

**Review of the PhD thesis: "Study of Ag-doped Ge-Sb-Se glasses for solid state ionic conductors: Development of Random-walk model for impedance spectroscopy" by Deepak S. Patil.**

Submitted work is devoted to the study of preparation and properties namely to the ionic conductivity of chalcogenide glasses of  $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ ,  $20Li_{1-x}Ga_2S_3-(80-x)GeS_2$ ,  $Ag_x(Ge_{28}Sb_{12}Se_{60})$ ,  $Ag_x(Ge_{16}Sb_{12}Se_{72})$  and  $Ag_x(Ge_{18}Sb_{10}Se_{72})$ , respectively. The author prepared and studied around 40 different chemical compositions. Two methods of the glasses preparation have been examined that is classical melt quench method and mechano-synthesis. The author has done a large amount of experimental work in the synthesis of glasses, in the study of certain physical properties and namely in the study of the ionic conductivity using the impedance spectroscopy of the glasses prepared.

After reading the work, which was not easy, I must say that my impression of the work is twofold.

1. From a formal point of view it seems to be certain that the thesis was written in a hurry.

(i) The English would deserve some correction/improvement on many pages.

(ii) Text dissertation contains some shortcomings. Only for a brief illustration:

- p.21 The term "wrong bonds" was originally used for homopolar bonds like Ge-Ge/As-As in stoichiometric compositions like  $Ge(S,Se)_2/As_2(S,Se)_3$ . In  $Ge_2S_3$  or  $As_4S_4$  compositions and also in the glasses with the formal chalcogen understoichiometry Ge-Ge/As-As bonds are not wrong bonds.

-p.38 Relation 2-19 is valid also for hopping transport in certain crystalline solid where a strong localization exists, for instance highly anisotropic layered semiconductors.

-p.48 I am not very sure that the basic difference between "power compensated" and "heat flow" DSC is only in the existence of two or one chamber for a sample and standard.

-p. 55 relation 3-11 is too simple for correct use since the reflectivity is omitted.

-p.142 I am little bit confused what does it mean  $Ge^-Ag^+Ge^+$  structure?

(iii) The organization of dissertation is very similar to the organization of the articles in some journals like JNCS which means that the sections Results and Discussion are strictly separated. For standard article in the range 4-10 pp. such arrangement is reasonable but in the case of the thesis considered it is not very convenient because reader often has to go back by about 50 pp.

2. From a non-formal point of view there is no doubt that the work is very good basis for PhD defense because the main contribution of this work, resulting also from fruitful cooperation with prof. Koichi Shimakawa, is a new approach, Random walk model (RWM), to the study of the ionic conductivity using the impedance spectroscopy. I see great advantage of RWM in two facts: (i)

contrary to EEC model RWM is based much more on physical principles and (ii) in determination of some important parameters of ionic transport namely the number of mobile ions, the diffusion coefficient, the hopping relaxation time, etc. Convenient is that the author is looking for linking of the results of RWM application with the results of Raman spectra interpretation. In my opinion obtained experimental results and their evaluation and interpretation represents self-consistent and respectable output. It is not surprising that significant results of the thesis considered have already been published in prestige journals. As far as I know the microscopical mechanism of ionic conduction in non-crystalline solids is still not fully clear. Nevertheless I would like to know the author's opinion on the following items:

1. From the microscopical point of view  $\text{Ag}^+$  ion motion is rather via Schotky-like positions, via Frenkel-like positions or is it the case of "molten sublattice type", which at least in crystalline solids is characterized by rather low activation energy in comparison with the transport within "point-like" type defects?
2. What coordination is assumed for Ag atoms participating in the network formation?
3. In Ag-GeSe<sub>2</sub> system from the concentration of Ag atom above 12% the system starts to be inhomogeneous owing to formation of Ag<sub>2</sub>S and/or Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> (SAXS). Truly to say I would expect formation of such compounds and possible inhomogeneous nature of the glasses from R and S batches for let say: [Ag]>10at%. It seems that rather constant T<sub>g</sub> values, you observed even for [Ag]>5at%, could be taken as an indication of possible inhomogeneous nature of some glasses from R and S batches.
4. Is thermal stability of LiI-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> sufficient to reach reproducible results?

#### Conclusion

Deepak S. Patil realized a large amount of work in the experiment and in the results evaluation and interpretation. His PhD thesis brings new and original and very useful way, RWM, for study of ionic conductivity in glasses employing impedance spectroscopy. The results of his PhD thesis were published in five papers in well reputed scientific journals and were presented in 18 contributions at various international meetings and conferences. I strongly recommend to accept this PhD thesis for defense.

  
Ladislav Tichý

## Oponentský posudek disertační práce:

### **Mgr. Deepak S. Patil: „STUDY OF Ag – DOPED Ge-Sb-Se GLASSES FOR SOLID STATE IONIC CONDUCTORS: Development of Random-walk Model for Impedance Spectroscopy“**

Předložená disertační práce je věnována převážně experimentálnímu studiu rychlých iontových vodičů (anglická zkratka FIC) ve formě chalkogenidových skel. Jedná se o perspektivní materiály s velkým aplikačním potenciálem, ať už v oblasti paměťových cel, iontových baterií, senzorů, elektrod apod. Mezi rychlé iontové vodiče, vyznačující se vysokou pohyblivostí nositelů náboje, patří chalkogenidová skla dopovaná monovalentními kovy jako Ag, Li, Na, Cu apod. Autor se ve své práci zabývá skly dopovanými stříbrem a lithiem, včetně syntézy a modelového popisu.

Práce samotná je po formální stránce členěna do šesti kapitol mimo úvodního abstraktu práce a bibliografie, jež obsahuje 116 citací. Následuje seznam publikací disertanta (8) a konferenčních příspěvků (18). O kvalitě práce svědčí už jen to, že tématu práce je věnováno 5 publikací v mezinárodních časopisech s nenulovým IF.

Po stručném úvodu ve formě abstraktu následuje v první kapitole historický úvod do problematiky a přehledné shrnutí cílů práce. Ve druhé kapitole se disertant věnuje vývoji nového modelu pro popis rychlých iontových vodičů, založeného na teorii pravděpodobnosti s využitím náhodné procházky. Vývoj tohoto modelu a to, že se podařilo získat kvalitativní i kvantitativní shodu s experimentem, patří k nejcennějším výsledkům celé práce. Model je založen na simulaci náhodných potenciálových bariér s různým obsazením a s různou pravděpodobností přeskočení nositelů náboje.

V následující kapitole se doktorand věnuje poměrně detailnímu popisu experimentálních a analytických technik využitých při řešení práce, včetně metodiky přípravy dopovaných skel.

Těžiště vlastní práce začíná čtvrtou kapitolou, která je věnována syntéze vzorků, experimentálnímu studiu připravených vzorků a přehledné prezentaci naměřených dat. Pátá kapitola je pak věnována diskusi naměřených dat. Zde bych autorovi vytkl horší čitelnost práce, kdy je čtenář odkazován do následující či předchozí kapitoly práce, dle toho, zda zrovna čte naměřené výsledky či jejich diskusi. Ve velkém souboru prezentovaných dat se čtenář rychle ztrácí a musí dohledávat, které výsledky autor právě diskutuje. Z toho důvodu by bylo vhodnější diskutovat výsledky průběžně, spolu s jejich prezentací. Další jev, který ztěžuje čitelnost práce je to, že popisy obrázků jsou často na následující straně díky špatnému zalomení stran.

Následuje závěr práce, kde autor přehledně shrnuje dosažené cíle celé práce.

Zde považuji za nutné zdůraznit, že za tímto stručným popisem se skrývá obrovské množství práce ve vývoji modelové metodiky, v získání experimentálních dat a jejich vyhodnocení. Z formálního hlediska bych rád ocenil přehlednost grafů a jejich dobrou čitelnost a v této souvislosti bych se rád zeptal, zda je možné, že výrazný rozptyl dat v oblasti nízkých koncentrací Ag může být způsoben nehomogenním rozpouštěním stříbra ve vzorku a s tím související tvorbou klastrů?

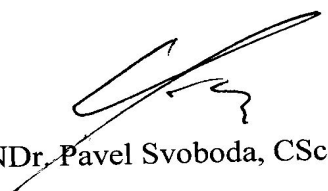
Uvedenými výtkami nechci nikterak zpochybňovat kvalitu předložené práce, nepochybně obsahuje velké množství cenných experimentálních výsledků a úspěšný modelový popis. Rád konstatuji, že Mgr. Deepak S. Patil předložil práci, která je zejména po metodologické stránce významným příspěvkem do vysoce aktuálního výzkumného programu.

Disertant jednoznačně prokázal schopnost samostatné vědecké práce, využití dostupného experimentálního vybavení, kritické analýzy výsledků a jejich interpretace v rámci jím vytvořeného modelu poskytujícího jak kvalitativní, tak i kvantitativní parametry relaxačních časů, difuzivity, koncentrace nositelů náboje apod. Práce rozhodně není uzavřenou kapitolou, autor má předpoklady

pro samostatnou tvořivou práci. Domnívám se, že práce rozhodně splňuje požadavky kladené na disertační práci.

Práci doporučuji k obhajobě a věřím, že po úspěšné obhajobě bude Mgr. Patilovi přiznán titul Doktor.

V Praze, 24.11.2015



doc. RNDr. Pavel Svoboda, CSc.

## Opponent review

of the dissertation of

**Mgr. Deepak Patil „Study of Ag – Doped Ge-Sb-Se Glasses for Solid State Ionic Conductors : Development of Random-walk Model for Impedance Spectroscopy“,**

elaborated at the Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology of Pardubice University.

The supervisor of the dissertation is prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.

During his postgradual study, Mgr. Deepak S. Patil has dealt with current issue of preparation and study of properties of ionic conductive of glasses in Ge – Sb – Se system with an addition of Ag. As the main observed property was chosen the ionic conductivity. This was observed by impedance spectroscopy. In his work he has set out a demanding aim of development of „random walk“ model for elaboration of results obtained from impedance spectroscopy measurements.

Submitted thesis is very extensive, containing 173 pages. Author used 116 references of scientific literature. Nevertheless, the uncommon extent was mainly due to multiple repetitions of more or less the same text in various chapters, as well as due to stating of impedance spectroscopy results in different forms, which were obtained by calculation from the same basic data, thus not bringing new information. This altogether led to disarrangement of the thesis.

Unfortunately the thesis has some formal deficiencies, mainly in symbols. Author kept changing without explanation the symbols for real (re  $Z$ ,  $Z'$  and  $Z_1$ ) and imaginary (img  $Z$ ,  $Z''$  a  $Z_2$ ) part of complex number. Also the minus sign was used inconsistently while signing the y – axis  $Z_2$ , for example pictures 2.10 and 2.12.

There are some mistakes in equations, for example – instead of + in equation 2.9. Also some references to equations are wrong, for example at page 51 ... third quantity from equation (3-2), ... Fresnel losses, the equation (1-3) has ... str. 93 ... using equation (3-8) and ...

Many evaluations of temperature dependence, for example  $\sigma(0)$ , using Arrhenius equation, lack the sign of logarithm in description of y – axis.

Stating results of chemical analyses via figures is very confusing (fig. 4.24). Stating of accuracy of all chemical analyses determinations is also missing.

Some of stated definitions are very vague.

First of them is the definition of temperature of glass transition ( $T_g$ ) on the page 21. According to this I would like to ask doctoral student for explanation of transformation

interval of glasses and why there is often stated that  $T_g$  value depends on thermal history of glass.

Second one is the relation 2-20 on page 38. I would like to ask doctoral student for explanation of deduction of this relation and for definition of relaxation time  $\tau$  such.

Part 2.4 Random walk (RW) model should be much more theoretically explained and I would appreciate mainly acquainting and citing of research works done in this field, such as:

Roling B., What do electrical conductivity and electrical modulus spectra tell us about the mechanisms of ion transport processes in melts, glasses, and crystals? *Journal of Non-Crystalline Solids* 244 (1999) 34-43

Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications, Second Edition, Edited by Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, ISBN: 0-471-64749-7.

as well a

Karel MICKA: Introduction into the theory of impedance measurements. VŠChT, Praha 2001, ISBN 80-7080-421-2

My next question is also related to "random-walk model". During the whole text doctoral student refers to fitting of measured data. Could he state the approaches that he used? Was non-linear least squares model, or other optimization methods, used? According to what was individual fit assessed as good?

Third unclear definition is relation 3-5 on page 51. Could doctoral student state the units of absorbance (A), reflectance (R) and transmittance (T) and also state the ranges in which they can vary? I would also like to ask for correct definition of Lambert – Beer law (relation 3-11, page 55).

On the other hand it is necessary to appreciate the extent of experimental work done and the results of determinations that are great contribution to this field of study. The publication activity should also be highlighted.

As conclusion I state that Mgr. Deepak Patila showed his ability of independent scientific work mainly by his practical activity, but also by theoretical evaluation of obtained results.

Thus I **recommend** the submitted thesis for defense.



Alfonz Plško