

dr hab. Jan Łażewski
profesor nadzwyczajny
Instytutu Fizyki Jądrowej
Polskiej Akademii Nauk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Piotra Zwoleńskiego
pt. *„Teoretyczne badania wpływu domieszkowania na strukturę elektronową i własności transportowe stopów krzemku magnezu wykazujących silny efekt Seebecka”*

Blisko dwa wieki temu, w roku 1821, Thomas Johann Seebeck odkrył i opisał zjawisko termoelektryczne. Po dwustu latach od tego odkrycia konwersja energii cieplnej na elektryczną (i na odwrót) jest nie tylko tematem na nowo modnym, ale również – a może przede wszystkim – tematem ważnym z aplikacyjnego punktu widzenia. W obecnych czasach szczególnie istotnymi jej aspektami stają się oszczędność energii, jak również ochrona środowiska. Szeroki wachlarz potencjalnych zastosowań obejmuje różne dziedziny techniki: od przemysłu motoryzacyjnego z odzyskiwaniem energii cieplnej w silnikach spalinowych, po programy kosmiczne z bezawaryjnymi, bo pozbawionymi ruchomych części, napędami sond kosmicznych. Stąd duże zapotrzebowanie na wdrożenia inżynierskie, ale również eksperymentalne i teoretyczne badania podstawowe w tym zakresie.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska magistra inżyniera Piotra Zwoleńskiego pt. *„Teoretyczne badania wpływu domieszkowania na strukturę elektronową i własności transportowe stopów krzemku magnezu wykazujących silny efekt Seebecka”* doskonale wpisuje się w ten gorący dzisiaj temat. Wybrany materiał bazowy (matryca Mg_2Si), zbudowany z szeroko dostępnych, tanich i stosunkowo lekkich pierwiastków, krystalizuje w stabilnej strukturze, gwarantującej dużą trwałość oraz odporność na warunki zewnętrzne w ewentualnych zastosowaniach praktycznych. Obiecujące wyniki eksperymentów dla samej matrycy, jak również kilku wprowadzonych do niej domieszek, znane przed rozpoczęciem recenzowanych badań, w pełni uzasadniają ich podjęcie.

Rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów. Po krótkim zarysowaniu celu i motywacji pracy autor przedstawił zastosowane metody obliczeniowe, scharakteryzował badane materiały oraz dokonał obszernego przeglądu literatury. W kolejnych trzech rozdziałach doktorant zaprezentował własne wyniki. Dzieło wieńczy krótkie podsumowanie a także spisy literatury oraz zamieszczonych w tekście tabel i rysunków. Do rozprawy zostało dołączonych pięć publikacji naukowych, których mgr inż. Zwoleński jest współautorem, zawierających m.in. wyniki otrzymane w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Przystępując do badań, doktorant postawił sobie bardzo ambitny cel, jakim jest przebadanie pod kątem przydatności do stworzenia nowych materiałów termoelektrycznych kilkudziesięciu różnych domieszek rozpuszczonych w matrycy Mg_2Si . Dodatkowym atutem miało być znalezienie takiego domieszkowania, które umożliwi w ramach jednej matrycy stworzenie warstw typu *n* i *p*. Uważam, że postawiony cel został osiągnięty i szczegółowo opisany w przedstawionej dysertacji. Zwięźle napisana część teoretyczna pracy daje podstawy do uznania, iż autor dobrze rozumie opisywane zjawiska i swobodnie porusza się po tematyce związanej z rozprawą. W kilku podrozdziałach doktorant jasno opisuje efekty termoelektryczne, analizując poszczególne równania zawarte w zwięzłej formule „czworoboku” termoelektrycznego Onsagera. Klarownie wyjaśnia związki termoelektrycznych własności materiałów z ich strukturą pasmową. W końcu definiuje najistotniejszą dla pracy wielkość, jaką jest dobroć termoelektryczna.

Wszystkie wykonane w pracy obliczenia bazują na teorii funkcjonału gęstości (DFT). Zaletą podejścia z pierwszych zasad jest brak jakichkolwiek parametrów dopasowywanych. Jedyną

wielkością wziętą z eksperymentu jest w pracy stała sieci krystalicznej, modyfikowana w układach domieszkowanych zgodnie z prawem Vegarda. W obliczeniach doktorant posłużył się gotowym oprogramowaniem napisanym przez prof. Stanisława Kaprzyka, od wielu lat współpracującego z promotorem recenzowanej dysertacji. Zrozumiałe opisując metodę Korringi-Kohna-Rostokera (w skrócie KKR), jak również przybliżenie koherentnego potencjału (CPA), na których opierają się użyte pakiety, mgr inż. Zwoleński pokazuje, że nie korzysta z nich jak z „czarnej skrzynki”. Skuteczne przeprowadzenie obliczeń dla wąskoprzerwowych półprzewodników z domieszką, a w szczególności kryształów z wakansjami i atomami w pozycjach międzywęzłowych, jest czytelnym dowodem dużej biegłości w obsłudze wykorzystywanego narzędzia. Szkoda, że dla kompletności przekazu w pracy zabrakło dyskusji dlaczego i w jakich granicach do opisu zjawisk opartych na zmianie temperatury stosują się wyniki obliczeń uzyskanych dla stanu podstawowego, czyli w temperaturze zera bezwzględnego ($T=0K$).

Przedstawione badania dotyczą związków magnezu o ogólnej formule Mg_2X , gdzie X jest pierwiastkiem grupy IVA (Si, Ge, Sn i Pb). Krystalizują one w strukturze anty-fluorytu opisywanej przestrzenną grupą symetrii $Fm\bar{3}m$ (sklasyfikowaną w Tablicach Międzynarodowych pod numerem 225) o powierzchniowo centrowanej kubicznej komórce elementarnej. Struktura ta zbudowana jest ze sztywnych tetraedrów otaczających atomy magnezu, obsadzonych w narożach czterema atomami X. Charakteryzując badane materiały, autor dokonuje szczegółowego przeglądu literatury tematu (40 pozycji, 10 stron tekstu), zestawiając najistotniejsze wyniki i wnioski. Niezrozumiałe jest dla mnie uporządkowanie chronologiczne tego zestawienia (determinowane czasem ukazania się danej publikacji). Bardziej uzasadnione wydaje się w tym miejscu tematyczne pogrupowanie cytowanych doniesień i wyciągnięcie ogólnych wniosków.

Omówienie wyników własnych doktorant rozpoczyna od zaprezentowania wyliczonej struktury pasmowej czystego związku oraz jego stopów w ramach rodziny Mg_2X . Ze względu na duże podobieństwo struktury elektronowej związków z krzemem, germanem i cyną większość obliczeń dla układów domieszkowanych została ograniczona do matrycy Mg_2Si . Rozpatrywane domieszki ze względu na podobieństwo elektroujemności (w skali Paulinga) zostały podzielone na trzy grupy: (i) o elektroujemności zbliżonej do magnezu, preferujące węzły sieci obsadzone przez Mg, (ii) o elektroujemności zbliżonej do krzemu i podstawiające wyłącznie atomy Si oraz (iii) o elektroujemnościach pośrednich mogących się lokować w obu podsieciach. Dodatkowo przeanalizowano wpływ wakansji w obu podsieciach oraz przesunięcie atomów matrycy do pozycji międzywęzłowych. Dla każdego przypadku wyliczono widmo gęstości stanów elektronowych z rozbiem na orbitalne składowe s , p i d . Lokalizacja stanów domieszki w widmie matrycy i ich wzajemne oddziaływanie zostały w pracy szczegółowo przedyskutowane. Pewien niedosyt pozostawia natomiast przedostatni rozdział, dotyczący szacowania energii formowania i stabilności defektów punktowych. Uważam, że ten – bardzo istotny z punktu widzenia ewentualnego wykorzystania wyników recenzowanej pracy – temat został przez autora potraktowany zbyt lakonicznie, a bardzo ciekawe wyniki, prezentowane w tej części, słabo wyeksponowane. Całkowite pominięcie efektów dynamicznych w materiałach mających pracować w wysokich temperaturach, wymaga szerszego omówienia. Z drugiej strony mam świadomość, że poszerzenie – i tak już bogatej w treści pracy – należało w pewnym momencie zakończyć. Mam nadzieję, że temat nie trafi do przysłowiowej szuflady i doczeka się rozwinięcia w najbliższych latach.

Bibliografia pracy obejmuje łącznie 99 pozycji. W sposób naturalny większość cytowań przypada na wstęp, część teoretyczną (w tym omówienie metod obliczeniowych) i przegląd literatury tematu. Niestety w dyskusji wyników powtarza się jedynie kilka cytowań, co wskazuje na słabe osadzenie tych pierwszych w aktualnej wiedzy. Autor wyraźnie stroni od pokazania zalet, ale i słabości otrzymanych rezultatów na tle innych badań.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam:

- kompleksowe przebadanie jedną metodą struktury pasmowej dla 55 domieszek (w tym magnetycznych i ciężkich) o różnych wartościach elektroujemności: 12 o elektroujemności zbliżonej do magnezu, 33 do krzemu i 10 o wartościach pośrednich, rozpuszczonych w kryształach Mg_2Si ;

- wykazanie, że wprowadzenie wakansji (usunięcie atomu) w dowolnej podsieci prowadzi do podobnych zmian w strukturze pasmowej co wprowadzane domieszki;
- wskazanie kilku domieszek akceptorowych (B, Mo i Ru w pozycji Si/Ge lub Li na podsieci Mg) wymuszających w matrycy przewodnictwo dziurowe (typu p);
- udowodnienie, że defekty punktowe, nawet w niedomieszkowanym materiale, mogą prowadzić do przewodnictwa zarówno typu n jak i p w zależności od podsieci;
- zbadanie stabilności kilku wybranych układów domieszkowanych przez oszacowanie energii formowania.

Na uwagę zasługuje również fakt, iż wyniki opisane w dysertacji zostały częściowo opublikowane w pięciu artykułach, m.in. w *Journal of Alloys and Compounds* (IF 2.999) i *Journal of Electronic Materials* (IF 1.798), w których mgr inż. Piotr Zwoleński jest pierwszym autorem.

Do głównych mankamentów pracy moim zdaniem należą:

- przy formułowaniu celu pracy: poruszenie zbyt wielu wątków, bez konkretnego wskazania głównego celu rozprawy;
- w przeglądzie literatury: brak podsumowania i wyciągnięcia ogólnych wniosków; dla większej przejrzystości można było też pogrupować cytowane prace w bloki tematyczne;
- przy prezentacji metod obliczeniowych i charakteryzowaniu materiałów: brak porównania – choćby częściowego i pośredniego – otrzymanych wyników z wielkościami pochodzącymi z eksperymentów i przekonania czytelnika, że wybrane oprogramowanie (stosowane z powodzeniem w innych klasach materiałów) i przyjęta metodologia nadają się do rozwiązania postawionego w pracy problemu;
- przy interpretacji wyników: brak szerszego odniesienia do bogatej literatury tematu;
- dla wyselekcjonowanych (najciekawszych zdaniem autora) układów: wyliczenie jedynie energii formowania i sprawdzenie możliwości (z punktu widzenia energii swobodnej) tworzenia bez zbadania stabilności dynamicznej choćby jednego z nich.

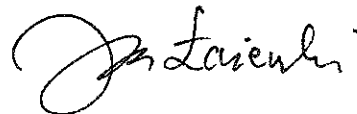
Praca jest napisana poprawną polszczyzną, bardzo klarownie i jasno. Rysunki, których w rozprawie jest aż 58, zostały starannie przygotowane i czytelnie opisane. W tekście zauważyłem jedynie kilka usterek językowych, które nie umniejszają wartości merytorycznej pracy:

- str. 5, l. 7: zamiast „termoelektrycznych”, powinno być „termoelektrycznych”;
- str. 6, l. 20: zamiast „nierelatywistyna”, powinno być „nierelatywistyczna”;
- na rysunkach od 30 do 53: podsieci w Mg_2Si oznaczono mylnie małymi literami (mg) i (si);
- str. 9, wiersz 3 i 5: w opisie „czworoboku” termoelektrycznego zamieniono słowa „lewej” i „prawej”;
- str. 9, w. 23: zamiast „termoelektrycznych”, powinno być „termoelektrycznych”;
- str. 14, komentarz do wzoru (8) jest niekonsekwentny: „ $\mu(E)$ nie zależy od E ”;
- str. 22, l. 7: zamiast „koheretny”, powinno być „koherentny”;
- str. 22, l. 16: zamiast „wakasje”, powinno być „wakansje”;
- niektóre opisy na rysunkach są w języku angielskim (np. total, Mg/Si-rich limit);
- str. 57, l. 20: zamiast „wakasji”, powinno być „wakansji”;
- str. 58, l. 2: „powstanie potężnych pików” można by zastąpić określeniem „zlokalizowane stany atomów na przeciwnej podsieci”;
- str. 62, l. 11: zamiast „systematycznego umówienia”, powinno być „systematycznego

omówienia”;

- odwołania do rysunków 23, 24 i 25 znajdują się 3 strony wcześniej przed ich umieszczeniem;
- str. 72, l. 9: zamiast „elektrujemności”, powinno być „elektroujemności”;
- str. 107, l. 2: zamiast „ E_F zostaje przesunięty” powinno być „poziom E_F zostaje przesunięty” lub „ E_F zostaje przesunięta”;
- str. 113, l. 5 od dołu: zamiast „wiele wyników ... zostało zaprezentowane” powinno być „wiele wyników ... zostało zaprezentowanych”;
- na wszystkich rysunkach i w tabelach konsekwentnie odstąpiono od polskich zasad pisowni ułamków dziesiętnych, oddzielając części dziesiętne kropką zamiast przecinkiem;
- w spisie literatury brak konsekwencji w skracaniu nazw niektórych czasopism i kolejności pozycji: tom, strona, rok wydania.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pt. *„Teoretyczne badania wpływu domieszkowania na strukturę elektronową i własności transportowe stopów krzemku magnezu wykazujących silny efekt Seebecka”* zawiera wiele nowych, ważnych wyników i w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie o tytule i stopniach naukowych. Dlatego wnoszę o dopuszczenie jej autora, magistra inżyniera Piotra Zwoleńskiego, do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Jan Łażewski

Kraków, 17. listopada 2015.