

prof. dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski
Laboratorium Badań Termoelektrycznych
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
e-mail: wojciech@agh.edu.pl
tel: 668-377-616

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ mgra Kamila Ciesielskiego

pt: **Thermoelectric properties of rare-earth bearing half-Heusler phases**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Kamila Ciesielskiego została zrealizowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w ramach projektu MEASTRO pt. „*Rare-earth-bearing Heusler phases: multifunctional materials for the future*” (2015/18/A/ST3/00057) finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki (NCN). Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Dariusz Kaczorowski a promotorem pomocniczym jest dr inż. Karol Synoradzki.

Przedmiotem dysertacji jest analiza charakteru zdefektowania i nieporządku w wybranych związkach o strukturze faz pół-Heuslera (typ MgAgAs , grupa przestrzenna $F-43m$) zawierających pierwiastki ziem rzadkich jak i wpływu nieporządku w tych związkach na strukturę elektronową oraz cieplne i elektronowe właściwości transportowe. Stopy Heuslera od wielu lat przykuwają uwagę wielu grup badawczych m.in. ze względu na bardzo interesujące właściwości termoelektryczne, które w zestawieniu z relatywnie dużą odpornością na utlenianie i dobrą trwałością chemiczną mogą czynić je przydatnymi do konstrukcji nowoczesnych, wydajnych generatorów termoelektrycznych. Regularny typ struktury krystalicznej ma związek z dobrymi właściwościami elektronowymi tej grupy stopów. Natomiast obecność nieobsadzonych pozycji $4d$ prowadzi do powstawania różnego typu rodzaju zdefektowania, co stwarza okazję do przeprowadzenia różnego rodzaju modyfikacji własności cieplnych, elektronowych i magnetycznych. W dużej grupie stopów Heuslera znajduje się słabo poznana podgrupa związków zawierających pierwiastki z bloku f obsadzających pozycję $4a$ w komórce elementarnej. Wydaje się, że domieszkowanie tymi pierwiastkami może istotnie przyczynić się do znaczącego obniżenia przewodnictwa cieplnego stopów Heuslera, co ma istotne znaczenie w aspekcie zastosowań termoelektrycznych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa została napisana w języku angielskim i ma charakter zbioru **12** opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, z których **5** kandydat jest pierwszym autorem. Wszystkie przedstawione prace zostały opublikowane w czasopiśmie naukowych indeksowanych przez bazę Scopus i które jednocześnie znajdują się w wykazie wysoko punktowanych czasopism MNiSW z 2019 r. Rozprawa sumarycznie liczy 166 stron, składa się z 7 rozdziałów, bibliografii oraz załącznika z oświadczeniami współautorów. Bibliografia zawiera odnośniki do 192 pozycji literaturowych.

Rozprawa rozpoczyna się wprowadzeniem zawartym **w rozdziale pierwszym**, w którym nakreślono teoretyczne podstawy zjawisk termoelektrycznych jak i również wybrane kryteria optymalizacji

parametrów elektronowych i cieplnych materiałów w kontekście wykorzystania ich do bezpośredniej konwersji ciepła na energię elektryczną. Kandydat stara się w bardzo skondensowany sposób przedstawić kluczowe modele fizyczne i formalizm matematyczny, który był użyty w artykułach naukowych będących podstawą dysertacji. Niemniej jednak modele te przedstawione są czasami dość wyrywkowo, bez wprowadzenia pełniejszego kontekstu, do którego się odnoszą. Być może z tego powodu pojawiają się czasem pewne nieścisłości i niedopowiedzenia. Na przykład Autor pisze, że termoelektryczna sprawność konwersji energii jest proporcjonalna do wartości parametru ZT (str. 1.), co w ogólnym przypadku jednak prawdą nie jest. Zgodnie z klasycznymi równaniami wyprowadzonymi przez Altenkircha i Joffego, czy też różnymi wariantami tych równań podanymi w cytowanej pracy Kim *et al.* [2], maksymalna sprawność $\eta_{\max}$ generatora termoelektrycznego w granicy zmierza do termodynamicznej sprawności Carnota η_c przy $ZT \rightarrow \infty$.

Starania Autora do zachowania zwięzłości opisu mają też konsekwencje w dość powierzchownym potraktowaniu zagadnień, które w kontekście pracy wymagałyby głębszej dyskusji. Przykładem może być omówienie wpływu granic ziarnowych na rozpraszanie nośników elektrycznych i fononów. W tym samym akapicie (str. 4. drugi akapit od góry) Autor opisuje i wiąże w dość niejasny dla recenzenta sposób czysto fizyczne parametry materiałowe takie jak struktura krystaliczna i przenikalność dielektryczna z czynnikami związanym z chemiczną podatnością materiałów na utlenianie, formą preparatyki materiału (proszek) i zręcznością eksperymentatora (zapewnienie dostatecznej ochrony przed oddziaływaniem powietrza).

Zagadnienie wpływu mikrostruktury na właściwości transportowe ciepła i ładunku w polikrystalicznych półprzewodnikach i metalach jest niezwykle złożone ze względu na wielość różnych zjawisk i czynników, które ujawniają się przy granicach ziaren. Oprócz klasycznie rozpatrywanych efektów fizycznych (defekty płaskie będące przeszkodą na drodze fononów i elektronów) granice międzyziarnowe stanowią miejsca, w których koncentrują się defekty punktowe, zanieczyszczenia i naprężenia mechaniczne. Wszystkie te zjawiska mają silny wpływ (czasem nawet korzystny) na transport ładunku elektrycznego w ciałach stałych i nierzadko są wykorzystywane do poprawienia wartości parametru ZT . Niemniej jednak, w przypadku prowadzenia badań podstawowych i analizie wpływu subtelnych czynników strukturalnych obecność granic międzyziarnowych może istotnie zaburzać pomiary takich wielkości jak koncentracja czy ruchliwość nośników. Ponieważ znacząca część prezentowanych w pracy badań wykonywana była na próbkach polikrystalicznych, zredukowanie tego wpływu do pomijalnie małego poziomu wydaje się bardzo istotne. W tym miejscu rodzi się pytanie: **w jaki sposób kandydat poradził sobie z tym problemem i jak ocenia wpływ czynników mikrostrukturalnych na mierzone przez siebie parametry transportowe?**

W drugiej części pierwszego rozdziału w równie syntetyczny sposób, na 4 stronach został przedstawiony aktualny stan wiedzy nt. faz Heuslera – w tym zagadnienia struktury krystalicznej, zdefektowania, nieporządku, cieplne i elektryczne właściwości transportowe a także stan wiedzy nt. faz HH zawierających metale ziem rzadkich. Po zapoznaniu się z tym wprowadzeniem czytelnik oczekujący holistycznego ujęcia tematyki może być trochę zawiedziony mając w pamięci obszerny spis bibliograficzny znajdujący się na końcu rozprawy (192 prace). Co prawda, krótkie przeglądy literatury można znaleźć też w każdej z zamieszczonych 12 publikacji, ale z natury rzeczy wprowadzenia te są także bardzo lakoniczne i odnoszą się zasadniczo do wybranych zagadnień badawczych. Ich obecność nie powinna być wymówką do skrócenia wprowadzenia literaturowego, zwyczajowo zawartego w każdej rozprawie doktorskiej. Stanowi ono ważne tło pozwalające ocenić czytelnikowi oryginalny wkład

autora w ogólny stan wiedzy w dziedzinie rozprawy a także pozwala odnaleźć naukowe uzasadnienie dla sformułowanych przez kandydata do stopnia doktora hipotez badawczych.

Rozdział drugi nosi tytuł *Research hypothesis*. W rzeczy samej jest to zaledwie półstronicowy rozdział a hipoteza doktoratu została sformułowana pierwszym zdaniem, w pośredni sposób jako ogólne pytanie będące centralnym motywem pracy: czy fazy pół-Heuslera zawierające metale ziem rzadkich mogą być efektywnymi termoelektrykami? (znak zapytania dodany)

Pytanie to zostało rozbite na 3 główne zagadnienia (z szeregiem pytań doprecyzowujących):

- 1) Jaki rodzaj strukturalnego nieporządku charakteryzuje fazy pół-Heuslera zawierające metale ziem rzadkich (RE HH)?
- 2) Jakie są przyczyny wyjątkowo niskiego przewodnictwa cieplnego w fazach RE HH?
- 3) Jakie cechy struktury elektronowej faz RE HH są najbardziej znaczące dla wydajności termoelektrycznej?

Pomimo ogólności, hipoteza jak i związane z nią wnikliwe pytania wydają się być ujęte w sposób poprawny. Jednak recenzentowi, po zapoznaniu się z przeglądem bibliografii, brakuje w tym rozdziale naukowego uzasadnienia postawionych tez a w szczególności wyjaśnienia, jakie przyczyny spowodowały wybór takich a nie innych pierwiastków ziem rzadkich do przeprowadzonych systematycznych badań.

Wydzielenie z układu okresowego grupy metali ziem rzadkich ma swoje historyczne uzasadnienie w naukach geochemicznych (wspólne występowanie pierwiastków w pewnych minerałach w skorupie ziemskiej). Jednak z punktu widzenia struktury elektronowej, a co za tym idzie niektórych właściwości fizycznych i chemicznych wydaje się, że niektóre pierwiastki ziem rzadkich różnią się dość istotnie. W grupie tej znajdują się przecież metale bloku *d* (skand i itr) jak i pierwiastki, w których zapełniane są powłoki *f* (lantanowce). Skand i itr są pierwiastkami lekkimi natomiast lantanowce posiadają relatywnie duże promienie i masy atomowe. Pierwiastki te często różnią się też właściwościami magnetycznymi.

W związku z tym rodzi się pytanie: **czy i jakich prawidłowości oczekiwał Autor w zakresie wpływu wybranych pierwiastków ziem rzadkich na właściwości strukturalne (rodzaj zdefektowania i nieporządek) oraz termoelektryczne badanych faz RE HH?**

W ocenie recenzenta bardzo cenne byłoby także zwięzłe przedstawienie systematycznego planu badawczego i koncepcji eksperymentów, które pozwoliłyby kandydatowi jednoznacznie odpowiedzieć na postawione pytania i wyznaczałyby drogę do potwierdzenia lub też obalenia przedstawionej w dysertacji hipotezy badawczej.

Rozdział trzeci zawiera obszerne streszczenia 12 publikacji, zebranych w całości w **rozdziale 4**, których kandydat jest współautorem. Streszczenia zostały poklasyfikowane w 3 grupy tematyczne związane z: badaniami struktury elektronowej i nieporządku w RE HH, próbami optymalizacji właściwości termoelektrycznych wybranych materiałów oraz analizą podstawowych czynników mających wpływ na współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT. Streszczenie każdej z publikacji kończy się krótkim opisem udziału merytorycznego kandydata w jej powstaniu. Udział ten jest zróżnicowany – w niektórych pracach kandydat wydaje się pełnić rolę bardziej pomocniczą, w niektórych natomiast jest głównym autorem odpowiedzialnym za całokształt publikacji i planu badań.

W streszczeniach publikacji, oprócz kluczowych wyników oraz motywacji badań przedstawiony jest często także wkład merytoryczny innych członków zespołu jak również partnerów naukowych ze współpracujących z zespołem instytutów. Autor czasami podkreśla także swoją rolę w niektórych badaniach. Niemniej jednak nie zawsze jest jasne, które z przedstawionych koncepcji i wniosków są autorstwa kandydata. W niektórych przypadkach można to ocenić jedynie metodą dedukcji.

Analiza relacji pomiędzy artykułami wskazuje, że są one logicznie powiązane i bez wątpienia stanowią część dużego projektu prowadzonego przez promotora (ów). Ponieważ wydaje się, że opis nawiązuje w dużej mierze do całości projektu i obejmuje prace innych głównych autorów rodzi się pytanie: – **jak w obszarze tego projektu został zarysowany indywidualny plan badawczy kandydata do stopnia doktora oraz hipoteza jego rozprawy doktorskiej?**

Rozdział piąty nosi tytuł *Further opportunities*. W rozdziale tym autor przedstawia dalsze plany badawcze nad poszczególnymi grupami badanych materiałów. Plany te dotyczą kontynuacji badań teoretycznych jak i eksperymentalnych nad fazami Heuslera zawierających lantanowce jak i związki z tej grupy oparte na platynie i innych metalach szlachetnych z bloku *d*. Wybór nowych kierunków badań po części wynika bezpośrednio z wniosków uzyskanych w pracy a w szczególności z obliczeń stosunków ruchliwości nośników, który to parametr Autor dysertacji postuluje traktować, jako uniwersalny wskaźnik pozwalający na przewidywanie dobrych właściwości termoelektrycznych materiałów. Proponuje także podjęcie badań porównawczych ze standardowymi materiałami z grup HH (np. ZrNiSn, ZrCoSb, NbFeSb, itp) i wielu innymi w celu znalezienia ogólnych reguł i kluczowych właściwości mających wpływ na dobre właściwości termoelektryczne tych związków. Liczba proponowanych do badań układów, wliczając domieszki, wynosi ok. 20. Zaproponowany front dalszych badań jest, więc niezwykle szeroki i zdecydowanie przekracza możliwości jego realizacji przez jedną osobę nawet w perspektywie kilkunastu lat. Ponieważ, co jest znamienne, Autor wyraża się w liczbie mnogiej – należy przypuszczać, że są to plany grupy badawczej. Recenzenta intryguje więc pytanie: **czy Autor dysertacji ma skonkretyzowane własne plany badawcze i jak one kształtują się w kontekście prac zespołu?**

Rozdział szósty stanowi podsumowanie uzyskanych wyników badań. Podsumowanie to ze względu na ogromną liczbę różnorodnych wyników, do których odnosi się kandydat jest wielowątkowe i w niektórych miejscach bardzo szczegółowe. Momentami trudno jest uchwycić bezpośrednie relacje pomiędzy wnioskami końcowymi a jasno sformułowanymi w Rozdziale 2 tezami. W szczególności, po przeczytaniu podsumowania recenzent także nie jest do końca przekonany czy ostatecznie udało się hipotezę badawczą udowodnić.

Ocena wkładu merytorycznego kandydata

Z powodu przyjętej formy dysertacji (zbiór 12 publikacji) a przy tym niezwykle obszernego zakresu przedstawionego do oceny dorobku naukowego, który powstał w wyniku realizacji dużego projektu, określenie indywidualnego wkładu merytorycznego doktoranta nie było proste a Autor dysertacji nie ułatwił tego zadania.

Największy kłopot dla recenzenta stanowi fakt, że Autor rozprawy doktorskiej w kluczowych miejscach dotyczących osiągnięć naukowych jak i w rozdziale zawierającym podsumowanie (np. rozdział 6, pierwsze zdanie) wypowiada się w liczbie mnogiej „my”, co momentami może sprawiać mylne wrażenie, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest pracą zbiorową.

Wydaje się, że można tego uniknąć. Zgodnie z intencją ustawodawcy (Art. 13. 1. ustawy z dnia 14.01.2003) „...rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata ... oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej..”. W przypadku zbiorowej pracy naukowej ustawodawca zaleca (Art. 13. 4.), była rozprawa była „samodzielną i wyodrębnioną” jej częścią i powinna „wykazywać indywidualny wkład kandydata przy opracowywaniu koncepcji, wykonywaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników tej pracy”.

Rozprawa doktorska jest więc formą prezentacji, która może dać kandydatowi pełną sposobność do zebrania i przedstawienia zgromadzonego materiału naukowego, w sposób który w pełni uwidoczniłby jego sylwetkę jako samodzielnego naukowca. Wydaje się, że przy tak bogatym dorobku naukowym nie powinno to być trudne do osiągnięcia przez odpowiednią selekcję prezentowanego materiału. Na liście 12 wymienionych prac znajduje się aż 5 artykułów, w których udział kandydata jest kluczowy (pierwszy autor publikacji). Wydaje się, że korzystne dla przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej byłoby skoncentrowanie się na tych 5 pracach i sformułowanie na ich podstawie hipotez i wniosków końcowych. Pozostałe 7 prac, w których udział kandydata jest pomniejszy, mogłoby być w duże mierze pominięte bez większego uszczerbku dla wartości przedstawionej dysertacji. Taki zabieg pozwoliłby na usunięcie szkodliwego dla dysertacji efektu „przyłoczenia ilością wyników”. Natomiast „zaoszczędzone” miejsce dałoby kandydatowi sposobność do zaprezentowania swoich koncepcji naukowych oraz wniosków, w taki sposób by mógł je przedstawić jako własne, wypowiadając się w pierwszej osobie liczby pojedynczej. Zdecydowanie ułatwiłoby to recenzentowi jednoznaczną ocenę wkładu naukowego doktoranta i nawiązanie polemiki naukowej bezpośrednio z samym kandydatem.

Pragnę podkreślić, że przedstawione przeze mnie uwagi dotyczą jedynie formy wypowiedzi przyjętej przez kandydata i nie powinny być odczytane jako stwierdzenia w jakimkolwiek stopniu podważające jego wartościowy wkład merytoryczny w tworzenie dysertacji, która bez wątpienia jest jego autorstwa. Recenzent miał przyjemność osobiście poznać kandydata na konferencjach naukowych i wysłuchać jego wypowiedzi. Nie ma cienia wątpliwości, że mgr Kamil Ciesielski jest naukowcem w pełni gotowym do prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Zdanie to potwierdza opinia środowiska naukowego jak i liczne, nietuzinkowe osiągnięcia przedstawione w rozdziale 7 rozprawy doktorskiej.

Wnioski końcowe

Recenzent uważa, że przedstawiona do oceny rozprawa mgr Kamila Ciesielskiego spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.01.2003, oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1879) a także rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim (Dz. U. 2018, poz. 261).

Biorąc pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych badań i wysoki poziom merytoryczny przedstawionych w rozprawie osiągnięć naukowych recenzent jest skłonny wnioskować o wyróżnienie dysertacji. Prosi jednak kandydata o uzupełniający krótki opis jego własnego wkładu merytorycznego w tworzeniu kluczowych koncepcji, który dałby podstawy do wystąpienia o wyróżnienie.

Kraków, dnia 28.08.2021

