

Warszawa, 12 listopada 2024 r.

Prof. dr hab. Radosław Przeniosło
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego

Recenzja pracy doktorskiej
„Dynamika sieci kryształów (Pb,Cd)Te i PbSe” mgr. Rafała Kuny

Rozprawa doktorska mgr. Rafała Kuny opisuje wybrane aspekty dynamiki sieci kryształów PbTe, PbSe oraz kryształów z mieszanym składem (Pb,Cd)Te. Autor przedstawił badania doświadczalne wykonane przy pomocy dwóch głównych technik: nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz nieelastycznego rozpraszania promieni rentgenowskich. W obecnej recenzji skorzystam ze skrótów stosowanych przez Autora dla nazywania obydwu technik, tj. inelastic neutron scattering (INS) oraz inelastic x-ray scattering (IXS). Badania zostały uzupełnione o badanie struktury kryształów przy pomocy dyfrakcji promieni X i dyfrakcji neutronów a także badania składu warstw przy-powierzchniowych przy pomocy spektrometrii mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (TOF-SIMS) jak i badania własności mechanicznych metodą nano-indentacji.

Pierwsze badania dynamiki sieci PbTe oraz PbSe były wykonane już w latach 60-tych i 70-tych ubiegłego stulecia, ale motywacją podjęcia badań opisanych w rozprawie były własności termiczne w/w materiałów które umożliwiają zastosowanie w genratorach termoelektrycznych. W ostatnich kilkunastu latach pojawiła się znaczna liczba publikacji dotycząca własności termicznych PbTe i pokrewnych materiałów. Autor rozprawy zainteresował się szczególnie pracą [3] w której zespół z Oak Ridge National Laboratory zbadał eksperymentalnie dynamikę sieci PbTe a także pracą [5] w której zespół z Caltech i Linköping wykonał modelowe obliczenia dynamiki sieci PbTe oraz PbSe. Autorzy pracy [3] zaobserwowali anomalny kształt – w postaci obniżenia przebiegu relacji dyspersji fononów $E(q)$ dla gałęzi podłużnej akustycznej (longitudinal acoustic – LA) w kierunku Γ -X w okolicy $0.05 \leq q \leq 0.3$ podczas gdy dla innych gałęzi, tj. TA oraz TO zarówno w kierunku Γ -X jak i w innych kierunkach takich efektów nie obserwowano. Autor rozprawy podjął się trudnego zadania – czyli weryfikacji tego efektu przy pomocy własnych pomiarów na własnych kryształach.

Moim zdaniem, najważniejszym wynikiem rozprawy Rafała Kuny jest pokazanie braku anomalnej deformacji gałęzi LA w kierunku Γ -X w PbTe. Autor rozprawy wraz ze współpracownikami pokazali, że pomiary wykonane obydwojema metodami tj. INS oraz IXS w temperaturze ok. 300K pokazują zależność $E(q)$ bez anomalnego minimum pokazanego przez Autorów pracy [3]. Co więcej, pomiary Rafała Kuny i współpracowników pokazują też zgodność z obliczeniami modelowymi dla PbTe z pracy [5]. Na szczególnie pozytywną ocenę zasługuje potwierdzenie tego wyniku dwiema różnymi metodami, z których każda stawia wysokie wymagania co do jakości kryształów jak i co do umiejętności eksperymentalnych zespołu. Co więcej, dostęp do instrumentów badawczych dla metody INS oraz IXS wymaga przejścia z sukcesem przez wymagający konkurs 'proposals for beamtime' w którym trzeba się zmierzyć z projektami konkurujących grup badawczych z wielu renomowanych laboratoriów na świecie. W tym aspekcie dokonania Autora rozprawy oceniam wysoko.

Drugim istotnym wynikiem było zbadanie relacji dyspersji fononów gałęzi TA oraz TO dla kierunku Γ -X metodą INS w PbTe, PbSe oraz dla kryształów mieszanych (Pb,Cd)Te o zawartości 5% i 9% kadmu. Badania te zostały uzupełnione metodą IXS dla relacji dyspersji fononów gałęzi LA, TA oraz TO dla kierunku Γ -X w PbTe oraz dla kryształów mieszanych (Pb,Cd)Te o zawartości 2% kadmu. Zmiany charakteru przebiegu relacji dyspersji $E(q)$ ze zmianą zawartości kadmu zostały zweryfikowane przy pomocy badania własności mechanicznych w/w kryształów metodą nano-indentacji.

Autor rozprawy pokazał, że krzywe relacji dyspersji $E(q)$ dla gałęzi LA oraz TO przecinają się dwukrotnie w PbTe (rys. 23) tj. istnieje niewielki zakres wektora rozpraszania q , w którym energia gałęzi LA jest wyższa od energii fononów gałęzi TO. Wynik ten zaprzecza wnioskowi Autorów pracy [3], którzy stwierdzili że te dwie gałęzie się nie przecinają ani nie spotykają. Wyniki opisane w rozprawie wykluczają efekt odpychania gałęzi fononowych w PbTe co jest istotną obserwacją, gdyż wiele prac teoretycznych takie odpychanie brało pod uwagę. Co ciekawe w rozprawie pokazano też, że w kryształach PbSe te same gałęzie tj. LA oraz TO są do siebie styczne i mają wspólne maksimum w pobliżu $q=0.5$.

Rozprawa ma też fragmenty napisane niejasno, które czasem budzą wątpliwości oraz rozmaite niedociągnięcia o których jako recenzent, jestem zobowiązany napisać. Nie podoba mi się przedstawienie metody INS oraz IXS. Metodę INS wprowadził Betram N. Brockhouse, który otrzymał za to Nagrodę Nobla z fizyki w 1994 i mógłby zostać zacytowany w rozprawie. W przypadku spektrometru do pomiarów IXS byłoby zdecydowanie jaśniej, gdyby pokazano rysunek. W rozprawie jest wiele wykresów o podobnej treści, ale brakuje wykresów porównujących wielkości które powinny być sobie bliskie lub posobne, np. Relacje dyspersji $E(q)$ uzyskane metodą INS oraz IXS. Brakuje też porównania prędkości dźwięku uzyskanych

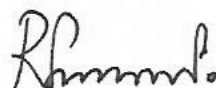
różnymi metodami. Aby ułatwić przygotowanie odpowiedzi, dalsze komentarze i pytania są podane w punktach.

1. Co zdecydowało o wyborze kryształów (Pb,Cd)Te do pomiarów INS (5% i 9%) oraz IXS (2%). Przecież im większa zawartość Cd tym trudniej stosować metodę INS. Dlaczego próbki (9%) nie były mierzone IXS?
2. Zmiany kształtu $E(q)$ w funkcji zawartości Cd są opisane dla gałęzi LA w INS (rys. 29). Czy można ten trend porównać w wynikach IXS?
3. Autor dopasowuje funkcję $E(q) = E_0 \sin(\pi q)$ do gałęzi LA biorąc E_0 równe wartości energii dla $E(q=0.5)$? Autor uzyskał mimo to różne wyniki m.in. 8.75 (rys. 20) oraz 8.89 (rys. 40). Co by dało dopasowanie tej funkcji bez więzu wartości równej energii dla $q=0.5$?
4. Dopasowanie wskazane w poprzednim punkcie byłoby uzasadnione dla prostych modeli, które na pewno nie działają dla PbTe. Czy wyniki teoretyczne z pracy [5] zgadzają się z funkcją $E_0 \sin(\pi q)$? Czy może z inną funkcją i są bardziej podobne do wyników eksperymentalnych?
5. Autor pokazuje prędkości dźwięku w kierunku [100] uzyskane z metody INS dla kryształów (Pb,Cd)Te na rys. 63b. Czy to było wyznaczone jedynie na podstawie gałęzi LA czy wspólnie LA oraz TA? Czy można pokazać na tym samym wykresie wyniki z IXS? Czy wiele się różnią? Dlaczego nie ma wyniku dla Cd 9%?
6. Nie podoba mi się analiza dyfrakcji neutronów w rozdziale VII. Autor pokazuje wyniki dla (Pb,Cd)Te 2.2% tylko dla pików (331) dla temperatur od 5K do 39K. Zmierzony kształt pików wymaga użycia podwójnego gaussa. Czy zaobserwowany mniejszy pik, o niejasnym pochodzeniu, zmienia położenie (a może i natężenie) z temperaturą tak samo jak główny pik? To by dało informację czy może pochodzić np. od innej substancji czy raczej od tej samej fazy? Czy taki efekt pojawi się dla innych (hkl)? Autor zadowolili się stwierdzeniem, że nie widać przejścia fazowego w niskiej temperaturze, ale można przecież uzyskać więcej informacji o głównej fazie badanego kryształu.
7. Nie podoba mi się stwierdzenie w tym samym rozdziale: "Zmiana intensywności w funkcji temperatury została przedstawiona na Rysunku 60. Widoczny jest wzrost intensywności pików wraz ze spadkiem temperatury co stanowi naturalny efekt fizyczny, gdyż struktura krystaliczna staje się coraz bardziej sztywna." Ten efekt fizyczny to dynamika sieci, która jest przedmiotem rozprawy. Ile wynosi czynnik Debye'a Wallera dla (Cd,Pb)Te w tych temperaturach? Wyniki tego rozdziału powinny być sprzężone z wynikami badania relacji dyspersji metodą INS i/lub IXS a może też z wynikami pracy [5].

Poza tym chciałbym zwrócić uwagę, że badania dyfrakcji neutronów PbTe w pracach [2,77] wykazały, że w wysokich temperaturach następuje przemieszczenie jonów Pb i pojawia się spontanicznie polaryzacja dielektryczna. Ponieważ faza niskotemperaturowa nie ma polaryzacji elektrycznej zaproponowano dla tego zjawiska nową nazwę ‘emphanisis’ czyli dosłownie ‘coś z niczego’. Termin ten zaczyna być powoli stosowany dla pokrewnych materiałów, chociaż, powstały też prace krytykujące interpretację Autorów [2,77], jak np.

"Does Altaite exhibit emphantic behaviour? A high resolution neutron powder diffraction investigation of the crystallographic and thermoelastic properties of PbTe between 10 and 500K", The Canadian Mineralogist, Vol. 54, pp. 1493-1503 (2016) DOI: 10.3749/canmin.1500106. Chciałbym aby Autor rozprawy powiedział jakie ma zdanie w tej sprawie.

Biorąc pod uwagę aspekty pozytywne i negatywne wspomniane w tej recenzji moja końcowa ocena całokształtu rozprawy doktorskiej Rafała Kuny jest zdecydowanie pozytywna. Jestem pod wrażeniem bogactwa materiału eksperymentalnego i zgadzam się z Autorem, że główne wnioski pracy są ważne dla rozwoju wiedzy o rodzinie związków PbTe. Uważam, że rozprawa spełnia zwyczajowe oraz formalne wymogi i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Radosław Przeniosło

W rozprawie jest trochę błędów redakcyjnych, które przytoczę tu dla uzupełnienia.

Poniższe zdania są napisane dwa razy:

„W eksperymencie mikrotwardość nie ulegała zmianie utrzymując się na poziomie $H \approx 300$ MPa bez względu na zmianę koncentracji liczy nośników. W późniejszych latach zaobserwowano silną zmianę twardości w przypadku kryształu PbTe typu p przewodnictwa do wartości $H \approx 700$ MPa”

Referencje prac wieloautorских są pisane tylko z trzema pierwszymi autorami. Utrudnia to szukanie po nazwisku lidera grupy, który jest często ostatnim autorem.

Niektóre referencje są z inicjałami imion, inne z pełnymi imionami.