



Prof. dr hab. Mirosław Mączka
Oddział Spektroskopii Optycznej
ul Okólna 2
50-422 Wrocław

tel. +48-71-3954161

Wrocław, 12.06.2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Lva-Ivana Bulyka pt: „Wpływ wysokiego ciśnienia na własności luminescencyjne perowskitów $RAIO_3$ i $CsPbBr_3$ ”

Rozprawa doktorska napisana jest w języku angielskim i dotyczy badań właściwości luminescencyjnych dwóch grup związków nieorganicznych: glinowych perowskitów z ziemiami rzadkimi oraz bromku cezowo-ołowiowego. Badania związków krystalizujących w strukturze perowskitu cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem od wielu lat ze względu na ich unikalne właściwości optoelektroniczne i możliwości zastosowań. Pomimo iż związki te były intensywnie badane, ich właściwości luminescencyjne nie zostały w pełni zrozumiane. Słabo zbadany jest również wpływ ciśnienia na te właściwości. Doktorant zaproponował więc kompleksowe badania tych materiałów w funkcji temperatury i ciśnienia. Ze względu na duże znaczenie technologiczne perowskitów oraz olbrzymie zainteresowanie tą grupą materiałów, podjęcie się wyżej wymienionych badań uważam za w pełni uzasadnione.

Program badawczy był obszerny i obejmował:

- 1) Badania właściwości luminescencyjnych glinianów $RAIO_3$ ($R=Gd, Tb, Lu, Gd_{0.6}Lu_{0.4}, Y$) domieszkowanych jonami Eu^{3+} .
- 2) Badania właściwości luminescencyjnych glinianów $LuAlO_3$ i $GdAlO_3$ domieszkowanych jonami Ce^{3+} .
- 3) Badania $CsPbBr_3$.

Rozprawa obejmuje 123 strony i zawiera 56 rysunków oraz 6 tabel. Cytowanych jest 159 pozycji literaturowych, a ich dobór świadczy o dobrej znajomości tematyki będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej. Rozprawa zawiera przedmowę, streszczenie, listę publikacji doktoranta i prezentacji konferencyjnych, podziękowania, wprowadzenie, cześć eksperymentalną, wyniki i

dyskusję, wnioski końcowe, załączniki i spis odnośników. Uważam taki podział za bardzo przejrzysty.

Doktorant może się pochwalić współautorstwem jedenastu prac opublikowanych w renomowanych czasopismach międzynarodowych. Dwie z tych prac, będących podstawą rozprawy doktorskiej, zostały opublikowane w Journal of Luminescence (IF=4,171). W pracach tych, dotyczących badań glinianów, doktorant jest pierwszym autorem. Nie mam więc wątpliwości, iż pełnił on wiodącą rolę w prowadzeniu badań i przygotowaniu tych prac do publikacji.

W rozdziale V zatytułowanym „Introduction”, doktorant zawarł informację o typach struktur perowskitowych i wpływie domieszkowania glinianów ziem rzadkich jonami Eu^{3+} i Ce^{3+} na strukturę i właściwości luminescencyjne. Opisał również w jaki sposób emisja jonów Eu^{3+} może zostać wykorzystana do uzyskania informacji o lokalnej symetrii węzła obsadzanego przez te jony. W podrozdziale V.3., doktorant skupił się na bromku ołowiowo-cezowym. Opisał min. zmiany struktury krystalograficznej w funkcji temperatury i ciśnienia, sposoby wyznaczania przerwy wzbronionej, wpływ temperatury i ciśnienia na przerwę wzbronioną, „fluktuacje” struktury, efekt Rashba oraz wpływ temperatury i ciśnienia na właściwości luminescencyjne. W ostatnim podrozdziale V.4. przedstawił główne cele pracy. Prezentowane w tym rozdziale informacje są niezbędne do zrozumienia wyników przedstawianych w dalszej części rozprawy. Rozdział ten pozwala również zrozumieć motywację, którą kierował się doktorant w swoich badaniach. Zabrakło mi w tym rozdziale informacji, jaka jest symetria badanych przez doktoranta glinianów. Doktorant nie ustrzegł się również szeregu nieścisłości i błędów. Przykładowo, wzór dla perowskitu 1:2 na stronie 11 jest niepoprawny; na stronie 13 doktorant napisał, że jeżeli promienie jonowe jonów podstawiających Y^{3+} są większe, ciśnienie jest „pozytywne” (powinno być „negatywne”); na stronie 18 nie jest jasne, o jaką przemianę chodzi (opis dotyczy chlorku a przemiany w poprzedzającym zdaniu dotyczą bromku); na stronie 22 informacja, iż im kąt Pb-Br-Pb jest bliższy 180° , tym większa przerwa wzbroniona jest błędna; na stronie 23 informacja, iż przerwa wzbroniona zmniejsza się ze wzrostem pochyłeń oktaedrów jest błędna; na stronie 26 zabrakło informacji, iż trzy podwójne zdegenerowane mody to mody aktywne w Ramanie. Mam też pytanie do doktoranta, czy na pewno w perowskitach warstwowych warstwy mają wzór ABX_3 . Na stronie 16 doktorant przedstawił również wykres, pokazujący jak zmieniała się liczba publikacji dotycząca perowskitów halogenowych w latach 2014-2022. Z tego wykresu wynika, iż najwyższym zainteresowaniem cieszy się CsPbBr_3 . Nie jestem przekonany, że to prawda. Warto było tu dodać słupki dla innych bromków, MAPbBr_3 i FAPbBr_3 (zamiast FAPbX_3 i MAPbX_3).

W rozdziale VI, nazwanym „Experimental techniques”, doktorant opisał otrzymywanie próbek wykorzystanych w badaniach oraz sprzęt wykorzystany do badań widm luminescencyjnych w funkcji temperatury i ciśnienia. Szczególnie interesujący jest podrozdział dotyczący zastosowania kowadeł diamentowych w tych badaniach. Ten rozdział jest dobrze napisany a prezentowane

informacje są niezbędne do zrozumienia wyników przedstawianych w dalszej części rozprawy. Jedyna nieścisłość dotyczy maksymalnego ciśnienia, jakie można uzyskać w kowadełkach diamentowych, tj. na stronie 40 ciśnienie to wynosi 400 GPa a na stronie 41 aż 770 GPa. Zaniepokoił mnie również kolor otrzymanych kryształów CsPbBr₃ („bright brown sugar”), bo dobrej jakości kryształy powinny mieć kolor pomarańczowy.

W rozdziale VII.1. doktorant przedstawił wyniki swoich badań eksperymentalnych glinianów domieszkowanych jonami Eu³⁺. Wszystkie badane próbki, z wyjątkiem LuAP-Eu (błędnie w pracy opisanej jako GdAP), wykazały intensywną emisję jonów europu. Doktorant stwierdził, że „the difference in Eu³⁺ luminescence in YAP indicates a different site positioning of the Eu³⁺ ion in YAP than in TbAP and GdAP”. To jest zdecydowanie zbyt ogólna uwaga i byłbym wdzięczny za bardziej szczegółowe informacje. Czy w obydwu przypadkach Eu³⁺ podstawia ziemię rzadką a różnice w luminescencji wynikają z innych struktur krystalograficznych? Szkoda, iż doktorant nie stosował konsekwentnie tego samego koloru dla danej próbki na rysunkach 17, 18 i 22. Nie rozumiem również, dlaczego doktorant nie przedstawił widm w warunkach normalnych dla próbki Gd_{0.6}Lu_{0.4}. Wartościowym wynikiem tych badań jest uzyskanie informacji o wpływie ciśnienia na energię pasm luminescencyjnych i parametr K. Badania te były prowadzone aż do 35.7 GPa. Dla wszystkich związków, z wyjątkiem YAP, energia pasm przesuwiała się ku niższym energiom ze wzrostem ciśnienia. Zabrakło mi tu wyjaśnienia lub przynajmniej jakiejś krótkiej dyskusji o przyczynach innego zachowania YAP. W tym rozdziale doktorant nie ustrzegł się również błędów redakcyjnych. Przede wszystkim, prawie identyczny opis związany z obliczaniem parametru K pojawił się dwukrotnie na stronie 49 i 50.

Rozdział VII.2. został poświęcony wynikom badań LuAP i GdAP domieszkowanych jonami Ce³⁺. Doktorant przedstawił min. widma absorpcyjne, ale zabrakło mi przypisania obserwowanych pasm do konkretnych przejść elektronowych. W dalszej części rozdziału doktorant wyjaśnił temperaturową zależność intensywności emisji i przedstawił wyniki pomiarów Ramana w warunkach normalnych, które wyraźnie pokazały znaczne różnice pomiędzy LuAP i YAP. Doktorant zaproponował również przypisanie pasm drganiom atomów w komórce elementarnej, jednak nie podał znaczenia poszczególnych symboli, co znacznie utrudnia zrozumienie charakteru danego drgania nawet specjalistom w tej dziedzinie. Przykładowo, co oznacza drganie Y? Translację Y³⁺? Jeżeli tak, to powinna też być translacja Lu³⁺. Ciekawe wyniki uzyskano w badaniach w funkcji ciśnienia. Moim zdaniem, badania widm Ramana ewidentnie wskazują na przemianę strukturalną w okolicach 11-12 GPa. Świadczy o tym nie tylko zmiana nachyleń wykresów częstości w funkcji ciśnienia, lecz również znaczące zmiany wzajemnej intensywności pasm, gdy ciśnienie zmienia się z 9.3 do 12.8 GPa. Doktorant zauważył również, iż jeden z modów Ramana w okolicy 450 cm⁻¹ wykazuje zmniejszenie energii ze wzrostem ciśnienia i zasugerował, iż może to być tzw. miękki mod. Moim zdaniem ta interpretacja nie jest poprawna, ponieważ ten mod

ma dużą energię, „mięknięcie” jest stosunkowo małe i zachodzi w całym zakresie ciśnień, również w fazie wysokociśnieniowej. Przychylam się więc do drugiej zaproponowanej przez doktoranta interpretacji, związanej ze zmianą kątów metal-tlen-metal. W końcowej części rozdziału VII.2. doktorant przedstawił wyniki badań teoretycznych wpływu ciśnienia na przerwę wzbronioną i energie przejść 5d-4f. Wyniki te pozwalają lepiej zrozumieć zachowanie badanych glinianów w funkcji ciśnienia. Nie rozumiem jednak, dlaczego doktorant uważa, iż przemiana fazowa, która jest obserwowana w pomiarach Ramana i widmach emisji, nie jest związana ze zmianą struktury krystalograficznej.

W rozdziale VII.4. przedstawione zostały wyniki badań CsPbBr_3 . Związek ten był przedmiotem licznych badań. Jednak ze względu na bardzo złożone właściwości luminescencyjne, literaturowe dane często proponują różną interpretację obserwowanych pasm. Doktorant postanowił więc przeprowadzić kompleksowe badania właściwości optycznych tego związku w funkcji temperatury i ciśnienia. W pierwszej części doktorant przedstawił temperaturowe widma absorpcji i wpływ temperatury na przerwę wzbronioną. Przerwa ta ulegała zwiększaniu ze wzrostem temperatury od 4,5 K do około 80 K a potem zmniejszała się. Zachowanie to zostało poprawnie zinterpretowane jako wynikające z dodatniego wpływu związanego z rozszerzalnością termiczną i ujemnego wynikającego ze sprzężenia elektron-fonon. Doktorant zmierzył również widma Ramana w funkcji temperatury i słusznie stwierdził w drugim zdaniu podrozdziału VI.3.2.1., iż nie obserwuje przemian fazowych poniżej temperatury pokojowej. W dalszej części stwierdził jednak, iż szybki wzrost szerokości pasm Ramana można interpretować jako przemianę fazową w okolicach 60-80 K. Ja się z tym stwierdzeniem nie zgadzam, bo przemiana fazowa typu porządek-nieporządek powinna prowadzić do skokowej zmiany szerokości połówkowej w okolicach przemiany a wykresy szerokości w funkcji temperatury (rysunek 40c) takiego zachowania nie pokazują. Moim zdaniem obserwowane zachowanie jest związane z silnym wzrostem drgań termicznych (w interpretacji doktoranta „fluktuacji struktury”), które jest typowe dla miękkich perowskitów. Mam również pytanie odnośnie rysunku 40c. Według niego, FWHM niektórych pasm Ramana wynosi w temperaturach helowych zaledwie $0.2-0.3 \text{ cm}^{-1}$. Czy te wartości są prawidłowe? Szerokość obserwowanych pasm jest zależna od rozdzielczości spektralnej, z reguły nie mniejszej niż 2 cm^{-1} . Jaka była ta rozdzielczość i czy w obliczeniach FWHM było uwzględnione poszerzenie aparaturowe.

Ciekawe wyniki zostały również otrzymane w badaniach widm Raman w funkcji ciśnienia. Badania w funkcji ciśnienia w 8 K wykazały istnienie przemiany fazowej w okolicach 1.2 GPa. Doktorant stwierdził również, iż powyżej 2 GPa, CsPbBr_3 wykazuje albo amorfizację albo przemianę fazową do innej fazy. Moim zdaniem całkowita amorfizacja nie jest prawdopodobna, bo widma Raman pokazują stosunkowo wąskie pasma a w przypadku amorfizacji pasma sieciowe powinny albo zniknąć, albo zostać zastąpione przez bardzo szerokie pasma. Możliwa jest jednak

częściowa amorfizacja. Szkoda, że doktorant nie pokazał na rysunku 41a widm powyżej 2 GPa, położen pasm obserwowanych powyżej 2 GPa na rysunku 41c oraz widma Ramana po dekompresji. Te dane pozwoliłyby lepiej zrozumieć, co się dzieje powyżej 2 GPa i czy ten proces jest odwracalny. Nie jestem również przekonany, że przemiana fazowa w temperaturze pokojowej zachodzi, podobnie jak w 8 K, również przy 1.2 GPa, bo te widma pokazują wyraźnie jedynie drugą przemianę fazową, zachodzącą w 8 K pomiędzy 1,62 a 2,01 GPa.

Doktorant uzyskał również wiele wartościowych wyników dotyczących właściwości luminescencyjnych CsPbBr₃. Badania w niskich temperaturach pozwoliły na przypisanie wielu obserwowanych pasm, przejściom FE, ekscytonowi Rashba i replikom fononowym. Doktorant również wykazał, iż sproszkowanie otrzymanego związku prowadzi do pojawienia się szerokiego pasma w okolicach 580 nm związanego z defektami. Interpretacja obserwowanych pasm jest również poparta badaniami oraz szczegółową analizą położen pasm i ich intensywności w funkcji ciśnienia. Warto zwrócić uwagę, iż pomiary w funkcji ciśnienia pokazują pojawienie się niebieskiej emisji już w 1.27 GPa i silny wzrost tej emisji powyżej 2 GPa. Doktorant stwierdził, iż pojawienie się tej emisji wynika z szybkiego poszerzenia przerwy wzbronionej. Tak silne zwiększenie przerwy wzbronionej dla fazy 3D nie wydaje mi się sensownym wyjaśnieniem. Ponadto, emisja w zakresie niebieskim jest z reguły obserwowana dla bromków ołowiu krystalizujących w strukturach dwuwymiarowych. Moim zdaniem pojawienie się niebieskiej emisji wraz z emisją zieloną typową dla trójwymiarowego CsPbBr₃ sugeruje, iż ciśnienie prowadzi do częściowego rozkładu lub amorfizacji CsPbBr₃. Aby ten problem rozstrzygnąć, warto było również zmierzyć widma emisji i Ramana po dekompresji komory diamentowej.

W ostatniej części rozdziału VII.3. doktorant przedstawił wyniki badań luminescencji CsPbBr₃ w funkcji mocy lasera wzbudzającego. Wyniki te pokazują podobny trend dla różnych próbek, czyli zanik emisji FE z jednoczesnym wzrostem emisji przypisanej replikom fononowym i ekscytonowi Rashba. Doktorant rozpatrywał różne możliwe interpretacje obserwowanego zachowania i stwierdził, iż należy wykluczyć grzanie się próbki i bi-ekscytony a jednym z możliwych wyjaśnień jest przemiana fazowa indukowana promieniowaniem. Niestety, nie pokazał, czy po zmniejszeniu mocy lasera emisja powraca do swojego pierwotnego stanu czy też nie. Taki eksperyment dałby informacje, czy proces jest odwracalny czy nie a to pozwoliłoby rozstrzygnąć np. czy silna moc lasera nie prowadzi do degradacji powierzchni kryształu (utworzenia permanentnych defektów). Taki efekt był wielokrotnie obserwowany w badaniach hybrydowych perowskitów ołowiowych.

Podsumowując, uważam temat rozprawy za interesujący. Prezentowane wyniki mają dużą wartość naukową a doktorant opublikował je w dwóch pracach o zasięgu międzynarodowym. Pomimo wielu uwag redakcyjnych uważam, iż rozprawa doktorska jest napisana poprawnie a prezentowane wyniki są bardzo wartościowe. Bardzo szeroki zakres prowadzonych badań i szczegółowa dyskusja wyników pokazują, że doktorant ma bardzo głęboką wiedzę na temat

właściwości optycznych perowskitów. W mojej opinii, bogate dane eksperymentalne i teoretyczne oraz ich analiza pokazują, iż doktorant posiadał umiejętności prowadzenia badań właściwości optycznych i fononowych metodami spektroskopowymi.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 roku (Dz. U. nr 65/03, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadaniu tytułu profesora (Dz.U. nr 15/04, poz. 128 ze zmianami).

Stawiam więc wniosek o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr. Lva-Ivana Bulyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

