K.Schneider**, J.Wyrwa, *Self-cleaning layers of TiO_2 on the brick surfaces - Samoczyszczące warstwy TiO_2 na powierzchniach cegieł*, Materiały Ceramiczne - Ceramic Materials / Polskie Towarzystwo Ceramiczne 65(2) (2013) 130–134.

wkład autorski:

S. Komornicki: Badanie struktury warstw (autor zmarł)

M.Rękas: Współudział w redakcji tekstu publikacji (oświadczenie w załączniku)

K.Schneider: Badania mikrostruktury warstw, redakcja tekstu publikacji.

J.Wyrwa: Przygotowanie próbek do badań strukturalnych (oświadczenie w załączniku)

- Hi2. E.Drożdż, J. Wyrwa, **K. Schneider**, M. Rekas, *Electrical properties of silica-doped 3 mol% yttria-stabilized zirconia*, Journal of Materials Science 52 (2017) 674-685

wkład autorski:

E.Drożdż: Sformułowanie celów badawczych, zaplanowanie doświadczeń oraz ich wykonanie bądź nadzorowanie ich wykonania, końcowa analiza badań dyfraktometrycznych i częściowo impedancyjnych oraz

ich interpretacja, napisanie manuskryptu, korespondencja z edytorem czasopisma i korekta manuskryptu według wskazań recenzentów.

J.Wyrwa: Częściowe pomiary impedancji serii materiałów $3\text{YSZ}+x\text{SiO}_2$ (oświadczenie w załączniku)

K.Schneider: Wykonanie części badań strukturalnych oraz częściowe opracowanie wyników pomiarów impedancyjnych

M.Rękas: Analiza statystyczna wyników eksperymentalnych oraz współprzygotowanie tekstu manuskryptu (oświadczenie w załączniku)

Pozostałe publikacje:

1. R. Alammouza, M. Lazergesa, J. Pironona, I. Bin Tahera, A. Randia, Y. Halfayab, S. Gautierb, *V₂O₅ gas sensors: a review*, Sensors and Actuators A. Physical 332 (2021) 113179
2. Ke Lin, Yi Li, Wenyan Dai, Zhen Yuan, Weiye He, Haoting Zhang, Chang Xue, Junyi Yan, Jincheng Mei, Jiaqing Zhuang, Xingping Wang, *A V₂O₅/MWCNTs composite thin film gas sensor for the fast detection of ammonia*, Materials Today Communications 28 (2024) 107969
3. Fan-Jian Meng, Rui-Feng Xin, and Shan-Xin Li, *Metal Oxide Heterostructures for Improving Gas Sensing Properties: A Review*, Materials 16 (2023), 263
4. M. Kang, I. Kim, S. Kim, H.Y. Park, *Metal-insulator transition without structural phase transition in V₂O₅ film*, Appl. Phys. Lett 98 (2011) 131907-131916
5. P. Blum, H. Niehus, C. Hucho, R. Fortrie, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surface metal-insulator transition on a vanadium pentoxide (001) single crystal*, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 226103
6. A. Pergament, G. Stefanovich, N. Kuldin, and A. Velichko, *On the problem of metal-insulator transitions in vanadium oxides*, ISRN Condensed Matter Physics, vol. 2013, 2013. Available: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/960627>
7. A. Pergament, G. Stefanovich, V. Andreev, *Comment on 'Metal-insulator transition without phase transition in V₂O₅ film'*, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 176101.
8. W.-T. Liu, J. Cao, W. Fan, Z. Hao, M.C. Martin, Y.R. Shen, J. Wu, F. Wang, *Intrinsic optical properties of vanadium dioxide near the Insulator-Metal transition*. Nano Letters, 11 (2011) 466-470.
9. A.L. Pergament, *Metal-insulator transition temperatures and excitonic phases in vanadium oxides*. ISRN Condensed Matter Physics, ISRN Condensed Matter Physics, 2011 (2011) Article ID 605913
10. Alexander, David George, *Study of the vanadium-oxygen system*, Ames Lab., Ames, IA (United States), US Atomic Energy Commission (AEC), 01.06.1971
11. Peng Hu, Ping Hu, Tuan Duc Vu, Ming Li, Shancheng Wang, Yujie Ke, Xianting Zeng, Liqiang Mai, and Yi Long, *Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications*, Chemical Reviews 123 (8), (2023) 4353-4415
12. M. Becker, J. Kessler, F. Kuhl, S.L. Benz, L. Chen, A. Polity, P.J. Klar, S. Chatterjee, *Phase control of multivalent vanadium oxides VO_x by ion-beam sputter-deposition*, Physical Status Solidi, 219 (2022) 2100828
13. L. S. S. de Souza, M. K. Singh, et al., *Phonons and related spectra in bulk and monolayer V₂O₅*, Phys. Rev. B 89, (2014) 045109
14. B.V. Hakala, D.K. Manousou, K. Glazyrin et al., *Stability of Wadsley-type vanadium oxides V₂O₅ and V₆O₁₃ at high pressures*, Journal of Alloys and Compounds 911 (2022) 164966
15. Roman-Pérez, G., Soler, J. M., *Vanadium pentoxide (V₂O₅): a van der Waals density functional study*, Computer Physics Communications, Volume 182, Issue 9, (2001) 1805-1809
16. X. Niu, N. Li, Y. Chen, J. Zhang, Y. Yang, L. Tan, J. Wu, L. Guo, Y. Zhu, *Structure Evolution of V₂O₅ as Electrode Materials for Metal-Ion Batteries*, Batteries & Supercaps 2023, 6, e202300238
17. H.M.R. Giannetta, C. Calaza, D.G. Lamas, L. Fonseca, L. Fraigi, *Electrical transport properties of V₂O₅ thin films obtained by thermal annealing of layers grown by RF magnetron sputtering at room temperature*, Thin Solid Films 589 (2015) 730-734
18. N.F. Mott, *Metal-insulator transition*, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 677-683

19. J. Hubbard, *Electron correlations in narrow energy bands*, "Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 276 (1365): 238-257. ISSN 0080-4630. S2CID 35439962
20. C.H. Griffith, H.K. Eastwood, *Influence of stoichiometry on metal-semiconductor transition vanadium dioxide*, J. Appl. Phys. 45 (1974) 2201.P33A.I.
21. A. Pergament, G.B. Stefanovich, A.A. Velichko, S.D. Khanin, *Electronic switching and metal-insulator transition in compounds of transition metals*, in: Condensed Matter at the Leading Edge, Nova Science Publishers 2006, 1067
22. T. Wu, C.J. Patridge, S. Banerjee, G. Sambandamurthy, *Metal-insulator in individual nanowires of doped V₂O₅*, American Physical Society, APS Meeting, March 15-19 2010, abstract # V.16.007
23. W. Jin, S. Yan, L. An, W. Chen, S. Yang, C. Zhao, Y. Dai, *Enhancement of ethanol gas sensing response based on ordered V₂O₅ nanowire microyarns*, Sens. Actuators B 206 (2015) 284–290
24. A. Dhayal Raj, P. Suresh Kumar, Q. Yang, D. Mangalaraj, *Synthesis and gas sensors behaviour of surfactants free V₂O₅ nanostructure by using a simple precipitation method*, Phys. E 44 (2012) 1490–1494
25. Micocci, A. Serra, A. Tepore, S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, *Properties of vanadium oxide thin films for ethanol sensor*, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 34–38
26. A.D. Raj, T. Pazhanievel, P.S. Kumar, D. Mangalareaj, D. Nataraj, N. Ponpandian, *Self assembler V₂O₅ nanorods for gas sensors*, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 531–537
27. J. Huotari, R. Bjorklund, J. Lappalainen, A. Lloyd Spetz, *Pulsed laser deposited nanostructured vanadium oxide thin films characterized as ammonia sensors*, Sens. Actuators B 217 (2015) 22–29
28. F. Zhang, Y. Qu, X. Lu, Z. Ding, S. Li, W. Ji, S. Liu, *Double-shelled sphere V₂O₅-based conductometric ethanol gas sensor*, Sens. Actuators B 417 (2024) 136009
29. P. Kiran, P. Jasrotia, A. Verma, A. Kumar, J. Jire, L. Hmar, Jyoti, T. Kumar, *Vanadium pentoxide gas sensors: An overview of elemental doping strategies and their effect on sensing performance*, Cat. Comm. 187 106838
30. A. A. Akande, T. Mosuang, C.N.M. Ouma, F.M. Benecha, T. Tesfamichael, K. Roro, A.G.J. Machatine, B.W. Mwakikunga, *Ammonia gas sensing characteristic of V₂O₅ nanostructures: A combined experimental and ab initio density theory approach*, J. Alloys Compd. 821 (2020) 153565
31. V. Modafferi, S. Trocino, A. Donato, G. Panzera, G. Neri, *Electrospun V₂O₅ composite fibers: synthesis, characterization and ammonia sensing properties*, Thin Solid Films 548 (2013) 689–694
32. G. Rizzo, A. Arena, A. Bonavita, N. Donato, G. Neri, G. Saitt, *Gasochromic response of nanocrystalline vanadium pentoxide films deposited from ethanol dispersions*, Thin Solid Films 518 (2010) 7124–7127
33. H. Zhang, L. Zhang, J. Hu, P. Cai, Y. Lv, *A cataluminescence gas sensor based on nanosized V₂O₅ for tert-butyl mercaptan*, Talanta 82 (2010) 733–738
34. H.Y. Yu, B.H. Kang, U.H. Pi, C.W. Park, S.-Y. Choi, G.T. Kim, *V₂O₅ nanowire based nanoelectronic devices for helium detection*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 253102
35. H. Naderi, S. Hajati, M. Ghaedi, K. Dashtian, M.M. Sabzehmeidani, *Sensitive, selective and rapid ammonia-sensing by gold nanoparticle-sensitized V₂O₅/CuWO₄ heterojunctions for exhaled breath analysis*. Appl. Surf. Sci. 2020, 501, 144270
36. Y. Li, Z. Huang, S. Rong, *A vanadium oxide nanotube-based nitric oxide gas sensor*, Sens. Mater. 18 (2006) 241–249
37. W. Yan, M. Hu, D. Wang, C. Li, *Room temperature gas sensing properties of porous silicon/V₂O₅ nanorods composite*, Appl. Surf. Sci. 346 (2015) 216–222
38. M. Amarnath, Heiner, A.; Gurunathan, K. *Surface bound nanostructures of ternary r-go/ Mn₃O₄/V₂O₅ system for room temperature selectivity of hydrogen gas*. Ceram. Int. 2020, 46, 7336–7345
39. I. Raible, M. Burghard, U. Schlecht, A. Yasuda, T. Vossmeier, *V₂O₅ nanofibres: novel gas sensors with extremely high sensitivity and selectivity to amines*, Sens. Actuators B 106 (2005) 730–735
40. W.C. Ko, K.M. Kim, Y.J. Kwon, H. Choi, J.K. Park, Y.K. Jeong, *Ald-assisted synthesis of V₂O₅ nanoislands on SnO₂ nanowires for improving NO₂ sensing performance*. Appl. Surf. Sci. 2020, 509, 144821
41. T. Akamatsu, T. Itoh, A. Tsuruta, Y. Masuda, *H₂S and H₂SH sensing properties of V₂O₅ /WO₃/TiO₂ gas sensor*, Chemosensors 9 (2021) 113

42. M. Abbasi, S.M. Rozati, R. Irani, S. Beke, *Synthesis and gas sensing behaviour of nanostructured V₂O₅ thin films prepared by spray pyrolysis*, Mater. Sci.Semicond. Process. 29 (2015) 132–138
43. V.Mounasamy, G.K. Mani, D.Ponnusamy, K.Tsuchiya, P.R. Reshma, A.K. Prasad, S.Madanagurusamy, *Investigation on CH₄ sensing characteristics of hierarchical V₂O₅ nanoflowers operated at relatively low temperature using chemiresistive approach*, Anal. Chim. Acta 2020, 1106, 148–160
44. P.Nagaraju, Y. Vijayakumar, M.V.R. Reddy, U.P. Deshpande, *Effect of vanadium pentoxide concentration in ZnO/V₂O₅ nanostructured composite thin films for toluene detection*. RSC Adv. 2019, 9, 16515–16524
45. P. Cao, X. Gui, S.T. Navale, S.Han, W. Xu, M. Fang, X. Liu, Y. Zeng, W. Liu, D. Zhu, *et al. Design of flower-like V₂O₅ hierarchical nanostructures by hydrothermal strategy for the selective and sensitive detection of xylene*. J. Alloys Compd. 2020, 815, 152378
46. S.A Hakim, Y. Liu, G.S. Zakharowa, W. Chen, *Synthesis of vanadium pentoxide nanoneedles by physical vapour deposition and their highly sensitive behavior towards acetone at room temperature*, RSC Adv. 5 (2015) 23489–23497
47. T. Yang, H. Yu, B. Xiao, Z. Li, M. Zhang, *Enhanced 1-butylamine gas sensing characteristics of flower-like V₂O₅ hierarchical architectures*, J. Alloys Compd. 699 (2017) 921–927
48. W. Avansi, A.C. Catto, L.F. de Silva, T. Fiorido, S. Bernardini, V.R. Mastelaro, K. Anguir, R. Arenal, *One-dimensional V₂O₅/TiO₂ heterostructures for chemiresistive ozone sensors*, ACS Nano Mater. 2 (2019) 4756–4764
49. P.S. Chauhan, S.Bhattacharya, *Highly sensitive V₂O₅ · 16H₂O nanostructures for sensing of helium gas at room temperature*, Mater. Lett. 2018, 217, 83–87
50. S.Roy Morrison, *Mechanism of semiconductor gas sensor operation*, Sensors and Actuators 11 (1987) 283–287
51. G.Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials, Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*, Springer, New York, 2013. Chapter Metal oxides, 49–116
52. K.Schneider, M.Lubecka, A.Czapla, *VO_x thin films for gas sensor applications*, Procedia Engineering 120 (2015) 1153–1157
53. E. Drożdż, J. Wyrwa, K. Schneider, M. Rekas, *Electrical properties of silica-doped 3 mol% yttria-stabilized zirconia*, J. Mater.Sci. 52 (2017) 674–685
54. K. Schneider, *Defect structure of V₂O₅ thin film gas sensor*, Proc. of SPIE 10161 (2016) 1016109-1 - 1016109-9
55. K.Schneider, *Electrical and gas sensing properties of vanadium pentoxide thin films deposited by RF reactive sputtering SEIA'17(2017)* / ed. by Sergey Y. Yurish. S. 151–153
56. K.Schneider, W.Maziarz, *V₂O₅ thin films as nitrogen dioxide sensors*, Proceedings (MDPI) vol. 2 art. no. 759, 1–5
57. V. Balasubramini, S. Chandraleka, T. Subba Rao, R. Sasikumar, M.R. Kuppusamy, T.M. Sridhar, *Review – Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides*, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 037572
58. K.Schneider, K.Kluczevska, M.Dziubaniuk, J.Wyrwa *Electrical properties and defect structure of vanadium pentoxide polycrystalline*, EYEC monograph: 7th European Young Engineers Conference (2018)/ed. by Bartosz Nowak, [et al.]. Warsaw University of Technology. Faculty of Chemical and Process Engineering, cop. 2018. 227–240
59. P. Kofstad, in: *Electrical conductivity, nonstoichiometry and diffusion in binary metal oxides*, Wiley. New York 1972
60. F.A. Kröger, H.J. Vink, in: *Solid State Physics*, F. Seitz, D. Turnbull, Eds, Academic Press, New York, 1956 pp. 273–301
61. N.B. Hannay, in: *Solid-state chemistry*, Prentice Hall.Inc. EnglewoodCliffs, New Jersey, USA 1967, 131
62. J. Crank in: *Mathematics in diffusion*, Oxford Press. London 1956
63. J.B. Price, J.B. Wagner Jr., *Crystalline diffusion in non-stoichiometric compounds*, J. Electrochem.Soc. 117 (1970) 242–247
64. D. Maganas, M. Roemelt, M. Haevecker, A. Trunschke, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, F. Neeses, *First principles calculations of the structure and V L-edge X-ray absorption spectra of V₂O₅ using local pair natural orbital coupled cluster theory and spin-orbit coupled configuration interaction approaches*, Phys. Chem. Phys. 15 (2013) 7260–7276

5. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI

5.1. Współpraca naukowa

W ramach mojej kariery naukowej nawiązałam współpracę z trzema grupami badawczymi, co zaowocowało szeregiem publikacji, wyjazdów naukowych oraz wystąpień konferencyjnych.

PRZED DOKTORATEM

1. Zespół międzynarodowy prowadzący badania nad wykorzystaniem bioindykatora w postaci pręcików kwiatowych rośliny z gatunku *Tradescantia* do pomiaru mutacji genowych i letalnych spowodowanych promieniowaniem neutronowym ze źródeł reaktorowych i izotopowych. Badane rośliny były dodatkowo znakowane izotopem boru-10 występującym w dwóch różnych związkach chemicznych. Zastosowanie tej dozymetrii było planowane w terapii nowotworów mózgu (glejaków) metodą BNCT (*Boron Neutron Cancer Therapy*). Członkami tego zespołu, z którymi współpracowałam, byli:

Prof. dr hab. Antonina Cebulska-Wasilewska – koordynator Zespołu naukowego (Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Zakład VII Biologii Radiacyjnej i Środowiska) – Kierownik Zakładu VII.

Dr. Jacek Capała, J.A.Coderre (Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA) – badania wpływu promieniowania neutronowego z Brookhaven Medical Research Reactor (BMRR) na występowanie mutacji genowych u roślin *Tradescantia* klon T-4430 oraz T-02 dla celów terapii neutronowej nowotworów mózgu (glekaja): BNCT (*boron neutron cancer therapy*).

Jin-Kyu Kim (Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, Korea) – badania wpływu promieniowania neutronowego ze źródła ^{252}Cf na poziom mutacji genowych i letalnych w komórkach pręcików kwiatowych *Tradescantia* klonu T-4430 i T-02 z wprowadzonym izotopem boru-10 pod postacią boraksu oraz BSH względem promieniowania rentgenowskiego.

Moim zadaniem naukowym w tym zespole była hodowla i badanie mutacji genowych w kwiatach *Tradescantia* – klon T-4430 oraz T-02 pod wpływem promieniowania neutronowego oraz jonizującego oraz czynników środowiskowych. Na podstawie przeprowadzonych badań powstały 3 publikacje:

Publikacje:
A.Cebulska-Wasilewska, K.Schneider (pod panieńskim nazwiskiem: Rękas), J.K.Kim, <i>Application of TSH bioindicator for studying the biological efficiency of radiation</i> , Nukleonika vol.44 No.1 (1999) 15-30 (IF 0.321)
A.Cebulska-Wasilewska, K.Schneider (pod panieńskim nazwiskiem: Rękas), J.Capala, J.A.Coderre, <i>Biological efficiency of Brookhaven Medical Research Reactor mixed neutron beam estimated from gene mutations in Tradescantia stamen hair cells assay</i> , Nukleonika vol.45 No 2 (2000) 115-119 (IF 0.321)
A.Cebulska-Wasilewska, K.Schneider , J.K.Kim, <i>Relative biological efficiency for the introduction of various gene mutations in normal and enriched with ^{10}B Tradescantia cells by neutrons from ^{252}Cf source</i> , Mutation Research 474 (2001) 57-70 (IF 4.111)

Wzięłam także udział w 3 wystąpieniach konferencyjnych.

PO DOKTORACIE

- 2.** Zespół badawczy współpracujący w tematyce nanocząstek magnetycznych w otoczkach organicznych i nieorganicznych dla zastosowania ich jako środki kontrastujące w obrazowaniu z użyciem magnetycznego rezonansu jądrowego (MRI). Członkami tego zespołu były następujące osoby:

Prof. dr hab. Czesław Kapusta – koordynator Zespołu naukowego (Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie).

Prof. Manuel Ricardo Ibarra Garcia, Clara Isabel Marquina (University of Zaragoza, Hiszpania).

Prof. Andrzej Urbanik (Katedra Radiologii Collegium Medicum, Uniwersytet Jagielloński, Kraków).

Dr Dariusz A. Zając (Hasylab DESY, Hamburg, Niemcy).

Prof. Akito Takasaki (Shibaura University of Technology, Tokio, Japonia).

W ramach współpracy moje zadanie polegało na wytwarzaniu nanocząstek magnetycznych tlenków żelaza i kobaltu, tworzeniu otoczek organicznych i nieorganicznych, badaniach magnetycznych (NMR) i strukturalnych. W Katedrze Radiologii CM UJ miałam możliwość obrazowania MRI sporządzonych przeze mnie fantomów z nanocząstkami magnetycznymi. W Laboratorium Hasylab DESY w Hamburgu praktykowałam techniki pomiarów synchrotronowych (XAS, XAFS) podczas wizyt naukowych w terminach: 03.09 – 11.09.2006; 11.03 – 26.03.2007; 04.06 – 19.06.2007; 17.05 – 25.05.2009; 11.07 – 21.07.2009.

Dzięki współpracy z prof. A.Takasaki odbyłam staż naukowy w okresie 14.10.2009 – 21.12.2009, podczas którego zajmowałam się badaniem nanocząstek magnetycznych z otoczkami organicznymi i nieorganicznymi na mikroskopie sił jądrowych oraz TEM.

Publikacje
P. Seremak-Peczakis, K.Schneider , W. Zajączkowski, Cz. Kapusta, D.Zając, P.Pasierb, E.Drożdż-Cieśla and M. Rękas, <i>XAFS study of BaCe_{1-x}Ti_xO₃ protonic solid electrolytes</i> , Radiation Physics and Chemistry 78 (2009) 86-88 (IF 1.149)
K.Schneider , J.Przewoźnik, J.Żukrowski, M.Sikora, Cz.Kapusta, D.A.Zając, M.Rękas, A.Świerczyna, A.Urbanik, <i>Nowe nanomateriały magnetyczne do zastosowań w MRI</i> , Polish Journal of Radiology 75(1) (2010) 109-113 (lista czasopism MNiSW, 2010: 6)
K.Schneider , D.Zając, M.Sikora, Cz.Kapusta, K.Michalow-Mauke, Th.Graule, M. Rekas, <i>XAS study of TiO₂-based nanomaterials</i> , Radiation Physics and Chemistry 112 (2015) 95-198. (lista A czasopism MNiSW, 2014: 25)

Owocem tej współpracy są także moje 24 wystąpienia konferencyjne.

3. Dr hab. Nhu-T.H. Kim Ngan – Instytut Fizyki, Uniwersytet Komisji Edukacji Narodowej, Kraków – współpraca w zakresie badań RBS

Publikacja
K.Schneider, K.Zakrzewska, Z.Tarnawski, K.Drogowska, N-T.H.Kim-Ngan, VO _x <i>thin films deposited by reactive RF sputtering</i> , Reactivity of solids/ Ceramika (2013) vol. 115 s. 305-314, (punktacja MNiSW (2013): 5)

Wynikiem tej współpracy jest także jedno wystąpienie konferencyjne.

5.2. Wyjazdy naukowe

W czasie mojej działalności brałam udział w zagranicznych wyjazdach naukowych:

Universidad de Zaragoza, Saragossa, Hiszpania

09.2005

Synteza nanocząstek magnetycznych w otoczkach nieorganicznych metodą mielenia w młynie planetarnym.

Hasylab, DESY, Hamburg, Niemcy:

03.09 – 11.09.2006

11.03 – 26.03.2007

04.06 – 19.06.2007

17.05 – 25.05.2009

11.07 – 21.07.2009

Pomiary XAS (z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego)

ESRF, Grenoble, Francja:

07.05.2007–15.05.2007

Pomiary XAS (z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego)

Elettra, Trieste, Włochy:

25.05 – 01.06.2009

Pomiary XAS (z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego)

Shibaura University of Technology, Tokio, Japonia:

14.10.2009 – 21.12.2009

Pomiary nanomateriałów na mikroskopie sił atomowych i TEM.

6. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA I POPULARYZATORSKA

6.1. Działalność dydaktyczna

W ramach działalności dydaktycznej prowadzę lub prowadziłam zajęcia dydaktyczne na wydziałach Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji oraz Fizyki i Informatyki Stosowanej na studiach stacjonarnych i niestacjonarnych pierwszego i drugiego stopnia ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne z przedmiotu: Fizyka I oraz Fizyka II oraz wykłady i ćwiczenia z przedmiotu Probabilistyka i Statystyka.

ROK	Semestr	Przedmiot	Typ zajęć	Wydział AGH	Rok	Tryb	godziny	SUMA
2009/2010	letni	Fizyka 2	laboratorium	EAlIE	1	S	258,5	258,5
2010/2011	letni	Fizyka 2	laboratorium	EAlIE	1	S	167,5	167,5
2011/2012	letni	Fizyka 2	ćwiczenia	EAlIE	1	S	60	240
			laboratorium	EAlIE			180	
2012/2013	zimowy	Fizyka 1	ćwiczenia	EAlIB	1	S	60	356
	letni	Fizyka 2	laboratorium	EAlIB			118	
				EAlE			150	
				EAlIB			28	
2013/14	zimowy	Fizyka 1	ćwiczenia	EAlIB	1	S	30	300
			laboratorium	FiIS			30	
							30	
							30	
	letni	Fizyka 2	ćwiczenia				30	
			laboratorium	EAlIB			120	
				FiIS			30	
			Fizyka	laboratorium			EAlIB	
2014/15	zimowy	Fizyka 1	ćwiczenia	FiIS	1	S	30	240
			laboratorium	EAlIB			30	
				FiIS			30	
	letni	Fizyka 2	ćwiczenia				30	
			laboratorium	EAlIB			90	
				FiIS			30	
			2015/16	zimowy			Fizyka 1	
letni	Probabilistyka i Statystyka	wykład			28			
		ćwiczenia			14			
	Fizyka 2	laboratorium			28			
				FiIS	56			
	Fizyka	EAlIB		28				
2016/17	zimowy	Fizyka 1	laboratorium	EAlIB	1	S	56	284
	letni	Probabilistyka i Statystyka	wykład				28	
			ćwiczenia				28	
		Fizyka 2	ćwiczenia	IMiR		NS	32	
			laboratorium	EAlIB		S	84	
	Fizyka					56		
2017/18	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	wykład	EAlIB	1	S	3	253
			ćwiczenia					
		Fizyka 1	laboratorium			48		
			ćwiczenia	IMiR		NS	40	
	letni	Fizyka 2	laboratorium	IEiT		S	104	
		Fizyka					30	

2018/2019	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	ćwiczenia	IEiT IEiT	1	S	28	270	
		Fizyka 1	laboratorium				52		
	letni	Fizyka 2					130		
		Fizyka					60		
2019/2020	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	ćwiczenia	IEiT	1	S	28	240	
		Fizyka 1	laboratorium				48		
	letni	Fizyka 2					104		
		Fizyka					60		
2020/21	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	ćwiczenia	IEiT	1	S	14	270	
		Fizyka 1	laboratorium				14		
		Fizyka 2			2		48		
		Fizyka 2			1		30		
	letni	Fizyka 2			104				
		Fizyka	60						
2021/22	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	ćwiczenia	IEiT	1	S	14	269	
		Fizyka 1	laboratorium				14		
		Fizyka 2			Hum		52		
		Fizyka 2			IEiT		21		
	letni	Fizyka 2			1		78		
		Fizyka			90				
2022/23	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	ćwiczenia	IEiT	1	S	28	315	
		Fizyka 1	laboratorium				14		
		Fizyka 2			Hum		84		
		Fizyka 2			IEiT		21		
	letni	Fizyka 2			1		78		
		Fizyka			90				
2023/24	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	ćwiczenia	IEiT	1	S	28	366	
		Fizyka 1	laboratorium				IEiT		14
		Fizyka 2			IEiT		84		
		Fizyka 2			Hum		42		
	letni	Fizyka 2			IEiT		120		
		Fizyka	IEiT		78				
2024/25	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	ćwiczenia	IEiT	1	S	14	285	
		Fizyka 1	laboratorium						28
		Fizyka 2			Hum		84		
		Fizyka 2			IEiT		21		
	letni	Fizyka 2			1		78		
		Fizyka			60				
2025/26	zimowy	Probabilistyka i Statystyka	ćwiczenia	IEiT	1	S	28	140	
			ćwiczenia		IEiT	1	S		28
		Fizyka 2	laboratorium		Hum	2	S		84

S – stacjonarne, NS – niestacjonarne,

Wydziały: EAIiE - Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki; EAIiB - Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej; FiIS – Fizyki i Informatyki Stosowanej; IMiR – Inżynierii Mechanicznej i Robotyki; IEiT – Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji; Hum - Humanistyczny

Byłam członkiem Komisji Rekrutacyjnej na studia II stopnia (31.01.2020 r) oraz na Studia Doktoranckie w 2012 i 2013 r. na Wydziale Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji.

Brałam udział w Krajowych Ramach Kwalifikacji dla Katedry Elektroniki w roku 2012.

Recenzowałam prace dyplomowe (inżynierskie i magisterskie):

- Mateusz Płachta *Dźwiękowy odstraszacz gryzoni zasilany solarnie*;
- Jan Rudecki *Układ sterowania roletą okienną typu dzień – noc*;
- Jakub Kuczera *Parametry pracy ogniw słonecznych SunPower*;
- Agata Krześniak *Solarny powerbank jako źródło mobilnej energii*.
- Szczepan Malaga *Wpływ laminacji na sprawność ogniw PV*.

Ukończyłam szkolenia dla nauczycieli akademickich organizowane przez CELiID AGH oraz IDUB:

- E-learning Akademicki – Certyfikacja (2019 r.)
- RODO w AGH (2019 r.)
- Testy na platformie UPEL [ed 15] (2024 r.)
- Prezentacja multimedialna [ed 12] (2024 r.)
- Przeciwdziałanie dyskryminacji i molestowaniu [ed 2] (2025 r.)
- Podstawowy kurs cyberbezpieczeństwa WIEiT (2025 r.)
- Trening komunikacji (2025 r.)
- Z UPEL za pan brat: Lekcja – angażujące treści edukacyjne [ed.1] (2025 r.)
- MS Teams od amatora do gladiatora (2025 r.)
- Z UPEL za pan brat: Kwestionariusz i Głosowanie [ed.1] (2025 r.)
- Metody grupowe w dydaktyce (2025 r.)

6.2. Działalność organizacyjna

Działalność w Komitecie Organizacyjnym International Conference on Optical and Electronic Sensors COE'2020 – planowane 29.03.2020-02.04.2020, odbyła się 27.09.2021 – 29.09.2021 on-line na platformie ClickMeeting Centrum E-Learningu AGH.

A także:

- Członkostwo w Polskim Towarzystwie Promieniowania Synchronicznego (PTPS)
- Członkostwo w Polskim Towarzystwie Technik Sensorowych (PTTS)
- Funkcja protokolanta na Walnym Zebraniu PTTS 20.06.2016
- Funkcja protokolanta na Walnym Zebraniu PTTS (zebranie wyborcze na platformie Webex) 10.09.2020
- Udział w pracach nad nowym statutem PTTS 16.09.2020

6.3. Działalność popularyzatorska

Zajmowałam się upowszechnianiem wiedzy, między innymi na dniach otwartych Uczelni i festiwalach nauki:

- Wielokrotne regularne wystąpienia i pokazy w czasie Małopolskiej Nocy Naukowców – prezentacja działania urządzenia *Nos elektroniczny*:

27.09.2013 r.

30.09. 2016 r.

12.09.2017 r.

29.09.2018 r.

11.09.2019 r.

29.09.2023 r.

– pomoc w przygotowaniu pokazów

27.09.2024

26.09.2025

A także:

- Udział w Festiwalu Nauki i pokazy na Rynku Głównym 16–18.05.2019 – reprezentacja Wydziału Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji AGH
- Pracownia fizyczna Instytutu Elektroniki – pokazy doświadczeń dla uczniów liceum – 10-11.2015 r.
- Udział w prezentacji Zintegrowanego Laboratorium Nanostruktur Sensorowych przeprowadzonej dla studentów i pracowników uczelni z Kazachstanu (wydarzenie towarzyszące podpisywaniu umowy o współpracy międzyuczelnianej) – 4.07.2019

7. INNE INFORMACJE DOTYCZĄCE KARIERY NAUKOWEJ

7.1 Promotorstwo pomocnicze doktoratu

mgr inż. Justyna Anna Chłędowska

Composite materials based on tetragonal zirconia for a new generation of electrochemical devices.

Promotor: Prof. dr hab. Inż. Tomasz Brylewski

Promotor pomocniczy: dr inż. Krystyna Schneider

Obrona: 30 maja 2023, Rada Dyscypliny Inżynierii Materiałowej AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH

7.2. Projekty badawcze

1. *Materiały do konstrukcji wysokotemperaturowych ogniw paliwowych*, grant rozwojowy nr. R15 01902 sfinansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (15.03.2007–14.03.2010), wykonawca projektu
2. *Czujniki i sensory do pomiarów czynników stanowiących zagrożenia w środowisku – modelowanie i monitoring zagrożeń*, projekt nr POIG.01.03.01-02-002/08-00 finansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Regionalnego i Budżetu (1.01.2008–31.12.2012), wykonawca podzadania badawczego. Podzadanie: *Elektrochemiczne sensory chloru i amoniaku*, Projekt badawczy EU. Detectors and sensors for measuring factors hazardous to environment – modelling and monitoring of treats, POIG.01.03.01-02-002/08-00 (1.01.2008 – 30.06.2012), wykonawca projektu
3. *Nanomateriały magnetyczne dla zastosowań biomedycznych „Pol-post-doc-II”* (PBZ/MEiN/01/2006), przyznany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach Funduszu Nauki i Technologii Polskiej (01.09.2009 – 31.08.2012), **kierownik projektu**
4. *Właściwości strukturalne i elektryczne kompozytów na osnowie tetragonalnego ditlenku cyrkonu*, projekt nr 012/05/B/ST8/02723 (19.02.2013 – 10.10.2015), wykonawca projektu
5. Polish National Center for Science (NCN) DEC-2011/03/B/ST7/01840, wykonawca projektu
6. Polish National Center for Science (NCN) OPUS Półprzewodnikowe nano-heterostruktury n-n i n-p w systemach rezystancyjnych sensorów gazu wspomaganych optycznie, wykonawca projektu
7. Polish National Center for Science (NCN) OPUS 2016/23/B/ ST8/00163 Struktura defektów oraz właściwości elektryczne tlenków metali przejściowych w zakresie średnich temperatur, wykonawca podzadania badawczego
8. Pakiet habilitacyjny IDUB 5006 – Procedura Wspomagająca zatrudnianie najlepszych kandydatów na stanowiskach asystentów, adiunktów i profesorów uczelni (01.02.2023 – 15.09.2025) **kierownik projektu**

Projekty krótkoterminowe finansowane przez ośrodki badawcze (czas badawczy):

- Hasylab DESY, Hamburg, Niemcy: *A XANES study of magnetite derived nanomaterials* (17.05 – 25.05.2009) **kierownik projektu**
- Elletra, Trieste, Włochy *Iron and magnetite derived carbon coated nanoparticle materials* (25.05 – 01.06.2009) **kierownik projektu**
- SOLARIS, Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego, Kraków, *Vanadium oxide thin films - XAS characterisation* (14.06.2018 – 18.06.2018) **kierownik projektu**
- SOLARIS, Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego, Kraków, *XAS studies of vanadium oxide thin films* (02.04.20 – 05.04.2024) **kierownik projektu**

7.3. Recenzje artykułów naukowych:

Wykonywałam recenzje artykułów naukowych w poniższych czasopismach:

- Journal of Materials Science Materials in Electronics,
- Coatings,
- International Journal of Hydrogen Energy,
- Sensors & Actuators: B. Chemical

7.4. Recenzje prac dyplomowych (inżynierskich i magisterskich):

1. Dźwiękowy odstraszacz gryzoni zasilany solarnie (*Solar-powered sonic rodent repeller*), Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji; autor: Mateusz Płachta, promotor: Barbara Swatowska 14 stycznia 2025 (data złożenia), 2 lutego 2025 (data obrony) (praca inżynierska)
2. Układ sterowania roletą okienną typu dzień – noc. (*Day-night roller blind control system*) Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji; autor: Jan Rudecki, promotor: Barbara Swatowska 18 stycznia 2024; 9 stycznia 2024 (praca inżynierska)
3. Parametry pracy ogniw słonecznych SunPower – możliwości aplikacyjne (*Application parameters of Sun Power solar cells*) Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji; autor: Jakub Kuczera, promotor: Barbara Swatowska 12 grudnia 2023, 30 listopada 2023 (praca magisterska)
4. Solarny powerbank jako źródło mobilnej energii. (*Solar powerbank as a source of mobile energy*) Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji, autor: Agata Krześniak, promotor: Barbara Swatowska, 25 stycznia 2023 (data złożenia); 15 stycznia 2023 (data obrony) (praca inżynierska)
5. Wpływ laminacji na sprawność ogniw PV (*Influence of lamination on the efficiency of PV cells*) Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji, autor: Szczepan Malaga, promotor: Barbara Swatowska, 29 października 2021 (data złożenia); 8 października 2021 (data obrony) (praca inżynierska)

7.5. Wskaźniki bibliometryczne

Zestawienie wszystkich punktowanych publikacji:

	Czasopismo	Rok publ.	IF w roku		Liczba punktów za publikację wg MNiSW w roku	
			publ.	2025	publ.	2025
1	Nukleonika	1999	0,321			
2	Neoplasma	1999	1,449			
3	Nukleonika	2000	0,321			
4	Nukleonika	2001	0,321			
5	Mutation Research	2001	4,111			
6	Radiation Physics and Chemistry	2009	1,149	3,3		70
7	Polish Journal of Radiology	2010		0,9	6	70
8	Sensors and Actuators B. Chemical	2012	3,535	7,7	40	200
9	Ceramic Materials/PTC	2013			5	
10	Reactivity of solids/ Ceramika	2013			5	
11	Journal of the American Ceramic Society	2014	2,61	3,8	45	100
12 ^I	Archives of Metallurgy and Materials/PAS	2015		0,7	30	40
13	Radiation Physics and Chemistry	2015	1,207	3,3	25	70
14	International Journal of Hydrogen Energy	2015	3,205	8,3	30	140
15	Procedia Engineering	2015			5	5
16	Sensors and Actuators B.Chemical	2016	5,401	7,7	40	200
17 ^I	Proceedings of SPIE	2016				5
18	Journal of Materials Science	2017	2,993	3,9	30	100
19 ^I	Proc. of the 3 rd Int. Conf. on Sensors and Electronic Instrumentation Advances	2017			5	5
20	Carbohydrate Polymers	2018	6,044	12,5	40	140
21	EYEC monograph	2018			2,5	
22	Sensors	2018	3,031	3,5	30	100
23	Journal of Electronic Materials	2019	1,676	2,5	40	40
24 ^I	Journal of Materials Science: Materials in Electronics	2020	2,478	2,8	70	70
25 ^I	Journal of Materials Science: Materials in Electronics	2022	2,8	2,8	70	70
26	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	2023	1,4	1,3	70	70
SUMA			44,752	64,3		

 - uwzględnione w głównym osiągnięciu hab, I – publikacje autorskie

ORCID: [0000-0003-4282-0050](https://orcid.org/0000-0003-4282-0050)

Scopus:

liczba publikacji: 16
indeks Hirscha: 10
liczba cytowań: 593
bez autocytowań: 586



This author profile is generated by Scopus 71

Schneider, Krystyna

AGH University of Krakow, Krakow, Poland • Scopus ID: 56305636900 •

[Show all information](#)

593

Citations by 560 documents

16

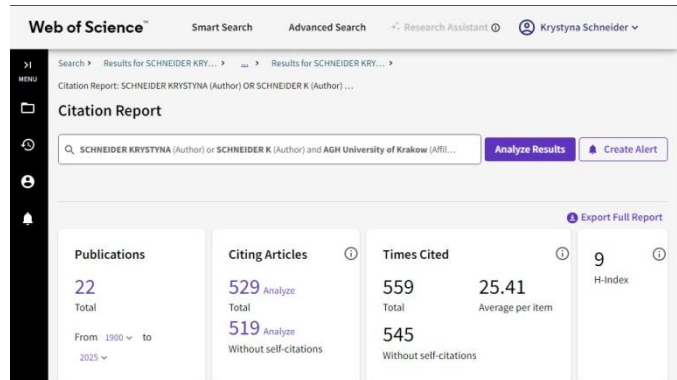
Documents

10

[h-index](#)

WEB of Science:

liczba publikacji: 22
indeks Hirscha: 9
liczba cytowań: 559
bez autocytowań: 545



Research Gate:

liczba publikacji: 21
indeks Hirscha: 11
liczba cytowań: 661



K. Schneider

AGH University of Krakow

Poland

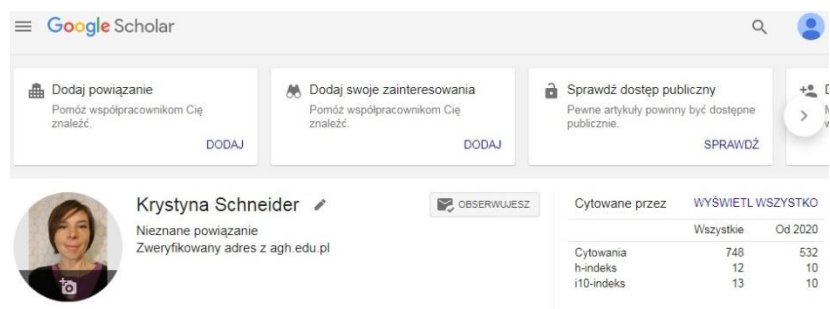
466.7 Research Interest Score

661 Citations

11 h-index

Google Scholar:

liczba publikacji: 49
indeks Hirscha: 12
liczba cytowań: 748



8. Syntetyczne podsumowanie działalności naukowo-badawczej oraz dydaktycznej i organizacyjnej

Moja ścieżka naukowa obejmuje szerokie spektrum zagadnień z różnych dziedzin fizyki powiązanych z elektroniką i nauk pokrewnych. Karierę rozpoczęłam od badań nad detekcją promieniowania widzialnego i ultrafioletowego za pomocą spektroskopii EPR (praca magisterska). Następnie zajęłam się tematyką dozymetryczną, prowadząc badania z wykorzystaniem materiałów biologicznych, takich jak rośliny z rodzaju *Tradescantia* oraz ludzkie chromosomy.

Pracę doktorską realizowałam w obszarze modelowania ośrodków geologicznych, z uwzględnieniem ich badania przy użyciu neutronów termicznych. Po uzyskaniu stopnia doktora, w ramach grantu PolPOSTDOC II, rozpoczęłam pracę w Katedrze Fizyki Ciała Stałego (WFiIS AGH), gdzie zajmowałam się badaniami nanomateriałów magnetycznych pod kątem ich zastosowania jako kontrastów w diagnostyce MRI.

Okres ten był dla mnie szczególnie ważny, ponieważ dzięki licznym wyjazdom do ośrodków synchrotronowych (DESY, ESRF, Elettra) zdobyłam cenne doświadczenie w zakresie badań spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego (XAS). Uzyskiwałam własne czasy pomiarowe, co wiązało się z koniecznością przygotowywania wniosków pomiarowych oraz umiejętnością ich uzasadniania.

Zdobyte doświadczenie w pracy z nanomateriałami pozwoliło mi na podjęcie badań w Instytucie Elektroniki (ówczesna Katedra Elektroniki), koncentrujących się na cienkich warstwach tlenków metali, głównie tlenków wanadu, do zastosowań sensorowych jako czujniki gazów. Dwukrotnie uzyskałam czas pomiarowy na synchrotronie SOLARIS badając cienkie warstwy tlenkowe.

Moje prace naukowo-badawcze, stanowiące podstawę dorobku habilitacyjnego ujęte są w cyklu publikacji [H1-H8] oraz w monografii M1. W monografii naukowej pt. *Vanadium oxides thin films – properties and applications*, wydanej przez American Academic Press, dokonałam krytycznego przeglądu literaturowego oraz omówiłam wyniki własnych badań zawartych w tym cyklu habilitacyjnym.

Prace te zrealizowałam po uzyskaniu stopnia doktora, w ramach działań statutowych i badań własnych przeprowadzonych w Instytucie Elektroniki WIEiT AGH w Krakowie. W autoreferacie przedstawiałam procesy technologiczne wytwarzania cienkich warstw tlenków wanadu VO_x ze szczególnym uwzględnieniem metod prowadzących do otrzymania materiałów krystalicznych.

Otrzymane warstwy były przedmiotem badań podstawowych, których celem było określenie ich właściwości strukturalnych, optycznych oraz elektrycznych.

Głównym celem moich badań było wyjaśnienie zjawiska przejścia półprzewodnik-metal (oznaczanego w literaturze terminem MIT – *Metal-Insulator Transition*) w cienkich warstwach V_2O_5 . Cel ten osiągnęłam dzięki kompleksowym badaniom strukturalnym, optycznym, elektrycznym, transportowym (dyfuzja chemiczna), a także analizom z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego.

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość teoretycznego doboru warunków syntezy oraz standaryzacji cienkich warstw poszczególnych tlenków wanadu.

W trakcie mojej kariery nawiązałam współpracę z naukowcami z ośrodków zagranicznych, co znacząco wpłynęło na poszerzenie mojej wiedzy oraz rozwój umiejętności badawczych.

Jestem współautorką wielu publikacji naukowych, z których 22 znajduje się w bazie Web of Science. Ponadto, 50 moich prac zostało zaprezentowanych w materiałach konferencyjnych. Mój łączny Impact Factor wynosi **41,517**. Liczba cytowań według bazy Web of Science wynosi **559** (bez autocytowań – **545**), natomiast według bazy Scopus – **586**. Mój indeks Hirscha wynosi: Scopus – **10**, Web of Science – **9**, ResearchGate – **11**, Google Scholar – **12**.

Aktywnie uczestniczę również w procesie recenzji artykułów naukowych publikowanych w czasopismach międzynarodowych, takich jak *Coatings*, *Sensors and Actuators B*, oraz prac dyplomowych. Pełniłam także funkcję promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim.

Poza działalnością badawczą angażuję się w pracę organizacyjną, dydaktyczną i popularyzatorską na Wydziale Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji. Wielokrotnie brałam udział w wydarzeniach popularyzujących naukę, takich jak Małopolska Noc Naukowców czy Festiwal Nauki w Krakowie. Prowadziłam zajęcia dydaktyczne na studiach stacjonarnych i niestacjonarnych.