

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

magistra Bogumiła Cieńka pod tytułem: „Wpływ domieszek Co, Mn i Cr na strukturę elektronową i właściwości magnetyczne półprzewodnika ZnO”

Rozprawa doktorska mgra Bogumiła Cieńka została wykonana na Politechnice Rzeszowskiej im. I. Łukasiewicza (Wydział budowy maszyn i lotnictwa). Promotor pracy doktorskiej mgra Bogumiła Cieńka dr hab. Ireneusz Stefaniak, Profesor Uniwersytetu Rzeszowskiego, promotor pomocniczy dr Piotr Potera (Kolegium Nauk Przyrodniczych Instytutu Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego).

Rękopis rozprawy doktorskiej mgra Bogumiła Cieńka zawiera 144 strony i składa się z następujących części: „Wykaz skrótów”, „Cel i zakres pracy”, Rozdział 1 p.t. „Tlenek cynku”, Rozdział 2 p.t. „Ablacja i osadzanie warstw laserem impulsowym”, Rozdział 3 p.t. „Elektronowy rezonans magnetyczny”, Rozdział 4 p.t. „Metodyka doświadczalna”, Rozdział 5 p.t. „Wyniki badań”, „Ogólna analiza wyników oraz podsumowanie”, „Dorobek naukowy autora”, „Streszczenie” w języku polskim i „Summary” w języku angielskim. Rękopis pracy doktorskiej zawiera 108 Rysunków, 12 Tabeli i Bibliografię (253 pozycji literaturowych). Struktura rękopisu jest logicznie ułożona i przejrzysta, a proporcje pomiędzy różnymi jego częściami, na ogół, są właściwe.

Szczegółową analize treści recenzowanej pracy doktorskiej, otrzymane wyniki i krytyczne uwagi i pytania do opisu, opracowania oraz interpretacji głównych wyników przedstawiam poniżej.

W **Rozdziale 1** opisano zastosowania tlenku cynku (ZnO) w historycznym planie od starożytności do współczesności, osobliwości jego struktury krystalicznej i elektronowej. Opisano także domieszkowanie ZnO jonami metali przejściowych (ang. *transition metals* – TM), które powoduje jego odniesienie do klasy półprzewodników półmagnetycznych (ang. *dilute magnetic semiconductor* – DMS) dla zastosowań w urządzeniach bazujących się na spinie elektronowym (spintronika). Dalej w krótkim przeglądzie opublikowanych artykułów opisane właściwości ferromagnetyczne niedomieszkowanego ZnO i domieszkowanego elementami grup

przejściowych (grupa żelaza i grupa ziem rzadkich) w szerokim zakresie temperatur. W szczególności zaprezentowane i przedyskutowane temperatury Curie dla ZnO:TM w porównaniu z innymi dobrze znanymi półprzewodnikami półmagnetycznymi w zależności od metody ich otrzymywania. W Tabeli 2 przedstawione termy podstawowe dla $3d^n$ -jonów, wartości i degeneracje spinów dla różnych konfiguracji $3d^n$ -jonów w średnim krystalicznym polu elektrycznym o symetrii regularnej. W końcu **Rozdziału 1** opisane konfiguracje elektronowe wolnych atomów kobaltu, manganu i chromu, którymi były domieszkowane warstwy ZnO, badane w przedstawionej pracy doktorskiej.

W **Rozdziale 2** wymienione główne metody technologiczne otrzymania tlenku cynku, domieszkowanego metalami przejściowymi, w tym: osadzanie ablacją laserową przy użyciu lasera impulsowego (ang. *pulsed laser deposition*, PLD); epitaksję z wiązek molekularnych (ang. *molecular beam epitaxy*, MBE), osadzanie warstw atomowych (ang. *atomic layer deposition*, ALD) z odpowiednimi powołaniami na podstawowe artykuły, w których szczegółowo opisane te metody. Odnotowano, że nano- i mikrokryształy, oraz nanoproszki wytwarza się głównie metodą zol-żel, a nanopręty, nano- i mikrowiry często jest syntetyzowane wysokociśnieniowym PLD i niewodnymi metodami zol-żel. Szczegółowo opisane 4 etapy technologiczne osadzania domieszkowanej warstwy ZnO metodą PLD przy użyciu lasera impulsowego wysokiej mocy, która była zastosowana w pracy doktorskiej dla otrzymania badanych próbek.

Rozdział 3 poświęcony opisu podstaw teoretycznych elektronowego magnetycznego rezonansu (EMR), jako głównej i podstawowej metody, która była wykorzystana w pracy doktorskiej dla badań otrzymanych warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr. W szczególności opisana historia odkrycia EMR i jego pierwsze interpretację, efekt Zeemana, obrazy klasyczny i kwantowy EMR, formalizm Hamiltonianu spinowego, równania Blocha oraz ich rozwiązania, współczynnik rozszczepienia spektroskopowego (g) w ujęciu kwantowym, analiza kształtu linii rezonansowej i jego opisanie funkcjami Lorentza, Gaussa i Dysona dla różnych badanych próbek w zależności od ich składu i właściwości fizycznych.

Opisane także prawa Curie i Curie-Weissa oraz przeanalizowane hipotezy, dotyczące procesu magnetyzacji domieszkowanego tlenku cynku, w tym FM od pośredniczącego nośnika, pary jonów TM i wakanse tlenu, zablokowane klastry superparamagnetyczne, pary międzywęzłowe jonów TM i cynku, heterogeniczny rozkład jonów TM. Opisanie podstaw teoretycznych współczesnych technik EMR pozwoliło Autoru zapoznać się z możliwościami ich zastosowania dla badań warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr oraz warstw ZnO + 20% Co, zawierających nanocząstki srebra (Ag) i złota (Au).

W **Rozdziale 4** szczegółowo opisane metody i aparatura doświadczalna, wykorzystane w trakcie wykonania pracy doktorskiej. W szczególności opisane osobliwości wytwarzania warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr metodą PLD oraz odpowiednia aparatura technologiczna i otrzymane próbki. Opisane też metody i aparatura dla badań widm transmisji optycznej i EMR oraz parametry techniczne wykorzystanych dla tych badań spektrofotometru UV/VIS/NIR CARY 5000 (Agilent Technologies) i spektrometru EMR typu FT-EPR ElexSYS E-580 (Bruker), odpowiednio. Należy odnotować, że widma EMR były rejestrowane w zakresach temperatur 95 – 300 K (kwarcowy azotowy kriostat z cyfrowym kontrolerem 41131, Bruker) i 4 – 300 K (helowy kriostat ESR 900 z cyfrowym kontrolerem MercuryITC, Oxford Instruments). Przy pomiarach widm EMR spektrometrem typu FT-EPR ElexSYS E-580 (Bruker) dokładność ustalenia temperatury była do 0,1 K i rozdzielczość kątowna goniometru wynosiła 0,125°. Badania widm EMR były realizowane z wykorzystaniem oprogramowania *Xepr* (Bruker) i *EasySpin*. Modelowanie parametrów hamiltonianu spinowego $3d^N$ jonów (Co, Mn i Cr) było wykonane w oparciu o rozszczepienie ich poziomów energetycznych w zerowym polu magnetycznym z uwzględnieniem efektów niskiej symetrii.

W **Rozdziale 5** zaprezentowane i opisane wyniki badań otrzymanych warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr, przeprowadzona ich krótka dyskusja w planie porównania odpowiednich wyników dla nieogrzewanych i ogrzewanych w różnych temperaturach próbek, osadzonych na podłożach kwarcu i Al_2O_3 . Dla wszystkich badanych próbek były otrzymane i przeanalizowane następujące wyniki:

- morfologia otrzymanych warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr, ocena ich jakości i grubości metodą mikroskopii elektronowej (SEM), co pozwoliło dostosować parametry technologiczne dla wytwarzania kolejnych próbek wysokiej jakości;
- dyfraktogramy rentgenowskie (XRD), co pozwoliło ustalić heksagonalną strukturę wurcytu otrzymanych próbek;
- widma transmisji optycznej, z których była oszacowana przerwa wzbroniona (E_g) badanych próbek na podstawie reguły Urbacha z wykorzystaniem relacji Tauc'a;
- widma EMR, z których metodą dopasowania obserwowanych sygnałów do krzywej teoretycznej o kształcie Lorentza były otrzymane parametry pierwszej pochodnej linii absorpcji (szerokość od szczytu do szczytu, ΔH_{pp} , pole rezonansowe, H_r , intensywność od szczytu do szczytu, I_{pp} , efektywny współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, g_{ef}), oraz ich zależności temperaturowe;
- z otrzymanych parametrów sygnałów EMR była obliczona ich intensywność całkowita, I_{int} i poprzez dopasowanie do prawa Curie-Weissa z temperaturowej zależności odwrotnej całkowitej intensywności była otrzymana i przedyskutowana temperatura Curie dla warstw ferromagnetycznych i temperatura Néela dla warstw antyferromagnetycznych;
- dla nie wygrzewanej i wygrzewanej w temperaturze 773 K warstwy ZnO + 20% Cr dodatkowo były otrzymane obrazy z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii jonowej i porównane z obrazami SEM dla tych samych próbek w celu badania morfologii warstw i struktury powierzchni oraz ich zmianę po wygrzewaniu;
- dla warstwy ZnO + 20% Cr były zbadane też widma EMR po wygrzewaniu w temperaturze 973 K w orientacjach równoległej i prostopadłej i przedstawione w postaci gradientu intensywności.

W końcu **Rozdziału 5** zaprezentowane wyniki badań nie wygrzewanej warstwy ZnO + 20% Co z dodatkiem nanocząsteczek metali szlachetnych (Ag i Au) na podłożach kwarcu i krzemu metodami SEM, XRD, EDS (ang. *energy dispersive spectroscopy*), transmisji optycznej, zależności kątowych i temperaturowych w różnych zakresach widm EMR oraz ich parametrów i histereza magnetyczna. Głównym wynikiem tej części jest udowodnienie, że warstwy ZnO + 20% Co z

dotądkiem nanocząstek Au i Ag wykazują właściwości ferromagnetyczne z temperaturą Curie większą niż 300 K dla próbki z nanocząstkami Au i większą niż 500 K dla próbki z nanocząstkami Ag.

W części „**Ogólna analiza wyników oraz podsumowanie**” krótko sformułowane główne wyniki pracy doktorskiej oraz ich analiza porównawcza. Zestawienie otrzymanych w pracy doktorskiej wartości pasma wzbronionego (E_g), efektywnego współczynnika rozszczepienia spektroskopowego (g_{ef}) i temperatury Curie (θ) dla domieszkowanych Co, Mn i Cr warstw ZnO zaprezentowane w odpowiednich zbiorowych tabelach. W szczególności, w tej części zaprezentowane i przeanalizowane następujące najważniejsze wyniki:

- morfologia i struktura badanych warstw, które zostały przedstawione jako obrazy SEM ich powierzchni;
- dane XRD, które potwierdzili zakładany skład wytworzonych warstw o strukturze heksagonalnej wurcytu i brak (lub bardzo niski poziom) zanieczyszczeń w nich;
- widma transmisji optycznej warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr oraz warstw ZnO + 20% Co z dodatkiem nanocząstek srebra (Ag) i złota (Au);
- wartości przerwy wzbronionej (E_g) warstw ZnO, nie domieszkowanych, domieszkowanych Co, Mn i Cr oraz warstw ZnO + 20% Co z dodatkiem nanocząstek srebra i złota;
- widma EMR i parametry obserwowanych sygnałów EMR warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr oraz warstw ZnO + 20% Co z dodatkiem nanocząstek srebra i złota, z których były otrzymane temperatury Curie i Néela.

W całości w pracy doktorskiej mgra Bogumiła Cieńka wystarczająco dobrze opisane przeprowadzone badania wpływu domieszek Co, Mn i Cr na strukturę krystaliczną i elektronową oraz właściwości magnetyczne półprzewodnika ZnO. Opracowano wielu otrzymanych wyników badań widm transmisji optycznej i EMR oraz zaproponowana ich możliwa interpretacja. Jeśli chodzi o interpretacji niektórych wątpliwych wyników, to Autor wykorzystał wszystkie dostępne opublikowane prace, żeby ich interpretacja była najbardziej prawdopodobna i nie była sprzeczna z interpretacją podobnych wyników innymi autorami.

Jednak ja mam kilka uwag i pytań, dotyczących interpretacji i analizy otrzymanych wyników dla warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr, w tym dla warstw ZnO + 20% Co z dodatkiem nanocząstek Ag i Au, które wymienione poniżej.

- 1) Nie zrozumiało dlaczego w pracy doktorskiej dokładnie nie rozróżnia się widma EPR (electronowy paramagnetyczny rezonans), FMR i AFMR (ferromagnetyczny rezonans i antyferromagnetyczny rezonans), a wszystkie obserwowane w badanych warstwach sygnały rezonansowe nazwane ogólnie – sygnały EMR. Z literatury naukowej dobrze wiadomo, że sygnały EPR, FMR i AFMR, obserwują się odpowiednio w paramagnetykach, ferromagnetykach i antyferromagnetykach, a ich interpretacja istotnie różni się nie tylko w materiałach monokrystalicznych, a także i w polikrystalicznych.
- 2) W pracy doktorskiej nie przedyskutowane możliwości wprowadzenia różnowartościowych jonów Co, Mn i Cr w badane warstwy ZnO, a identyfikacja i interpretacja sygnałów EPR jonów (Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+}) w paramagnetycznych fazach badanych próbek nie była przeprowadzona.
- 3) Uważam, że zdanie “Z uwagi na charakter oddziaływań badanych materiałów, nie obserwujemy przejść spowodowanych rozszczepieniem w polu zerowym dla jonów Cr^{3+} i Mn^{2+} i w opisie stosowany jest głównie człon Zeemanowski” napisane „*a priori*” w tekście pracy (Rozdział 3, str. 35) nie jest dobre, bo w fazach paramagnetycznych badanych próbek można było oszacować parametry rozszczepienia w polu zerowym z obserwowanych widm EPR jonów Cr^{3+} i Mn^{2+} metodami symulacji komputerowej, które dobrze opisane, na przykład w monografii „*J. Kliava, EPR Spectroscopy of Disordered Solids, Zinatne, Riga (1988)*” i odpowiednich artykułach w czasopiśmie naukowych.
- 4) Jaka jest interpretacja obserwowanej w warstwie ZnO + 20% Co intensywnej i szerokiej linii rezonansowej, która przesunięta w kierunku niskiego pola magnetycznego w warstwie ZnO + 20% Co z dodatkiem srebra (Rozdział 5, Rysunek 96, strona 105)?
- 5) W rękopisie napisano o obserwacji słabych sygnałów jonów paramagnetycznych Ag^0 i Ag^{2+} w warstwie ZnO + 20% Co z dodatkiem srebra (Rozdział 5, Rysunek 96,

strona 105), ale ich współczynniki rozszczepienia spektroskopowego nie były oszacowane i porównane z odpowiednimi opublikowanymi wielkościami.

- 6) Dlaczego nie były zaobserwowane sygnały SPR (ang. *surface plasmon resonance*) od nanocząstek Ag i Au w widmach transmisji (absorpcji) optycznej w warstwach ZnO + 20% Co z dodatkiem srebra i złota?
- 7) W zdaniu napisano: “Widać wyraźny sygnał w okolicy pola 2000 G pochodzący od chromu znajdującego się w podłożu [113], ...” (Rozdział 3, Rys. 34, str. 63). Od jakich jonów Cr^{3+} czy Cr^{5+} pochodzi obserwowany sygnał EPR?

Mam też szereg uwag do rękopisu recenzowanej pracy doktorskiej, dotyczących niedokładnych i nieudanych wyrażeń i terminów fizycznych, błędów w rysunkach i tabelach, drobnych pomyłek w tekście i literówek. Poniżej wymieniam niektóre z nich.

- 1) W rękopisie pracy często używa się termin „jony magneyczne” i nawet „atomy magneyczne” (na przykład, patrz Rozdział 1, str. 19) dla określenia jonów elementów grupy żelaza (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co). Uważam, że tu lepiej używać terminy „jony paramagnetyczne” albo „ $3d^n$ -jony”.
- 2) W podpisie do Rysunku 6 a) (Rozdział 1, str. 19) wyrażenie „zawierających 5% jonów Mn i $3,5 \times 10^{20}$ dziur/cm³” powinno być napisane „zawierających 5% jonów Mn i $3,5 \times 10^{20}$ dziur/cm³”. Oprócz tego tu i w innych miejscach rękopisu pracy trzeba było sprecyzować „wag.%” (ang. wt.%) czy „mol.%”.
- 3) W podpisie do Rysunku 6 b) (Rozdział 1, str. 19) symbole „Cr²⁺” i “D_{2d}” powinny być napisane „Cr²⁺” i “D_{2d}”.
- 4) W podpisie do Rysunku 6 c) (Rozdział 1, str. 19) wyrażenie „VBM – ang. valence band maximum, minimum pasma walencji” powinno być napisano „VBM – ang. valence band maximum, maximum pasma walencyjnego”.
- 5) W tekście (Rozdział 1, str. 21) pierwszy raz napisano “dystorsją Jahna-Teller”, a drugi raz napisano “dystorsja Johna-Teller”. Hyba drugi raz powinno być też napisano “dystorsją Jahna-Teller”.

- 6) Dlaczego we wzorach w. 3, w. 8, w. 9, w. 11 – w. 13 i w. 21 (Rozdział 3, str. 29 – 32 i str.35) magneton Bohra jest oznaczony symbolem „ μ_B ”, a we wzorach w. 14 i w. 17 (Rozdział 3, str. 33) magneton Bohra jest oznaczony symbolem „ β ” ?
- 7) W całym rękopisie pracy dla oznaczenia przedziałów wielkości fizycznych jest używany symbol „:” (na przykład, patrz Rozdział 4, str. 49), wtedy jak dla oznaczenia przedziałów wielkości fizycznych w pracach naukowych jest ogólnoprzyjęte symbole „–” lub „÷”.
- 8) We opisie wielkości fizycznych we wzorze w. 56 (Rozdział 5, str. 55) symbol „ ν ”, oznaczony “długości fali”, powinien być oznaczony „częstotliwość”.
- 9) Inne podobne błędy terminologiczne, językowe i literówki.

Podsumowując, niezależnie od wymienionych powyżej uwag i małoistotnych błędów językowych i literówek, rozprawę doktorską magistra Bogumiła Cieńka p.t. „Wpływ domieszek Co, Mn i Cr na strukturę elektronową i właściwości magnetyczne półprzewodnika ZnO” oceniam dobrze. Recenzowana praca doktorska jest szczegółowym raportem z badań obejmujących wiele eksperymentów, realizowanych z wykorzystaniem współczesnych metod SEM, XRD, spektroskopii transmisyjnej i EMR (EPR i FMR). Ocena jakości i wyznaczanie struktury otrzymanych warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr, oraz parametrów widm transmisji optycznej i EMR, wnoszą istotny wkład do dziedziny fizyki i techniki półprzewodników, w szczególności półprzewodników magnetycznych. Najbardziej istotny wkład magistra Bogumiła Cieńka w trakcie wykonania pracy doktorskiej polega na rejestracji, opracowaniu i analizie wielu doświadczalnych widm EMR w szerokim zakresie temperatur, otrzymanych i ogrzewanych w różnych warunkach technologicznych warstw ZnO, domieszkowanych Co, Mn i Cr. Warto zauważyć, że opracowanie, analiza oraz interpretacja otrzymanych wyników doświadczalnych dla badanych warstw były zrobione na wystarczająco dobrym poziomie z wykorzystaniem jak klasycznych tak i współczesnych modeli struktur magnetycznych. Większość

eksperymentów, opracowań i obliczeń, przedstawionych w pracy doktorskiej, były wykonane Autorem osobiście albo z jego bezpośrednim uczestnictwem.

Otrzymane i zaprezentowane w rozprawie doktorskiej wyniki są oryginalne i wcześniej nie były otrzymane i opublikowane innymi autorami. O dobrym poziomie naukowym wyników, otrzymanych w doktoracie Bogumiła Cieńka świadczą też 38 współautorskich publikacji w znanych i prestiżowych czasopiśmie naukowych, w tym artykułów w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej oraz szereg prezentacji na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych.

Na podstawie przedstawionej recenzji uważam, że rozprawa doktorska mgra Bogumiła Cieńka spełnia wymagania obowiązującej ustawy o stopniach naukowych. W związku z tym z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie magistra Bogumiła Cieńka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zielona Góra, dnia 5 grudnia 2023 r.

Dr hab. Bohdan Padlyak,
profesor Uniwersytetu
Zielonogórskiego, kierownik
Zakładu Spektroskopii
Materiałów Funkcjonalnych