

Prof. dr hab. Stefan Lis
Zakład Ziem Rzadkich

Poznań, 5.07.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Lva-Ivana Bulyka
pt. „*Influence of high pressure on luminescent properties of $RAIO_3$ and $CsPbBr_3$ perovskites*” wykonanej w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
pod promotorskim kierownictwem prof. dr hab. Andrzeja Suchockiego

Podstawa opracowania recenzji

Rada Naukowej Instytutu Fizyki PAN w Warszawie decyzją z dnia 27.04.2023 roku zleciła mi zrecenzowanie rozprawy doktorskiej mgr. Lva-Ivana Bulyka pt. „*Wpływ wysokiego ciśnienia na własności luminescencyjne perowskitów $RAIO_3$ i $CsPbBr_3$* ”.

Podstawą formalną przygotowania recenzji jest pismo prof. dr hab. Tomasza Storego, Przewodniczącego Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN w Warszawie z dnia 10.05.2023 roku.

Niniejsza recenzja jest zgodna z obowiązującymi dokumentami prawnymi: art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce poz. 1668, oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych – Dziennik Ustaw z 2018 roku, poz. 1818.

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Andrzej Suchocki.

Informacje ogólne

Podjęta przez mgr. Lva-Ivana Bulyka tematyka badawcza dotyczyła luminescencyjnych materiałów perowskitowych, których wysoki potencjał aplikacyjny jako detektorów scyntylicyjnych i materiałów fotowoltaicznych jest znany i intensywnie rozwijany.

Praca doktorska mgr. Lva-Ivana Bulyka napisana jest w języku angielskim i skupia się na dogłębnej analizie właściwości luminescencyjnych dwóch różnych typów perowskitów: (i) glinianowych zawierających jony ziem rzadkich (*rare earth aluminum oxide perovskites*), o ogólnym wzorze $RAIO_3$, gdzie R stanowi jon Gd, Tb, Lu, Y lub ich mieszaninę, domieszkowanych emisyjnymi jonami Eu^{3+} i/lub Ce^{3+} , oraz (ii) perowskitu opartego o bromek ołowiuwo cezowy (*cesium lead bromide perovskite*) $CsPbBr_3$.

Oceniana rozprawa doktorska składa się z dziesięciu rozdziałów. Rozpoczyna ją spis treści oraz wprowadzenie, po czym następują streszczenia w języku angielskim i polskim, lista publikacji (wszystkich) Autora i podziękowania. Kolejno Autor rozprawy zamieszcza, na 25 stronach część wstępną (teoretyczną) rozprawy, opis użytych metod i technik doświadczalnych, wyniki badań i dyskusję, wnioski oraz informacje dodatkowe w tym życiorys naukowy Autora pracy. Pracę kończy bogaty, prawidłowo zestawiony spis cytowanej literatury (159 pozycji). Całość rozprawy zawarta jest na 123 stronach. Język rozprawy jest jasny i fachowy, co sprawia, że lektura rozprawy jest łatwa w śledzeniu toku myśli Autora.

Ocena rozprawy

Autor pracy, po zwięzłym ale wystarczająco informacyjnym i pogładowym przeglądzie literaturowym, przedstawił w sposób przejrzysty, omówione poniżej trzy główne cele swoich badań. Następnie cele te konsekwentnie zrealizował.

1. W pierwszej części badań Doktorant skupił się na szczegółowej charakteryzacji właściwości luminescencyjnych perowskitów glinianowych typu RAlO_3 , domieszkowanych jonem Eu^{3+} , gdzie $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Lu}$ lub ich mieszanina. Doktorant w swojej rozprawie w oparciu o wartość parametru K , która reprezentuje stosunek intensywności przejść ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ i ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ jonu Eu^{3+} , wykonał badania tego parametru w funkcji ciśnienia. Uzyskane wyniki dowiodły, że dla matrycy itrowej RAlO_3 (YAP) niektóre linie Eu^{3+} wykazują nietypowe przesunięcie w kierunku wyższej energii wraz ze wzrostem ciśnienia, natomiast wartość K jest mniejsza w porównaniu do innych materiałów. W przypadku matrycy lutetowej LuAlO_3 , (LuAP) zaobserwował, że zachowanie wartości K pod wpływem wzrastającego ciśnienia jest wynikiem wpływu oddziaływania centrów Eu^{3+} z defektami sieciowymi, które występują jako szerokie pasmo i są przypisywane dimerom Pb^{2+} (wynik krystalizacji LuAP z $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$). Parametr K zależy zatem od kilku czynników, w tym od parametrów sieci perowskitów, symetrii struktury lokalnej, stężenia defektów i siły oddziaływania pomiędzy defektami i centrami Eu^{3+} .
2. W dalszej części pracy Autor szczegółowo scharakteryzował właściwości luminescencyjne materiałów opartych o matryce LuAP i YAP domieszkowane jonem Ce^{3+} , w funkcji temperatury (do 873 K) i ciśnienia. Wartości przerwy wzbronionej w YAP i LuAP, wyznaczone na podstawie pomiarów absorpcji w zakresie bliskiego UV (wynoszące odpowiednio 7,63 eV i 7,86 eV), umożliwiły oszacowanie położenia najniższego poziomu wzbudzonego 5d jonu Ce^{3+} względem dolnej krawędzi pasma przewodnictwa. Położenia poziomów 4f są zgodne z teorią Dorenbosa i obliczeniami DFT. Natomiast poziomy energetyczne 5d jonu Ce^{3+} , obliczone zgodnie z tą teorią, wykazują przesunięcie w dół w stosunku do wolnego jonu, co nie jest zgodne z danymi

eksperymentalnymi. Obserwowana niezgodność może być skorygowana poprzez przyjęcie wielkości przerwy energetycznej pomiędzy YAP i LuAP jako poziom odniesienia. Umożliwia to skorelowanie obserwowanych zmian energii stanów 5d pod wpływem wzrastającego ciśnienia, w przypadku matrycy LuAP, z ciśnieniowo-indukowanymi zmianami średniej odległości kation–anion.

- Trzecia część rozprawy dotyczyła badań nad właściwościami fotoluminescyjnymi perowskitu CsPbBr₃, które Doktorant przeprowadził w niskiej temperaturze i wysokim ciśnieniu. Wykonane pomiary fotoluminescencji dla tego perowskitowego materiału, obiecującego dla zastosowań fotowoltaicznych, ujawniły, że jego widmo luminescencji składa się z trzech głównych grup linii, pochodzącymi od: (i) bezpośrednich (swobodnych) i pośrednich ekscytonów (ekscytonów Rashby'ego) i ich replik fononowych, (ii) szerokiego pasma defektów, oraz (iii) nieznannej linii w zakresie 540 nm. Badania wykazały, że fluktuacje struktury sieci krystalicznej perowskitu CsPbBr₃ wpływają na właściwości luminescencyjne, przy czym fluktuacje są odpowiedzialne za wzrost rozszczepienia Rashby'ego, a także za wygaszanie luminescencji defektowej wraz ze wzrostem wartości temperatury, w zakresie wartości temperatury od kriogenicznej do pokojowej. Wykonane, po raz pierwszy, pomiary fotoluminescencji w warunkach niskiej temperatury i wysokiego ciśnienia, umożliwiły odseparowanie swobodnych ekscytonów i ekscytonów Rashby'ego. Analiza wyników wykazała, że ekscytony swobodne i ekscytony Rashby'ego stanowią konkurencyjne ścieżki procesu dezaktywacji. Badania te ujawniły również, że niebieska emisja generowana w matrycy CsPbBr₃ w warunkach wysokiego ciśnienia, może być wyjaśniona jako szybkie rozszerzanie się przerwy wzbronionej w CsPbBr₃.

Podczas realizacji swojej rozprawy doktorskiej mgr L-I Bulyk zgromadził bogaty i wartościowy materiał badawczy, częściowo opublikowany w renomowanym (Journal of Luminescence) czasopiśmie naukowym. Wyniki Jego badań i wnioski końcowe, które poparte są dojrzałą dyskusją, w konfrontacji z licznymi danymi innych badaczy dostępnymi w literaturze, oceniam jednoznacznie pozytywnie. Doktorant uzyskał kilka innowacyjnych wyników badań, poszerzających stan wiedzy o właściwościach i procesach fotofizycznych charakteryzujących luminescencyjne materiały perowskitowe, zwłaszcza glinianowe typu RAlO₃, domieszkowane jonami Eu³⁺ lub Ce³⁺, oraz materiały oparte o perowskit bromku ołowiu cezowego CsPbBr₃. Wysoko oceniam wartościowy materiał doświadczalny zgromadzony podczas realizacji zadań badawczych, przy użyciu adekwatnych metod i technik badawczych oraz dojrzałą dyskusję uzyskanych wyników. Do najważniejszych osiągnięć ocenianej pracy doktorskiej należy zaliczyć:

1. Dogłębną analizę luminescencji jonu Eu^{3+} w perowskitach typu RAlO_3 , w oparciu badanie zależności wartości parametru K (stosunek natężeń przejść $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonu Eu^{3+}) od ciśnienia.
2. Wszelkierne zbadanie wpływu wysokiego ciśnienia na luminescencję jonu Ce^{3+} w perowskitach YAlO_3 oraz YAlO_3 .
3. Wykonanie, po raz pierwszy, szczegółowej analizy badań luminescencyjnych oraz wyjaśnienie mechanizmów procesów zachodzących w warunkach niskiej temperatury i wysokiego ciśnienia dla perowskitu CsPbBr_3 .

Moje uwagi i pytania o charakterze dyskusyjnym, odnoszą się do zaprojektowanych materiałów i wykonanych badań. Chciałbym zapytać Kandydata do stopnia doktora o:

1. Motywację wyboru jonu Ce^{3+} jako domieszki do badanych (matrycy) perowskitów?
2. Czy wykonane przez Doktoranta badania i uzyskane informacje nad perowskitami typu $\text{RAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$, mogą mieć wpływ na jakość (efektywność emisyjną) syntetyzowanych materiałów o optymalnych właściwościach fotoluminescencyjnych?
3. W jaki sposób może Doktorant praktycznie wykorzystać wiedzę dotyczącą możliwości określenia położenia poziomów Ce^{3+} w strukturze pasma wzbronionej matrycy RAlO_3 celem lepszego zrozumienia właściwości luminescencyjnych oraz ich wykorzystania w scyntylatorach. Czy uzyskane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej dane eksperymentalne mogą mieć wpływ na modyfikację teoretycznego modelu Dorenbosa?
4. Jak wykonane badania dla perowskitu CsPbBr_3 pozwalają przewidywać efektywność procesów luminescencji w tym materiale. Jaki wpływ ma obróbka mechaniczna oraz gęstość fotonowa (moc) wiązki światła wzbudzającego na luminescencję CsPbBr_3 ?

Przechodząc do roli recenzenta polegającej na wskazaniu uchybień, czy też elementów o charakterze polemicznym lub wymagających skomentowania, które w ocenianej dysertacji mają raczej znaczenie drugorzędne lub marginalne. Wskażę na kilka drobnych uwag:

- Sądzę, że Autor rozprawy mógłby przedstawić spis stosowanych skrótów w niniejszej rozprawie, co ułatwiłoby czytelnikowi lekturę tej rozprawy.
- Wykaz nazwisk i imion cytowanych publikacji jest niejednolity (Autor zamiennie używa skrótów imion lub często też ich pełnego brzmienia, promotor wyróżniany pełnym imieniem).
- Doktorant nie załączył informacji o Jego aktywności dotyczącej upowszechniania wyników badań, tj. o posterach i ustnych wystąpieniach konferencyjnych.
- W streszczeniu w języku polskim spotyka się pewne niefortunne sformułowania wynikające z tłumaczenia ich na język polski (efekt kalki językowej). Autor używa określenia perowskity *glinowe* zamiast *glinianowe*.

Podsumowując osiągnięcia dysertacji doktorskiej mgr. Lva-Ivana Bulyka stwierdzam, że rozprawa jest przygotowana profesjonalnie. Sygnalizuje to duże kompetencje badawcze Doktoranta, poparte umiejętnością analizy i interpretacji uzyskanych wyników. Przedstawiona w dysertacji tematyka badawcza wpisuje się w nowatorski kierunek badań światowej nauki w dziedzinie materiałów perowskitowych. Część wyników prezentowanych w tej rozprawie ukazała się w formie 2 współautorskich artykułów w prestiżowym czasopiśmie naukowym *Journal of Luminescence*. Prace te zostały już wcześniej poddane wnikliwej, krytycznej ocenie zewnętrznych ekspertów. Recenzowana rozprawa prezentuje wysoki poziom naukowy. Chciałbym również podkreślić i z uznaniem wskazać na wartościowy i pokaźny już całkowity dorobek naukowy Kandydata do stopnia doktora, który składa się z 11 publikacji, indeks $H = 4$ oraz liczba cytowań (37) tych prac.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Lva-Ivana Bulyka spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim (określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm.). Rozprawę oceniam jednoznacznie pozytywnie. Doktorant wykonał nowatorskie badania, opracował je swojej rozprawie doktorskiej w sposób profesjonalny i dojrzały oraz wsparł merytoryczną dyskusją uzyskanych wyników.

Zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN w Warszawie o **dopuszczenie mgr. Lva-Ivana Bulyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

