

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Kraków 21.11.2015

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**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Piotra Zwoleńskiego została zrealizowana na Wydziale Fizyki i Informatyki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki POKL.04.01.01-00-434/08-02 finansowanego ze środków Unii Europejskiej. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Janusz Tobiła.

Przedmiotem dysertacji jest analiza wpływu wybranych domieszek na strukturę elektronową oraz właściwości transportowe krzemku magnezu Mg_2Si jak i jego roztworów stałych z Mg_2Sn oraz Mg_2Ge . Materiały na bazie krzemku magnezu w ostatnich latach przykuwają uwagę wielu grup badawczych ze względu na bardzo interesujące właściwości termoelektryczne, które w zestawieniu z niską gęstością oraz niską ceną składników mogą czynić je przydatnymi do konstrukcji nowoczesnych, wydajnych i tanich generatorów termoelektrycznych.

Praca liczy 124 strony, składa się z 7 rozdziałów, zawiera 58 rysunków i 13 tabel a spis literatury składa się ze 100 pozycji. Na końcu załączono 5 reprintów publikacji, z których w 4 doktorant jest pierwszym autorem. Cztery z zamieszczonych pozycji zostały opublikowane w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej.

Praca ma klasyczny układ; rozpoczyna się **wprowadzeniem**, w którym przedstawiono cel i motywację badań. Następnie nakreślono teoretyczne podstawy zjawisk termoelektrycznych włączając też opis fenomenologiczny na bazie teorii Onsagera. **Rozdział drugi** dotyczy stosowanych w pracy metod numerycznych. Obliczenia struktur elektronowych wykonywano za pomocą samouzdognionej metody Korringi–Kohna–Rostokera (KKR) w ramach formalizmu funkcji Greena. Oryginalny kod programu został opracowany przez prof. S. Kaprzyka. W przypadku obliczeń dla układów nieuporządkowanych (stopy, układy zdefektowane) zastosowano przybliżenie koherentnego potencjału (CPA).

Kolejny rozdział zawiera opis podstawowych właściwości strukturalnych oraz fizycznych (termoelektrycznych, mechanicznych) związków typu Mg_2X (gdzie X: Si, Ge, Sn) jak i szczegółowych problemów badawczych związanych z domieszkowaniem tych układów. Rozdział ten uzupełniony jest przeglądem literatury przedmiotu, który ma postać spisu krótkich streszczeń (abstraktów) wybranych



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



AGH
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA
W KRAKOWIE

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



1

publikacji. Abstrakty zostały uporządkowane w sposób chronologiczny ale zdaniem recenzenta korzystne byłoby także dodatkowe ich pogrupowanie w podrozdziałach np. wg klucza rzeczowego: preparatyka, właściwości strukturalne, właściwości termoelektryczne, obliczenia struktury elektronowej, etc. oraz zaopatrzenie tych podrozdziałów krótkim podsumowaniem. Ułatwiłoby to znacznie Doktorantowi ocenę ważności i aktualności postawionych celów badawczych a także późniejsze porównanie własnych wyników badań z wynikami teoretycznymi i eksperymentalnymi innych autorów. Natomiast recenzent miałby łatwiejsze zadanie jeśli chodzi o analizę aktualnego stanu wiedzy i ocenę wkładu Autora w rozwój tematyki badawczej.

Rozdział czwarty rozpoczyna opis badań własnych Doktoranta. Przedstawiono tutaj wyniki obliczeń struktur elektronowych wyjściowych materiałów, tj.: niedomieszkowanych związków (Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_2Ge) jak i pseudodwuskładnikowych roztworów stałych (stopów) Mg_2Si - Mg_2Sn oraz Mg_2Si - Mg_2Ge . Określono zasadnicze cechy struktur pasmowych, w tym szerokości przerwy wzbronionej i położenie poziomu Fermiego względem wierzchołków pasm przewodnictwa i walencyjnych.

Rozdział piąty dotyczy badań struktury elektronowej domieszek w Mg_2Si . Szczególną uwagę recenzenta zwrócił podjęty ważny temat domieszek akceptorowych, gdyż jak dotąd nikomu na świecie nie udało się opracować wystarczająco efektywnych materiałów termoelektrycznych bazujących na krzemku magnezu o przewodnictwie typu p . Doktorant rozważa m.in. możliwość wprowadzania domieszek Ag, Al, Ga, Zn oraz B w pozycję Mg lub Si. Zdaniem recenzenta trochę szkoda, że w kontekście zagadnienia o tak dużej wadze Doktorant ograniczył badania do analizy wpływu położenia poziomu Fermiego na przewidywany typ przewodnictwa oraz wskazania jedynie ogólnych przesłanek dotyczących stabilności domieszek w rozważanych pozycjach.

Autor pracy przeprowadza natomiast systematyczne analizy wpływu kilkunastu innych domieszek pochodzących z bloków s , p oraz d układu okresowego. W celu ograniczenia liczby badanych przypadków i odrzucenia tych, które z chemicznego punktu widzenia są mało prawdopodobne, stosuje m.in. metodę opartą na skali elektroujemności Paulinga. Sama próba eliminacji z programu badań teoretycznych układów, które czy to z powodów fizycznych czy też termodynamicznych nie mogą istnieć, jest godna pochwały. (Problem ten jest bowiem powszechny - nierzadko można natknąć się na prace teoretyczne opublikowane w dobrych czasopismach, dotyczące z pozoru interesujących układów, których istnienie z punktu widzenia zasad termodynamiki jest jednak niemożliwe). Tutaj recenzent ma jednak małą uwagę – używana przez Autora dysertacji skala Paulinga powstała w latach 30 ubiegłego wieku i ma charakter czysto empiryczny. Chemicy używają jej zazwyczaj z ostrożnością np. do wstępnego przewidywania charakteru wiązań, gdyż jej stosowanie nierzadko może prowadzić do błędnych wniosków. Na podstawie własnych doświadczeń recenzent może powiedzieć, że dokładniejsza analiza topologii gęstości elektronowych w odniesieniu do podobnych układów dawała czasem rezultaty przeciwne do spodziewanych. Dlatego chciałbym zachęcić Doktoranta, który ma świetne podstawy teoretyczne, by pokusił się o włączenie do swojego warsztatu najnowszych narzędzi numerycznych do tego typu przewidywań (wiele programów do obliczeń rozkładów ładunkowych dostępnych jest w wersji *shareware*).

Problem potwierdzenia możliwości istnienia wybranych układów Doktorant próbuje też częściowo przerzucić na barki eksperymentatorów. O ile rzeczywiście eksperymentalnie można potwierdzić, np. czy dany związek może istnieć lub czy też dana domieszka może zajmować zadaną pozycję, to dowód tezy przeciwnej jest trudny lub niemożliwy do przeprowadzenia. Nieudana synteza nie dowodzi



przecież, że np. danego związku otrzymać się nie da. Dlatego przy planowaniu swoich badań eksperymetatorzy w miarę możliwości korzystają z obliczeń termodynamicznych, które dają zwykle jednoznaczną odpowiedź na tego typu pytania.

Oczywiście w przypadku zagadnienia domieszkowania problem jest bardziej złożony – zwykle brakuje wystarczających danych termodynamicznych dotyczących możliwości tworzenia się różnorodnych defektów punktowych i trzeba odwoływać się do innych metod. Jedną z takich technik jest zyskująca na popularności metoda *Crystal Orbital Hamilton Population (COHP, lub jej nowsze warianty COOP i BCOOP)*, która umożliwia w niektórych przypadkach ilościowe wyznaczenie składowych wiążących i antywiązących wiązań nawet w przypadku defektów punktowych (atomów domieszek).

Dlatego niejako przy okazji Recenzent chciałby zapytać, czy zdaniem Doktoranta nie byłoby możliwe pozyskanie z wyników obliczeń metodą KKR-CPA dodatkowych informacji na temat rodzaju stanów (wiązące, antywiązące) oraz stopnia ich obsadzenia?

Taka informacja dotycząca stanów domieszkowych pojawiających się w pobliżu poziomu Fermiego lub wręcz obejmujących poziom Fermiego (tzw. „piki DOSu” wewnątrz przerwy) byłaby uzupełniająca w ocenie trwałości defektów je wywołujących.

Piki funkcji gęstości stanów (DOS) pojawiające się wewnątrz przerwy wzbronionej stanowią przedmiot szczególnego zainteresowania Doktoranta ze względu na to, że mogą świadczyć o możliwości zaistnienia tzw. zjawiska rezonansu, które z kolei może wpływać korzystnie na zwiększenie współczynnika Seebecka. Zjawisko to jest jednak opisane w pracy dość enigmatycznie. **Czy Doktorant mógłby wyjaśnić, w jaki sposób odróżnia tzw. „piki rezonansowe” od zwykłych?**

Z perspektywy recenzenta największą wartość analizowanej rozprawy doktorskiej stanowi **Rozdział 6**, który dotyczy obliczeń energii tworzenia i analizy stabilności defektów punktowych. Doktorant opisał tu szczegółowo możliwości tworzenia się defektów w postaci wakancji w różnych podsieciach. Istnienie defektów zdaje się determinować właściwości termoelektryczne i chemiczne zarówno Mg_2Si jak i jego stopów. Przykładowo, zgodnie z obliczeniami struktury elektronowej niedomieszkowany Mg_2Si powinien mieć tendencje do przewodnictwa typu p . Niemniej jednak wszystkie dotychczasowe prace eksperymentalne wskazują na ujemny znak współczynnika Seebecka i Halla. Przyczyną rozbieżności wydaje się więc być złożona struktura defektowa krzemku magnezu, której istotne cechy wyjaśnione są w omawianym rozdziale. Tworzenie się defektów może być też przyczyną problemów z związanymi z próbami akceptorowego domieszkowania Mg_2Si . Jako przykład mogę podać ostatnią pracę doktorską mojego doktoranta, który zajmował się m.in. problematyką substytucyjnego wprowadzania domieszki Li w strukturę Mg_2Si . Pojawiające się w tym układzie anomalie (np. wzrost współczynnika Seebecka oraz spadek przewodnictwa elektrycznego wraz ze wzrostem nominalnej zawartości litu) można było uzasadnić kompensującym wpływem powstających defektów. W wyjaśnieniu tych zagadnień powyższe wyniki pracy pana Piotra Zwoleńskiego, opublikowane w *Journal of Alloys and Compounds* w 2015 r., okazały się być nadzwyczaj cenne.

Rozdział 6 dotyczy także innych bardzo ważnych zagadnień, związanych z możliwościami tworzenia się roztworów stałych w układach pseudodwuskładnikowych Mg_2Si-Mg_2Sn oraz Mg_2Si-Mg_2Ge . Uzyskane rezultaty obliczeń z jednej strony w pełni wyjaśniają wyniki eksperymentów a z drugiej, w przypadku roztworów Mg_2Si-Mg_2Sn , mogą być z powodzeniem wykorzystane np.: w planowaniu badań dotyczących ich kontrolowanego rozpadu spinodalnego.



Uwagi edytorskie

Szata graficzna pracy nie budzi zastrzeżeń. Praca zasadniczo została napisana jasnym i zrozumiałym językiem. Pewną przeszkodę w lekturze rozprawy stanowi jednak brak objaśnień symboli występujących w niektórych wzorach (np. Eq. 12-15; str. 19-20) lub też objaśnienia czasem znajdują się w miejscu odległym od symbolu matematycznego. Zwyczajowo rozwiązuje się to przez zamieszczenie na początku zbiorczej tabeli z symbolami występującymi w pracy. Niejako przy okazji, sporządzenie takiej tabeli przyczynia się do uniknięcia konfliktów niektórych oznaczeń (np. występujący w pracy symbol S – współczynnik Seebecka oraz S_k - promienie sfer typu *muffin-tin*).

Recenzent ma też kilka drobnych uwag co do używanej terminologii. Oczywistym jest, że z powodów środowiskowych – recenzent jest eksperymentatorem specjalizującym się m.in. w chemii i inżynierii materiałów termoelektrycznych – w trakcie lektury ujawnią się różnice w stosowaniu i rozumieniu niektórych terminów. Przykładem są chociażby słowa: „wakansja”, „wakans” oraz „wakancja” oznaczające defekt typu Schottky’ego. Ponieważ słowa te mają podobne brzmienie to łatwo można odgadnąć o co chodzi; niemniej jednak wprowadzanie nowych pojęć może być mylące. Przykładowo w pracy często pojawia się termin **energia formowania** defektów. Recenzent w czasie lektury pracy domyślił się, że chodzi tu o **energię tworzenia** (a nie o nowy rodzaj energii), a użyty zwrot jest jedynie kalką angielskiego terminu *formation energy*. Takie pojęcia jak **energia tworzenia** czy też **entalpia tworzenia zostały** ściśle zdefiniowane na gruncie termodynamiki, (która jest przecież fundamentalna zarówno dla chemii jak i fizyki), dlatego wprowadzanie terminów o charakterze synonimów jest co najmniej zbyteczne. Oprócz tego zdarza się autorowi użycie żargonu naukowego, przykładowo: „*piki zhybrydyzowane ze stanami matrycy*”, „*pik podobny do rezonansu*” czy „*funkcja DOSów*”.

Oczywiście powyższe spostrzeżenia nie mają wpływu na wysoką ocenę merytoryczną pracy a szczegółowy spis podobnych uwag został zamieszczony w Dodatku do recenzji dla wiedzy Doktoranta.

Podsumowanie

Uważam, że praca Pana mgr inż. Piotra Zwoleńskiego zawiera oryginalne rozwiązania problemów naukowych ważnych z perspektywy aktualnego stanu wiedzy na temat badanych układów. Swój istotny wkład w rozwój tej dziedziny Nauki doktorant potwierdził 4 pracami opublikowanymi w wysokopunktowanych czasopismach naukowych z tzw. „listy filadelfijskiej”.

W związku z powyższym uważam, że praca autorstwa mgr Piotra Zwoleńskiego zatytułowana „*Teoretyczne badania wpływu domieszkowania na strukturę elektronową i własności transportowe stopów krzemku magnezu wykazujących silny efekt Seebecka*”, w pełni spełnia wymagania Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2003r., nr 65 poz. 595) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Piotra Zwoleńskiego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

K. Wojciechowski



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



AGH
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA
w Krakowie

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Dodatek

Szczegółowe uwagi edytorskie

Energia formowania defektów (str. 24, 70, i inne) – kalka z języka ang. – w termodynamice obowiązuje termin energia tworzenia (oraz entalpia tworzenia) defektów, związków, itp.

Wakansja, wakans (ang. *vacancy*) (np. str. 5 i inne) – recenzent jest zwolennikiem używania rozpowszechnionego wśród chemików a także wielu fizyków, brzmiącego podobnie słowa wakancja używanego w języku polskim od ponad 600 lat, oznaczającego niezajęte miejsce, wakat (patrz Zygmunt Gloger, Encyklopedia staropolska, Tom 4).

https://pl.wikisource.org/wiki/Encyklopedia_staropolska/Wakancja

Defekty antystruktury (str. 5, 22) – raczej defekty antystrukturalne (w krytalografii nie istnieje odrębne pojęcie antystruktury)

Generator napięcia elektrycznego (str. 6) – raczej generator termoelektryczny (wytwarza przecież nie tylko napięcie, ale także użyteczną moc elektryczną)

sieć Bravais (str. 21)- sieć Bravais'go (czyt. sieć Bravego) ew. sieć brawesowska

wielościany Veronoi (str. 26) - wielościany lub komórki Woronoja; Geоргij Woronoj był Ukraińcem i wykładał na Uniwersytecie Warszawskim – nie ma więc powodu by używać pisowni angielskiej

Związki stopu (str. 27) – lepiej składniki stopu

Związki typu n , p (str. 28, 31 i inne) - raczej półprzewodniki, materiały (półprzewodnikowe) typu n lub p . Związki chemiczne w oderwaniu od konkretnej struktury krystalicznej (oraz defektowej) nie wykazują żadnego uprzywilejowanego przewodnictwa. (w uproszczeniu: materiał = związek + struktura krystaliczna + defekty + mikrostruktura)

Pierwiastki typu p (str. 29 i inne) – raczej domieszki typu p – pierwiastki chemiczne same w sobie nie wykazują przecież preferencji co do typu generowanych nośników

Domieszkowane stopy (str. 28) – pleonazm; może raczej np. stopy zawierające domieszkę (z domieszką lub dodatkiem stopowym) X

Matryca - macierzysta sieć (krystaliczna)

Wzrost cyny (str. 50) - wzrost zawartości cyny

Stapianie (str. 27 i inne) – termin „stapianie” odpowiada raczej angielskiemu *melting*, poprawniej: wytwarzanie stopów, roztworów stałych ; w ostateczności „stopowanie” – *alloying*

Mechaniczne stapianie (str. 33) – mechanosynteza, ew. mechaniczne stopowanie (*mechanical alloying*)



Piki zhybrydyzowane ze stanami matrycy (str. 58) - skrót myślowy niedopuszczalny w formie pisanej - jedynie orbitale lub stany elektronowe mogą być zhybrydyzowane, pik naniesiony na wykresie nie ulega przecież hybrydyzacji z orbitalami ...)

pik podobny do rezonansu (str. 83, 87 i inne) – jak wyżej – rezonans jest zjawiskiem fizycznym a pik graficzną formą prezentacji np. funkcji gęstości stanów

piki DOS są energetycznie niestabilne (str. 83) – jak wyżej – to raczej stany są niestabilne a nie piki

domieszka energetycznie niestabilna (str. 84) – jak wyżej - raczej np. położenie atomów domieszki jest energetycznie niestabilne...

...Pierwiastki wykazują kształt p-dos pasm walencyjnych... (str. 78) - przyznam, że w oderwaniu od rysunku tekst jest dla mnie całkowicie niezrozumiały

.. Reakcja chemiczna na syntezę..." (str. 104) – poprawnie: „...Równanie reakcji syntezy...”

.. bor domieszkowany na podsięci Mg” ... (str. 67) – to raczej krzemek magnezu, ew. podsięć Mg jest domieszkowana borem

W pracy (także w opisie rysunków) pojawiają się niepotrzebnie słowa anglojęzyczne np.:

total (str. 42 i inne) - czyli po polsku: całkowity, sumaryczny

Mg-rich limit Sb-Rich (str. 100) – obszar bogaty w Mg (Sb)

Aluminium (str. 64 i inne) – w polskim układzie okresowym jest **glin** (Al)

Funkcja DOSów (str. 29) – funkcja gęstości stanów (DOS)

