



Poznań, 31 października, 2023

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Bogumiła Cieńka na temat: „Wpływ domieszek Co, Mn i Cr na strukturę elektronową i właściwości magnetyczne półprzewodnika ZnO”**

wykonanej na Wydziale Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej im. I. Łukasiewicza pod kierunkiem promotora dr. hab. prof. UR Ireneusza Stefaniuka i promotora pomocniczego: dr Piotra Potery.

Przedmiotem pracy doktorskiej są badania fizykochemiczne półprzewodnika tlenku cynku (ZnO), obejmujące syntezę i otrzymywanie warstw ZnO domieszkowanych jonami metali przejściowych oraz charakteryzację wytworzonych warstw. Materiały oparte na ZnO są bardzo ważne z punktu widzenia zastosowań technologicznych, gdyż są szeroko stosowane, m.in. w mikroelektronice, elektronice kwantowej i fotowoltaice. Domieszkowanie warstw tlenku cynku pozwala na osiągnięcie specyficznych właściwości strukturalnych, spektroskopowych i magnetycznych najbardziej pożądanym dla określonych zastosowań technologicznych. Dlatego badania domieszkowanych warstw ZnO mogą mieć duże znaczenie nie tylko poznawcze ale i praktyczne.

Praca składa się z pięciu rozdziałów omówionych poniżej. Na początku rozprawy podano główny cel pracy, który był realizowany poprzez cele szczegółowe, oraz zakres pracy. Na końcu rozprawy podano ogólną analizę wyników oraz podsumowanie.

**Rozdział 1** zawiera zarys historyczny zastosowań ZnO, podstawowe dane odnośnie budowy krystalograficznej i struktury elektronowej, oraz rolę domieszkowania jonami metali przejściowych. Przedstawione dane pozwoliły na dobór jonów kobaltu, manganu i chromu, w różnej koncentracji, do domieszkowania ZnO. Rozdział 1 zawiera także 110 cytowań, co świadczy o dobrym rozeznaniu doktoranta w literaturze przedmiotu.

**Rozdział 2** przedstawia metodę ablacji i osadzania warstw laserem impulsowym (ang. *pulsed laser deposition* - PLD) oraz uzasadnienie wybrania tej metody spośród szerokiego spektrum metod wytwarzania domieszkowanego tlenku cynku. Ten krótki Rozdział 2 zawiera także 29 cytowań.

W **Rozdziale 3** podano wprawdzie zarys historyczny elektronowego rezonansu magnetycznego (ang. *electron magnetic resonance*, EMR), tj. głównej techniki badawczej wykorzystywanej w



dysertacji. Następnie przedstawiono główne aspekty teoretyczne EMR włączając, m.in. efekt Zeemana, klasyczny i kwantowy obraz EMR, Hamiltonian spinowy, równania Blocha, oraz współczynnik  $g$  rozszczepienia spektroskopowego w ujęciu kwantowym. Zastrzeżenia budzi sposób przedstawienia Hamiltonianu spinowego w podrozdziale 3.5 (zob. poniżej Uwagi krytyczne). Bardziej szczegółowo omówiono aspekty eksperymentalne EMR, włączając, m.in. analizę kształtu linii rezonansowej (w tym: funkcje Lorentza, Gaussa i Dysona, wraz z odpowiednimi wzorami).

W podrozdziale '3.9 Prawo Curie' omówiono podstawowe dane dotyczące klasyfikacji materiałów pod względem właściwości magnetycznych oraz powiązanie proporcji pomiędzy podatnością magnetyczną a intensywnością całkowitą sygnału EMR. Te aspekty są kluczowe dla założonego głównego celu dysertacji, określonego we wstępie 'Cel i zakres pracy' na str. 9 jako, cytując: „otrzymanie oraz charakteryzacja nowego materiału posiadającego właściwości ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej lub możliwie największej. W szczególności, celem jest zbadanie wpływu parametrów procesu technologicznego wytwarzania tych warstw na wartość temperatury Curie.”. Przedstawienie tych aspekty budzi pewne wątpliwości (zob. poniżej Uwagi krytyczne).

**Rozdział 4** przedstawia metodykę doświadczalną, włączając wytwarzanie domieszkowanych warstw tlenku cynku metod osadzania za pomoc lasera impulsowego oraz pomiary optyczne i EMR. Podano podstawowe dane odnośnie procesów wytworzenia warstw domieszkowanego tlenku cynku, oraz użytej aparatury oraz procedur pomiarowych.

W **Rozdziale 5** podano wyniki badań otrzymane różnymi technikami dla czterech zsyntetyzowanych warstw tlenku cynku domieszkowanych kobaltem, manganem i chromem, oraz warstwy z dodatkiem nanocząsteczek metali szlachetnych. Przeprowadzone także analizę wyników badań podanych w formie przykładowych widm optycznych i EMR oraz tabel zawierających zmierzone wartości parametrów fizykochemicznych charakteryzujących poszczególne warstwy tlenku cynku. Ponieważ, EMR był główną metodą badawczą w dysertacji, wszystkie wytworzone domieszkowane warstwy ZnO przebadano w spektrometrze EMR, w różnych temperaturach pomiaru i położeniu próbki.

**Do najważniejszych osiągnięć doktoranta zaliczam:**

1. Zastosowanie kilku metod syntezy i otrzymywania domieszkowanych warstw, w tym głównie ablacją laserową (PLD) (zob. Rozdział 2), a także metodę homogenicznej nukleacji do syntezy nanocząstek srebra i złota (zob. Rozdział 5.4).



2. Opanowanie i umiejętne stosowanie szeregu technik badawczych (pomiarowych) do charakteryzacji badanych materiałów, m.in. technikę mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopię EMR, pomiary magnetyczne, oraz pomiary optyczne.

3. Rezultaty prezentowane w niniejszej pracy, pokazały ważny wpływ na właściwości materiału nie tylko rodzaju zastosowanej domieszki, tj. kobaltu, manganu i chromu. Także istotną rolę w tym względzie ma koncentracja domieszki, rodzaj i temperatura podłoża podczas osadzania warstwy, grubość otrzymanej warstwy, jak również dalsza obróbka materiału poprzez wygrzewanie, czy rozmiar nanocząstek.

4. Przeprowadzenie analizy porównawczej wyniki badań otrzymanych różnymi technikami. Okazało się, że pomiary optyczne wskazują, że najbardziej obiecujące są domieszki manganu i chromu, jednak domieszka kobaltu nie odbiega znacząco od nich. Natomiast, pomiary EMR wskazują, że najbardziej obiecujące domieszki są domieszki kobaltu i chromu, jednak domieszka manganu nie odbiega znacząco od tych dwóch pozostałych.

5. Łącznie praca zawiera 253 cytowań książek oraz artykułów naukowych, w dużej mierze opublikowanych w ostatnich dwóch dekadach. Dobre rozeznanie doktoranta w literaturze przedmiotu pozwoliło na solidną analizę prac teoretycznych i doświadczalnych dotyczących domieszkowania tlenku cynku jonami metali przejściowych.

#### **Dorobek naukowy doktoranta:**

Wyniki opisane w rozprawie zostały przedstawione w ośmiu współautorskich publikacjach, natomiast liczba wszystkich współautorskich publikacji wynosi 38.

Wyniki badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej zaprezentowano także na trzynastu konferencjach naukowych, głównie kolejnych Forach EMR-PL, ale także trzech konferencjach w Ukrainie.

Taki dorobek naukowy należy uznać za bardzo dobry dla doktorantów.

#### **Uwagi krytyczne - aspekty merytoryczne:**

##### **A. Dotyczące podrozdziału 3.5:**



Podrozdział 3.5 poświęcony omówieniu Hamiltonianu spinowego, który jest fundamentalnym pojęciem w badaniach EMR, zawiera szereg nieścisłości. Zastrzeżenia budzi pobieżny opis Hamiltonianu spinowego tylko na poziomie podstawowym, zasadniczo adekwatnym tylko dla systemów ze spinem  $S = 1/2$ .

\* Poważnym problemem jest brak przedstawienia pochodzenia i natury hamiltonianu spinowego, jako hamiltonianu efektywnego zawierającego człon Zeemanowski i członu rozszczepienia zeropolowego.

Na str. 35, zdanie, cytuję: „W literaturze można spotkać różne podejścia do zagadnienia hamiltonianu spinowego, np. hamiltonian efektywny, fizyczny (pole krystaliczne) hamiltonian, **hamiltonian rozszczepienia zeropolowego**. Zagadnienia te i relacjami pomiędzy różnymi podejściami do opisu hamiltonianu spinowego można znaleźć w pracach Prof. Cz. Rudowicza (np. [170–172]).”, świadczy o braku właściwego rozróżnienia pomiędzy różnymi kategoriami hamiltonianów.

\* Na str. 35, w zdaniu, cytuję: „Z uwagi na charakter oddziaływań badanych materiałów, nie obserwujemy przejść spowodowanych rozszczepieniem w polu zerowym dla jonów  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  i w opisie stosowany jest głównie człon Zeemanowski.”. Jednakże, w podrozdziale 4.3 Pomiary elektronowego rezonansu magnetycznego, na str. 54, pojawia się zdanie, cytuję: „Modelowanie parametrów hamiltonianu spinowego jonów  $3d^N$  kobaltu, manganu i chromu [218,219] wykonano w oparciu o rozszczepienie zeropolowe, oraz elementy niskiej symetrii [220–222].”. Wskazane byłoby podanie wartości spinu elektronowego badanych jonów, np.  $\text{Cr}^{2+}$  ( $S = 2$ )  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) i  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ); najlepiej byłoby dodać takie informacje w podrozdziale ‘1.4 Domieszkowanie jonami metali przejściowych’. NB. Dla wszystkich systemów ze spinem  $S > 1/2$  należałoby rozważyć człony rozszczepienia zeropolowego, lub przynajmniej uzasadnić ich zaniechanie.

### **B. Dotyczące współczynnika g:**

Omówienie współczynnika g w podrozdziale 3.5 i 3.7 także wymaga komentarza.

\* Na str. 35, po zdaniu, cytuję: „Istnieje także powiązanie pomiędzy współczynnikiem  $g_{ef}$  a pasmami absorpcji optycznej.”, podane są wzory i wyjaśnienie, że ‘ $\Delta_1$  i  $\Delta_2$  wyznaczają pasma absorpcyjne’. Jednakże, w podanych wzorach symbole ‘ $\Delta_1$  i  $\Delta_2$ ’ oznaczają różnice poziomów energii jonu w polu krystalicznym o symetrii osiowej, a nie wprost ‘pasma absorpcyjne’.



\* Na str. 38, zdanie, cytuję: „W obecności zewnętrznego pola magnetycznego, współczynnik rozszczepienia spektroskopowego staje się tensorem symetrycznym  $3 \times 3$  [168]:”, nie jest poprawne, gdyż to nie obecność ‘zewnętrznego pola magnetycznego’, a symetria punktowa otoczenia jonu w kryształach określa formę Hamiltonianu spinowego, zarówno członu Zeemanowskiego jak i członu rozszczepienia zeropolowego.

Powyższe uwagi krytyczne dotyczą zasadniczo opisu teoretycznego i odzwierciedlają pewne braki wiedzy doktoranta w tym zakresie. Jednak nie są one łatwe do zauważenia przez doświadczalników ponieważ w literaturze EMR pojawiało się bardzo dużo nieścisłości, czy przypadków poważnego pomieszania podstawowych pojęć. Fakt, że doktorant cytuje prace [170–172] pokazuje, że jest świadom istnienia takich problemów. Dlatego moje uwagi krytyczne nie deprecjonują wartości badań i wyników doświadczalnych przedstawionych w pracy doktorskiej.

#### **Uwagi krytyczne - aspekty techniczne:**

Niektóre sformułowania nie odzwierciedlają poprawnej terminologii lub są nieadekwatne dla pracy doktorskiej. Kilka przykładów poniżej.

\* W Streszczeniu: „W pracy zaprezentowano różne techniki badawcze.” raczej należałoby użyć zwrotu: „W badaniach prezentowanych w pracy wykorzystano różne techniki badawcze.”

\* Umieszczenie w Rozdziale 3 podrozdziału ‘3.10 Hipotezy dotyczące magnetyzacji domieszkowanego tlenku cynku’ wydaje się nietrafne. Lepiej byłoby wydzielić podrozdział ‘3.9 Prawo Curie’ i 3.10 jako osobny Rozdział poświęcony właściwościom magnetycznym.

\* Na str. 17, w zdaniu, cytuję: „W półprzewodniku o strukturze wurcytu rozszczepienie wywołane polem spinowo-orbitalnym jest zazwyczaj większe niż rozszczepienie wywołane polem krystalicznym.” powinno się użyć terminu: ‘sprzężeniem spinowo-orbitalnym’ a nie ‘polem’. NB. Poprawny termin pojawia się na str. 22: ‘Sprzężenie spin-orbita’.

\* W Rozdziale 3 przedstawiono obszernie różne aspekty dotyczące techniki zjawisko elektronowego rezonansu magnetycznego (ang. *electron magnetic resonance*, EMR) Natomiast brakuje krótkiego omówienia innych technik badawczych (pomiarowych) zastosowanych do



charakteryzacji badanych materiałów, które tylko skrótowo zostały wymienione we wstępie ‘Cel i zakres pracy’ w akapicie: „Realizacja celu głównego zrealizowana będzie...”.

Na str. 55: w akapicie: „Wytworzone warstwy tlenku cynku zostały osadzone na różnych podłożach, w zależności od wykorzystywanej techniki badawczej ...”wymieniono, np. terminy: ‘W mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej’.

\* Brak jest także wyraźnego rozróżnienia w tekście pomiędzy **technikami** badawczymi a **metodami** syntezy i otrzymywania domieszkowanych warstw omówionymi w Rozdziale 2.

Np. str. 100, cytuję: „Zastosowano technikę homogenicznej nukleacji do syntezy nanocząstek srebra i złota” - tutaj raczej należałoby użyć terminu ‘metoda’ a nie ‘technika’.

Podobnie na str. 23 wspomniana jest ‘technika PLD’ (osadzanie ablacją laserową przy użyciu lasera impulsowego (ang. *pulsed laser deposition*)) a w tekście, np. str. 23: „szerokie spektrum metod wytwarzania domieszkowanego tlenku cynku.” oraz „W niniejszej dysertacji została wykorzystana technika ablacji laserowej”.

Także w opisach Rysunków używa się terminu ‘metoda’, np. „Rysunek 8 Schemat osadzania domieszkowanej warstwy metodą PLD”, „Rysunek 19 Platforma PVD do osadzania cienkich warstw, po prawej widoczny laser impulsowy wykorzystywany w metodzie PLD”.

\* Na str. 46 pojawia się niepoprawny termin: ‘interakcję nadwymiany’, chociaż na str. 22 użyto poprawny termin: ‘oddziaływania nadwymiany’.

### **Wnioski końcowe:**

Reasumując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zasługuje na pozytywną ogólną ocenę ponieważ: (a) wybrany temat dotyczy ważnych i aktualnych zagadnień oraz zastosowań technologicznych, (b) zastosowane metody badawcze i zakres prowadzonych badań odpowiada wymogom pracy doktorskiej, (c) otrzymane wyniki stanowią wartościowy wkład do wiedzy o właściwościach półprzewodnika tlenku cynku (ZnO) oraz warstw ZnO domieszkowanych jonami metali przejściowych będących ważnymi technologicznie materiałami, (d) wyniki opisane w rozprawie zostały przedstawione w ośmiu współautorskich publikacjach.

**W mojej ocenie rozprawa mgr Bogumiła Cieńka spełnia wszystkie wymagania ustawy o stopniach i tytułach naukowych. Ogólny dorobek naukowy doktoranta predysponuje go**



do nadania mu tytułu doktora. Na tej podstawie wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Rzeszowskiej o przyjęcie przedstawionej rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Bogumiła Cieńka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

=====

Professor Czesław Rudowicz

Since March 2015: **Visiting Professor, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University**, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland;  
Rm: 2.17 (Block A); Phone (office): +48 61-829-1828; Mobil: +48 518-583-160, Email: <czeslaw.rudowicz@amu.edu.pl>

-----

Founder President (since 1997) & Immediate Past President (2004-08), Asia-Pacific EPR/ESR Society  
Fellow of the American Physical Society (since Nov 2004)  
Emeritus Professor, the City University of Hong Kong (since June 2008)  
President, Polish EPR Society (April 2007 May 2010);  
Chairman, Polish EMR Group (May 2010 - Sep 2022); **Founder Chairman of PEG & Honorary Council Member**

-----

Feb 2005 - 30 Sept 2018: Professor, Institute of Physics, Faculty of Mechanical Engineering and Mechatronics, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Al. Piastow 48/49, 70-311 Szczecin, Poland; Email: <Czeslaw.Rudowicz@zut.edu.pl>

=====