



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Fizyki, Astronomii
i Informatyki Stosowanej

prof. Winicjusz Drozdowski
Katedra Fizyki Stosowanej
Instytut Fizyki
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
ul. Grudziądzka 5
87-100 Toruń

Toruń, 30 czerwca 2023 r.

**Ocena rozprawy doktorskiej mgra Lwa-Iwana Bułyka
pt. „Wpływ wysokiego ciśnienia na własności luminescencyjne perowskitów $RAIO_3$ i
 $CsPbBr_3$ ”**

Przedmiotem badań przeprowadzonych przez Pana mgra Lwa-Iwana Bułyka i opisanych w przedłożonej mi do oceny pracy doktorskiej były własności luminescencyjne dwóch rodzajów materiałów o strukturze perowskitu. Pierwszy z nich stanowiła grupa perowskitów glinowych $RAIO_3$ (oznaczanych też RAP ; A od Al, P od *ang.* „perovskite”), w których w roli trójwartościowego kationu R^{3+} wystąpiły: Gd^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , Y^{3+} , względnie dwa z nich w odpowiedniej proporcji. Są to dość dobrze znane materiały wykorzystywane choćby w detekcji promieniowania jonizującego, przy czym ich własności luminescencyjne i potencjał aplikacyjny wzrastają po odpowiedniej aktywacji. W perowskitach badanych przez p. Bułyka aktywatorem były jony Eu^{3+} albo Ce^{3+} , niemniej obecność jonów Gd^{3+} i Tb^{3+} w składzie bazowym również wywierała wpływ na kształt widm emisji, co uczyniło wyniki odpowiednio ciekawszymi. Drugim rodzajem materiałów stanowiących obiekt zainteresowania Autora były perowskity cesowo-ołowiowe $CsPbX_3$, przy czym wybór ograniczono tu do jednego przedstawiciela grupy, tj. bromku $CsPbBr_3$. Warto wspomnieć o niezwykle szybko rosnącej popularności tego właśnie materiału w ciągu kilku ostatnich lat, do czego przyczyniają się jego obiecujące właściwości i szeroki wachlarz możliwych zastosowań. Do badań perowskitów $RAIO_3:Eu$ i $CsPbBr_3$, oprócz standardowych metod spektroskopowych, p. Bułyk wykorzystał technikę wysokociśnieniową, co bez wątpienia podnosi wartość rozprawy. Część zadań badawczych wykonano w ramach realizacji dwóch grantów Narodowego Centrum Nauki (Opus 17 i Sheng 2) kierowanych przez promotora pracy prof. Andrzeja Suchockiego.

Rozprawa p. Bułyka została przygotowana w języku angielskim, jedynie abstrakt zamieszczono w dwóch wersjach językowych (po angielsku i po polsku). Składa się ona z dziesięciu rozdziałów numerowanych systemem rzymskim, choć tak naprawdę jej zasadnicza część zamieszczona jest w czterech rozdziałach (V-VIII). Rozdział I to przedmowa, na rozdział II składają się wspomniane abstrakty, w rozdziale III wymienione są osiągnięcia naukowe Autora (publikacje i wystąpienia konferencyjne), rozdział IV zawiera podziękowania. Dwa kolejne rozdziały (V-VI) stanowią dla czytelnika przygotowanie niezbędne do późniejszego właściwego zrozumienia wyników eksperymentalnych, interpretacji i wniosków. W pierwszym z nich (V) przedstawiono strukturę krystaliczną perowskitu oraz podstawowe właściwości i zastosowania badanych materiałów ($RAIO_3$ i $CsPbBr_3$), po czym - już w odniesieniu do $CsPbBr_3$ - omówiono zagadnienie przerwy energetycznej, występujące w tym materiale przejścia fazowe i fluktuacje strukturalne, efekt Rashby oraz wpływ temperatury, ciśnienia i gęstości wzbudzenia na własności luminescencyjne. Drugi z omawianych rozdziałów (VI) przybliży warsztat pracy Autora, począwszy od opisu badanych próbek, poprzez listę pozostających do dyspozycji Autora układów spektroskopowych, skończywszy na dokładnym przedstawieniu budowy i zasady działania wysokociśnieniowej komórki diamentowej (DAC) wraz z opisem pewnych detali technicznych związanych z samym pomiarem. Po powyższym przygotowaniu przychodzi pora na najważniejszy i najobszerniejszy rozdział VII, czyli ponad 50 stron prezentacji uzyskanych przez Autora wyników, z podziałem na trzy podrozdziały poświęcone poszczególnym materiałom: $RAIO_3:Eu$ (VII.1), $LuAlO_3:Ce$ i $GdAlO_3:Ce$ (VII.2) oraz $CsPbBr_3$ (VII.3). Rozdział VIII to kilkustronicowe podsumowanie zawierające najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Przedostatni rozdział (IX) zawiera dodatki (życiorys Autora i informację o prawach autorskich), ostatni (X) to natomiast spis odnośników literaturowych.

Cechą charakterystyczną doktoratu p. Bułyka jest godna najwyższego uznania docieklivość badawcza. Mnogość przeprowadzonych pomiarów jest imponująca (w przypadku $RAIO_3$ wykonano je nie tylko na kryształach objętościowych, lecz również na cienkich warstwach krystalicznych), jednak nie o samą liczbę tu chodzi, lecz o fakt, iż każdy (bez wyjątku) wynik eksperymentalny, zilustrowany na wykresie czy zamieszczony w tabeli, został bardzo dokładnie wyjaśniony. Większość interpretacji jest kompletna i nie budzi zastrzeżeń, w pojedynczych przypadkach kwestię finalnej interpretacji pozostawiono otwartą. Co najistotniejsze, nie znalazłem w nich żadnych błędów czy niespójności merytorycznych. Za najciekawsze wyniki i wnioski uważam:

- wykazanie powiązania wartości współczynnika K (określającego relację między natężeniami przejść intrakonfiguracyjnych $Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ i $\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_1$) ze stopniem zdefektowania badanego perowskitu z grupy $RAIO_3:Eu$;

- weryfikację struktury energetycznej perowskitów YAP:Ce i LuAP:Ce (wymagało to od Autora nie tylko przeprowadzenia odpowiednich pomiarów, lecz także zapoznania się z kilkoma podejściami teoretycznymi);
- zaobserwowanie wymuszonych ciśnieniowo przejść fazowych w obu grupach perowskitów ($RAIO_3$ i $CsPbBr_3$) za pośrednictwem spektroskopii luminescencyjnej i ramanowskiej;
- dokładną analizę niskotemperaturowych widm luminescencji bromku cezowo-ołowiowego wraz ze staranną dyskusją możliwych źródeł emisji o maksimum 540 nm (dodam od siebie, że w toruńskim laboratorium, badając $CsPbBr_3$ pod kątem własności scyntylacyjnych, rejestrowaliśmy tę emisję przy wzbudzeniu promieniowaniem rentgenowskim; podobnie jak w pomiarach p. Bułyka, w temperaturze ciekłego helu jej natężenie było bardzo wysokie, jednak silne tłumienie powodowało jej zanik już powyżej temperatury ciekłego azotu);
- zaobserwowanie i zaproponowanie mechanizmu niebieskiej emisji kryształów $CsPbBr_3$ występującej wyłącznie przy wyższych ciśnieniach (warto podkreślić odważny postulat sformułowany przez p. Bułyka, iż obecność tej emisji jest cechą własną samego bromku cezowo-ołowiowego, nie zaś konkretnego zestawu badanych próbek).

Do przygotowania pracy doktorskiej p. Bułyk wykorzystał różnorodne źródła. W spisie literatury wymienił 159 pozycji, przy czym w znacznej większości są to oryginalne artykuły w liczących się czasopismach. Dobór źródeł jest prawidłowy i świadczy o szerokiej wiedzy Autora. Format opisu bibliograficznego w spisie nie jest niestety jednolity, użyto standardów różnych czasopism, podczas gdy należało zdecydować się na jeden. Dobrym pomysłem jest natomiast podanie identyfikatorów systemu DOI, co pozwala zainteresowanemu czytelnikowi na szybkie dotarcie do wybranych prac źródłowych.

Pod względem stylistycznym i edycyjnym rozprawa została przygotowana z należytą starannością. Język angielski jest płynny i poprawny (Autor przyznał, że do korekty języka korzystał z ChatGPT - sam nigdy wcześniej się z tym nie spotkałem, w każdym razie efekt jest bardzo dobry). Zauważyłem jedynie niewielką liczbę potknięć, do których wymienienia czuję się zobowiązany, choć nie obniżają one ogólnego pozytywnego wrażenia z lektury. Przykłady wymieniam poniżej:

- niespójność w tytułowaniu podrozdziałów V.3.1.1 i V.3.1.2 (w drugim z nich pojawia się niepotrzebne powtórzenie „Structure of $CsPbBr_3$ ” z wyższego poziomu V.3.1);
- błąd przypadkowego wciśnięcia klawisza *Enter* w przedostatnim akapicie (str. 4);
- niepoprawna konstrukcja lub interpunkcja w punkcie 5, tj. „(...) Diamonds, which we use have (...)” (str. 38);

- czasownik w liczbie mnogiej zamiast pojedynczej, tj. „the area (...) have been integrated” (str. 49);
- dwukrotne wystąpienie tego samego akapitu dotyczącego sposobu wyznaczenia wartości K (str. 49-50);
- zbędna kropka, tj. „et.al.” zamiast „et al.”;
- brak podpisu rysunku 43c;
- pojedyncze literówki, np. „Aprile” zamiast „April”.

Na szczególną pochwałę zasługuje edycja rysunków. Wszystkie wykresy i schematy (łącznie 56 numerowanych rysunków, często złożonych z kilku okienek) zostały przygotowane z najwyższą starannością. Styl jest jednolity, punkty i linie są zawsze dobrze rozróżnialne i właściwie opisane przy pomocy legend, co bardzo ułatwia zrozumienie rozprawy.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że praca doktorska Pana mgra Lwa-Iwana Bułyka spełnia bez cienia wątpliwości wszystkie ustawowe wymogi¹. Autor w pełni potwierdził swoją wiedzę w tematyce spektroskopii optycznej (z uwzględnieniem metody wysokociśnieniowej) oraz samodzielnie rozwiązał kilka interesujących problemów postawionych sobie wcześniej jako cele pracy. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie p. Bułyka do obrony. Wysoka jakość przeprowadzonych badań, dokładna interpretacja wyników, starannie przygotowana rozprawa doktorska oraz aktywność publikacyjno-konferencyjna pozwalają mi natomiast wnioskować o przyznaniu p. Bułykowi wyróżnienia.



¹ Ustawa „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z 20 lipca 2018 r. z późn. zm.