



Instytut Fizyki PAN
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46
Tel. 22 843 68 61
Fax 22 847 52 23

Dr hab. Agata Kamińska, prof. IF PAN

Warszawa, 30. IX. 2022 r.

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

&

Instytut Nauk Fizycznych

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

ul. Dewajtis 5

01-815 Warszawa

e-mail: kaminska@ifpan.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Myrona Rudysza

p.t. „*Theoretical study of I-III-VI₂ group chalcopyrite crystals for photovoltaic application*”

przygotowana na zlecenie Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki

Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie

Mgr Myron Rudysz jest absolwentem Wydział Fizyki Lwowskiego Uniwersytetu Narodowego im. Iwana Franko, gdzie w 2015 r. ukończył studia wyższe w zakresie Fizyki i uzyskał tytuł magistra fizyki w specjalności Fizyki Materii Skondensowanej (dane zaczerpnięte ze strony <https://physics.lnu.edu.ua/en/employee/myron-rudysz>). Rozprawa doktorska mgr Myrona Rudysza powstała na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie pod opieką dr hab. Michała Piaseckiego, prof. UJD.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa dotyczy teoretycznych badań własności fizycznych kryształów półprzewodników chalcogenkowych o strukturze chalkopiryty, o wzorze ogólnym I-III-VI₂ (I = Cu, Ag, III = Al, Ga, In, VI = S, Se i Te), pod kątem ich zastosowań do przekształcania energii słonecznej w energię elektryczną.

Tematyka podjęta w rozprawie jest bardzo aktualna. Wykorzystanie energii słonecznej poprzez przekształcenie jej w energię elektryczną, niezbędne w rozwiązaniu narastającego

Wpłynęło 05.10.2022 S

globalnego kryzysu energetycznego, jest możliwe na skalę przemysłową dzięki panelom słonecznym o wysokiej wydajności. Dlatego poszukiwanie nowych materiałów do wytwarzania tanich i wydajnych ogniw słonecznych jest obecnie jednym z priorytetowych tematów badawczych w fizyce fazy skondensowanej. Bardzo ważnym zagadnieniem jest możliwość kontrolowania właściwości fizycznych materiałów do zastosowań w ogniwach słonecznych (w szczególności szerokość przerwy wzbronionej, współczynnik absorpcji, współczynnik załamania światła, własności sprężyste, termiczne), co pozwoliłoby na dostosowanie właściwości materiałów w celu osiągnięcia ich możliwie najlepszej efektywności. Ze względu na wysoki stopień komplikacji i koszty badań eksperymentalnych oraz rozwój metod teoretycznych coraz lepiej opisujących rzeczywiste układy, na początkowym etapie projektowania nowych materiałów coraz częściej stosuje się modelowanie komputerowe i symulacje ich własności fizycznych.

Głównym celem Doktoranta było przeprowadzenie kompleksowych badań teoretycznych serii osiemnastu krysztalów grupy I-III-VI₂, a mianowicie ich struktury elektronowej, właściwości optycznych, sprężystych i wibracyjnych wykorzystując teorię funkcyjną gęstości wraz z funkcyjami wymiennie-korelacyjnymi LDA (local density approximation) i GGA (generalized gradient approximation) oraz analiza zależności struktura-własności i własności-własności dla wybranych wielkości fizycznych. Krysztaly grupy I-III-VI₂ o strukturze chalkopirytu są intensywnie badane ze względu na korzystne własności pozwalające na ważne zastosowania technologiczne. Materiały te są uważane za analogi związków binarnych typu II-VI, jednak mają nad nimi przewagę ze względu na bardziej optymalne wartości przerwy wzbronionej, niższe temperatury topnienia i wyższe współczynniki absorpcji, co czyni je obiecującymi jako cienkowarstwowe materiały pochłaniające w wysokowydajnych heterozłączowych ogniwach słonecznych. Na rynku ogniw fotowoltaicznych obecne są już tzw. ogniwa CIGS (CuIn_{1-x}Ga_xSe₂), jednakże wciąż nie osiągają one sprawności 18% i wymaganej stabilności modułów (90% sprawności po 10 latach). Poziom sprawności ogniw stanowi główną potrzebę i zarazem barierę rynku.

Rozprawa Pana mgr Myrona Rudysza znakomicie wpisuje się w nurt tej tematyki. Pomysł badawczy obejmujący systematyczne obliczenia własności dużej grupy krysztalów rodziny I-III-VI₂ przy zastosowaniu różnych metod i przybliżeń oraz ich weryfikację poprzez porównanie uzyskanych wyników z dostępnymi danymi eksperymentalnymi uważam za bardzo ciekawy i cenny zarówno z czysto poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Analiza i ocena zawartości rozprawy

Treść rozprawy jest zasadniczo zgodna z podanym wyżej tytułem, choć w mojej opinii obejmuje szerszy zakres tematyczny, gdyż dotyczy szczegółowej charakteryzacji wielu własności, których część jest raczej luźno związana z zastosowaniami fotowoltaicznymi, jak np. modelowanie anizotropii prędkości fal akustycznych czy widm ramanowskich, a jeśli taki związek istnieje, to Autor nie zadał sobie trudu, żeby o nim wspomnieć. Rozprawa liczy 308 stron. Na część wstępną składa się spis treści, streszczenie w języku angielskim i polskim, a następnie wykaz skrótów i symboli stosowanych w rozprawie. Takie przedstawienie ma duże zalety, bo skrótów i symboli jest bardzo dużo i łatwo jest do nich sięgnąć podczas czytania

pracy. Niestety, niektórych z nich brakuje w wykazie (jak np. skrót BFGS wprowadzony na str. 93, czy ściśliwości liniowe k_a , k_c i wyprowadzona z nich na str. 166 ściśliwość objętościowa χ), niektóre nie są objaśnione ani w wykazie, ani w treści pracy (jak np. skrót LNO wprowadzony na str. 147, skrót IMB wprowadzony na str. 265, symbol $\tilde{\mu}_{ij}$ wprowadzony na str. 224), a niektóre są zmieniane bez wyjaśnienia (np. jonowość wiązania, wprowadzona w wykazie jako f_b , jest używana w tej postaci na str. 125, ale w tabeli 4.8 na str. 127 – oznaczona jako f_i , czy wspomniane już ściśliwości liniowe i ściśliwość objętościowa oznaczane odpowiednio jako k_a , k_c i k na str. 165-166, 206 lub jako χ_a , χ_c i χ na str.166) lub oznaczają różne wielkości fizyczne (jak np. symbol μ objaśniony w wykazie jako ruchliwość nośników ładunku, używany na str. 107, 108 i 262 jako masa molowa, a na str. 225 jako moment dipolowy, czy wspomniany już symbol k oznaczający wymiennie liczbę falową lub ściśliwość objętościową).

Tekst rozprawy podzielony jest na 8 rozdziałów, po których następuje krótkie podsumowanie pt. „Prospects of future study” oraz wykaz danych bibliograficznych (291 pozycji), rysunków i tabel, a także spis wszystkich osiągnięć naukowych Doktoranta (publikacje, prezentacje konferencyjne, patenty, projekty naukowe). Rozprawę kończy dodatek zawierający współrzędne atomowe roztworów stałych $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ o różnym składzie.

W pierwszym rozdziale mgr Myron Rudysh podał uzasadnienie wyboru tematyki i cel naukowy pracy, a także zwięźle opisał postawione sobie zadania i wypunktował wszystkie nowe, oryginalne wyniki zawarte w rozprawie. Rozdział 1 zawiera ponadto spis publikacji związanych z tematem rozprawy (4 pozycje), prezentacji konferencyjnych z współautorstwem Doktoranta oraz informacje o uzyskanym grantie NCN pt „Teoretyczne badania własności fizycznych półprzewodników chalkopiryty do za zastosowań w ogniwach słonecznych” (w ramach konkursu PRELUDIUM 15). Niestety referencje podane w tym rozdziale wyraźnie mają błędną numerację, bo dotyczą zupełnie innych tematów niż artykuły z wykazu publikacji. Wskazuje na to również fakt, że w rozdziale 2 numeracja referencji zaczyna się od początku i te już bez wątplenia dotyczą opisywanych zagadnień.

Kolejny rozdział, obejmujący 44 strony, poświęcony jest przeglądowi aktualnej literatury naukowej dotyczącej struktury materiałów chalkogenkowych z grupy I-III-VI₂, tj. metod ich otrzymywania, teoretycznych i eksperymentalnych badań ich własności oraz możliwości zastosowania w ogniwach słonecznych. Treść rozdziału jest interesująca, ale w mojej opinii zbyt szczegółowa i nadająca się raczej na podręcznik dla studentów niż na rozprawę doktorską pt. *Theoretical study of I-III-VI₂ group chalcopyrite crystals for photovoltaic application*, bo np. rozdział dotyczący metod otrzymywania kryształów nie jest związany z tematem rozprawy, której objętość i tak jest wyjątkowo duża. Wszystkie rysunki tego rozdziału zostały zaczerpnięte z opublikowanych prac innych autorów, co jest zgodne z jego tematem, jednak tylko w niektórych opisach tych rysunków podane są referencje. Ten sam problem dotyczy tabel. Mimo, że po uważnym prześledzeniu tekstu rozprawy można w większości przypadków wywnioskować, skąd pochodzą rysunki i tabele, nie jest to praktyka zgodna z dobrym zwyczajem i poszanowaniem praw autorskich. Podobne zastrzeżenia mam do rysunków zamieszczonych w pozostałej części rozprawy, bo z tekstu często trudno

wywnioskować, czy są to autorskie rysunki Doktoranta, czy kopie zaczerpnięte z literatury. Brakuje mi również wyraźnego zaznaczenia referencji do artykułów, które Doktorant wskazał jako związane z tematem rozprawy i z których w wielu miejscach wyraźnie korzysta zamieszczając fragmenty tekstów i kopie rysunków z nich zaczerpniętych.

W rozdziale 3 Autor przedstawił ogólne podstawy podejścia kwantowo-mechanicznego do opisu układów kwantowych. Dokonał w nim przeglądu metod obliczeń struktury pasmowo-energetycznej i właściwości fizycznych materiałów krystalicznych. Opis tych metod jest oczywiście niezbędny dla dalszej części rozprawy, jednak podobnie jak poprzedni rozdział, ten również jest w mojej opinii zbyt rozbudowany i szczegółowy; np. bez straty dla naukowej wartości rozprawy można by pominąć dwa pierwsze raczej podręcznikowe podrozdziały wprowadzające pojęcie funkcji falowej, równanie Schrödingera i operator Hamiltona.

Rozdziały 4-7 obejmujące 170 stron stanowią bardzo obszerny opis wyników, obejmujących następujące zagadnienia:

- struktura krystaliczna, struktura pasmowa oraz własności optyczne materiałów grupy I-III-VI₂ (rozdział 4);
- własności sprężyste i fale akustyczne w kryształach I-III-VI₂ (rozdział 5);
- struktura i dynamika drgań w kryształach AgGaX₂ (X = S, Se i Te) (rozdział 6);
- badanie struktury i właściwości roztworów stałych CuGa(S_{1-x}Se_x)₂.

Doktorant przedstawił w nich ogromną ilość wyników, których niewątpliwą wartością jest ich logiczna spójność i systematyczność polegające na weryfikacji dokładności i poprawności używanych modeli teoretycznych oraz zastosowanie ich do zbadania własności dużej rodziny półprzewodników chalcogenkowych I-III-VI₂ obejmującej związki zawierające dwa rodzaje kationów o walencyjności 1 (Cu, Ag), trzy rodzaje kationów o walencyjności 3 (Al, Ga, In), trzy rodzaje anionów o walencyjności 2 (S, Se i Te) oraz serię roztworów stałych CuGa(S_{1-x}Se_x)₂ dla x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1. Taka systematyczna i szczegółowa analiza wielu własności fizycznych pozwala na krytyczną ocenę stosowanych metod i wyciągnięcie ważnych wniosków dotyczących zarówno ich przydatności w modelowaniu własności innych związków, jak i wskazanie półprzewodników chalcogenkowych o optymalnych właściwościach z punktu widzenia ich zastosowania w wydajnych ogniwach fotowoltaicznych. W rozdziale 4 Autor wykazał m.in., że kryształy zawierające miedź mają silniejszą absorpcję niż kryształy z jonami srebra, a zatem takie materiały są bardziej obiecujące do zastosowania jako warstwa absorbująca w ogniwach słonecznych. Innym ważnym wnioskiem z przeprowadzonych badań jest obserwacja, że obliczenia metodą pseudopotencjału z wykorzystaniem funkcjonałów LDA i GGA zastosowane do kryształów I-III-VI₂ prowadzą do przesunięcia położenia zlokalizowanych orbitali *d* w kierunku wyższych energii. Na przykładzie kryształów AgGaS₂, AgInSe₂, CuGaS₂ i CuInSe₂ Doktorant pokazał, że zastosowanie poprawki Hubbarda DFT+U może skorygować wady tej metody.

Wyniki przedstawione w rozdziałach 5 i 6 są również interesujące i uważam je za bardzo wartościowe, jednak zarówno podczas ich dyskusji, jak i w konkluzjach brakuje mi

jakiegokolwiek odniesienia do ich związku z zastosowaniami fotowoltaicznymi, które w mojej opinii możnaby znaleźć przynajmniej dla części prezentowanych wyników.

Za bardzo ciekawe, ale jednocześnie najbardziej kontrowersyjne z etycznego punktu widzenia uważam wyniki zaprezentowane w rozdziale 7. Rozdział ten stanowi prawie dokładną kopię publikacji stanowiącej referencję nr 166 i jednocześnie słusznie wskazanej przez Doktoranta jako jedną z publikacji związanych tematycznie z prezentowaną rozprawą. Dotyczy to zarówno identycznego tekstu (z małymi zmianami redakcyjnymi, ale np. powielony jest nawet błąd w odwołaniu do jednego z rysunków!), jak rysunków i tabel, jednak w całym rozdziale nie ma ani jednego odsyłacza do tej publikacji. Co prawda mgr Myron Rudysh jest pierwszym autorem tej publikacji, jednak należy zauważyć, że ma ona w sumie ośmiu współautorów, dlatego tak wierne kopiowanie wspólnej pracy do rozprawy doktorskiej bez podania referencji oraz wyraźnego wyjaśnienia, na czym polegał wkład Doktoranta uważam za etycznie niedopuszczalne i jedynie wystarczająca zawartość merytoryczna pozostałej części rozprawy skłoniła mnie do rezygnacji ze skierowania jej do odpowiedniej korekty.

W rozdziale 8 Doktorant zebrał najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań. Rozprawę kończy krótkie podsumowanie, w którym mgr Myron Rudysh zawarł ciekawe propozycje dalszych badań rozszerzających oraz zapewne uściślających uzyskane dotychczas wyniki.

Uwagi ogólne

Recenzowana rozprawa jest logiczna i przemyślana. Zawiera ona wyniki nowych, interesujących i kompleksowych badań teoretycznych, które zostały pomyślnie skonfrontowane z dostępnymi danymi doświadczalnymi. Uważam, że Doktorant wykazał się znaczną wiedzą ogólną, umiejętnością rozwiązywania problemów badawczych oraz posługiwania się narzędziami fizyki obliczeniowej ciała stałego.

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w czterech publikacjach, w których mgr Myron Rudysh jest pierwszym autorem. Na jego całkowity dorobek składa się w sumie 28 publikacji znajdujących się w bazie Web of Science. Według danych z tej bazy z dnia 13. IX. br. liczba cytowań tych publikacji była równa 161 (105 bez samocytowań), co bardzo dobrze świadczy o wartości dorobku Doktoranta.

Uwagi szczegółowe i uwagi o charakterze redakcyjnym

Jak już wspomniałam, nie mam żadnych wątpliwości co do wysokiej wartości merytorycznej przedstawionej rozprawy. Niestety mam bardzo dużo zastrzeżeń do jej strony edytorskiej. W skrócie można stwierdzić, że jest to merytorycznie bardzo dobra rozprawa, ale spisana wyjątkowo niedbale i bez szacunku dla czytelnika. W całej liczącej 308 stron rozprawie można znaleźć niewielki odsetek stron, na których nie ma żadnych błędów, uchybień i nieścisłości, co znacząco utrudnia jej czytanie i nadążanie za prezentowanymi wynikami. Niektóre z nich zostały wspomniane w analizie zawartości rozprawy. Ponadto

zawiera ona wyjątkowo dużo literówek, błędów gramatycznych, powtórzeń lub niezgrabnych sformułowań. Nie sposób jest wymienić wszystkie bez nadmiernego rozbudowania recenzji, dlatego poniżej przedstawiam tylko niektóre z nich.

1. Str.33: „The synthetic AgAlS_2 crystals essentially form white and transparent color with apparent crystalline faces inside the quartz ampoule. The photos of the CuAlS_2 and AgAlS_2 crystals taken from [13] is shown in Fig. 2.6. b) and c).” Trudno sobie wyobrazić kryształ, który jest jednocześnie biały i przezroczysty, w dodatku zdjęcia na Rys. 2.6 b) i c) przedstawiają kryształy o bardzo ciemnym zabarwieniu. Drugie zdanie zawiera ponadto błąd gramatyczny bardzo często występujący w rozprawie, tj. niezgodność liczby rzeczownika i czasownika (“photos...is”); tego typu błędy łatwo można było wyłapać i poprawić przy minimalnym wysiłku Autora lub Promotora sprawdzającego rozprawę.
2. Str. 36: „It was shown that these semiconductors [tzn. AgAlS_2 , AgAlSe_2 oraz AgAlTe_2] are the direct band gap semiconductors with band gaps 1.98 eV, 1.59 eV and 1.36 eV, respectively. These results obtained within LDA limitations are in agreement with the respective experimental values of 3.13 eV, 2.55 eV and 2.27 eV”. Szczerze mówiąc, poza oczekiwanym spadkiem wartości przerwy energetycznej przy zamianie danego anionu na anion z wyższego rzędu układu okresowego, nie widzę ilościowej zgodności z wartościami eksperymentalnymi...
3. Str. 63 zawiera błędną dyskusję rys. 2.22: zgodnie z danymi z tego rysunku zamiast “As concentration increases the V_{oc} improves and reaches maximum at about 0.5 V. Variation of short circuit current and efficiency varies non-linearly with carrier concentration. Above 10^{18} cm^{-3} concentration both I_{sc} and efficiency doesn't changes much. Both these values improve with increasing in the concentration values.” powinno być “As concentration **decreases** the V_{oc} improves and reaches maximum at about 0.5 V. Variation of short circuit current and efficiency varies non-linearly with carrier concentration. **Below** 10^{18} cm^{-3} concentration both I_{sc} and efficiency doesn't changes much. Both these values improve with **decreasing** in the concentration values.” Ten tekst jest skopiowany z Ref. 124, jednak w tym artykule zamieszczono albo błędny rysunek, albo jego opis i z ubolewaniem muszę stwierdzić, że Doktorant bezkrytycznie go skopiował.
4. Str. 78: dwa kolejne zdania dotyczące metody LDA są ze sobą sprzeczne: „...the lengths of the bonds in the crystal and molecules are calculated with an accuracy of ~ 1%. To the disadvantages of this method the underestimation of the bond length, cohesion energy, and band gap width can be attributed.” A zatem wciąż nie jest jasne, czy uzyskanie długości wiązań z dokładnością do 1% jest zaletą metody LDA, czy raczej ich niedoszacowanie (rozumiem, że z dokładnością do 1%) jest jej wadą?
5. Str. 93: fizycznie błędne zdanie, w którym Autor myli sieć krystaliczną z komórką elementarną: „Since chalcopyrite crystals belong to $I42d$ symmetry, the crystal lattice in its structure contains 4 primitive cells.”
6. Str. 97: dyskutując rys. 4.3 Autor twierdzi, że “the points fit well by the linear fit”. W

mojej opinii (pomijając niepoprawność gramatyczną tego zdania) to stwierdzenie nie jest prawdą dla zaprezentowanych wyników LDA, choć oczywiście można użyć takiej uproszczonej analizy danych dopasowując linie proste do uzyskanych wyników w celu porównania ich parametrów.

7. Tabela 4.6 na str. 115, w której Autor zebrał dane literaturowe dotyczące mas efektywnych elektronów i dziur jest myląca, gdyż w jednej kolumnie Autor przedstawia dane dotyczące dwóch różnych kierunków krystalograficznych (a i c). Dużo bardziej pogłębiona i dostarczająca przydatnych informacji byłaby tabelka uwzględniająca te kierunki.
8. Str. 124 i tabele 4.7, 4.8: wg opisu tabel 4.7 i 4.8 najpierw podane są w nich wyniki GGA, a następnie LDA. Dyskusja danych z tych tabel na str. 124 jest albo niezgodna z tymi danymi, albo tabele są źle opisane i przedstawiają najpierw wyniki LDA, a następnie GGA, podobnie, jak to ujęto w innych tabelach rozprawy.
9. Str. 155-156: rys. 4.20 przedstawiony i opisany jest bardzo niespójnie. Kolejność rysunków jest niezgodna z kolejnością w opisie pod rysunkami, a poza tym jest nielogiczna, gdyż pomieszczone są związki różniące się kationami i anionami. Uporządkowanie tej kolejności pomogłoby zauważyć tendencje w zmianach DOS i wartości parametru U . Dodatkowo rys. 4.20.h jest błędnie opisany (CuGaS_2 zamiast AgGaS_2).
10. Str. 173: dyskusja danych z tabeli 5.6 jest błędna. Najwyższy współczynnik sprężystości objętościowej otrzymano nie dla CuInS_2 , ale dla CuGaS_2 (97.68 GPa dla LDA i 76.72 GPa dla GGA), natomiast najwyższy współczynnik B/G otrzymano nie dla AgGaTe_2 , ale dla AgAlTe_2 (4.12 GPa dla LDA i 2.85 GPa dla GGA).
11. Str. 177, opis rys. 5.7 jest niepełny, nie wspomniano w nim o rys. 5.7.b przedstawiającym wyniki eksperymentalne, ani nie podano ich źródła (podobnie jak w rys. 5.5 i 5.6).
12. Str. 181-182: wartości parametrów anizotropii współczynnika sprężystości objętościowej, modułu ścinania oraz uniwersalnego wskaźnika anizotropii uzyskane metodami LDA i GGA znacznie się różnią dla niektórych materiałów. Bardzo ciekawa byłaby dyskusja, co może być źródłem tak dużych rozbieżności.
13. Str. 200-201: Autor nie komentuje, co oznacza wskaźnik anizotropii równy 105%, co wydaje się raczej niefizycznym wynikiem...
14. Str. 204, w opisie tabeli 5.8 brak wzmianki, że prezentowane wyniki otrzymano metodami LDA/GGA.
15. Str. 241: kolejność rysunków 6.15 i 6.16 jest odwrócona ze względu na kolejność ich cytowania i logikę tekstu. Pierwsze odwołanie w tekście na str. 240 dotyczy tej prawidłowej kolejności, natomiast w drugim odwołaniu zamiast 5.15 powinno być (po poprawie kolejności rysunków) 6.16...
16. Str. 40: rys.2.10 nie jest cytowany w tekście rozprawy. Ponadto, tak jak już wspominałam i co niestety dotyczy wielu rysunków zamieszczonych w rozprawie, w opisie rysunku brakuje odsyłacza do publikacji, z której został on skopiowany. Z tekstu można się tylko

domyślać, że ten akurat rysunek pochodzi z Ref. 53 i rzeczywiście jest wierną kopią rys. 2 z tej publikacji, a ponieważ mgr Myron Rudysh nie jest jej współautorem, tym bardziej obliuguje go to do podania źródła, z którego skorzystał nie tylko w twkście, lecz również w opisie rysunku.

17. Na str. 54 używane są kąty θ i φ , które nigdzie wcześniej nie zostały zdefiniowane.
18. Str. 60: wprowadzone pojęcie "AM 1.5 spectrum" nigdzie nie zostało wyjaśnione.
19. Na str. 69 zdefiniowano funkcję $\Psi(x,t)$ i następnie wyjaśniono, że "The expression $\int \Psi^* \Psi dx$ means the probability of finding the i -th particle at time t in the coordinate range $[x_i, x_i + dx]$." Oznaczenia współrzędnych x są niespójne. Podobnie jest z wprowadzonym poniżej oznaczeniem masy m_k , które nigdzie dalej nie jest używane.
20. Str. 179-180: wartości parametrów anizotropii obliczone metodą LDA znajdują się na rys. 5.8, natomiast obliczone metodą GGA - na rys. 5.9, o czym Autor zapomniał w dyskusji znajdującej się w tekście.
21. Str.4: w tytule zamiast „AKNOWLEDGEMENT” powinno być „ACKNOWLEDGEMENT”, następnie w tekście zamiast “studing” i “studding” powinno być “studying”, a zamiast “these theses” - “this thesis”.
22. Str. 7 oraz 256: w tytule podrozdziału 7.2.2 zamiast „CuAl(S_{1-x}Se_x)₂” powinno być „CuGa(S_{1-x}Se_x)₂” (!)
23. Str. 25: zamiast „this materials” powinno być „these materials”, zamiast „In Fig. 2.1 depicted a schematic diagram...” powinno być np. „In Fig. 2.1 is depicted a schematic diagram...”
24. Str. 34: zamiast „use of a models” powinno być „use of models”, nie bardzo też wiadomo, co oznacza „the model potential model”...
25. Str. 200, równanie oznaczone jako 5.23 powinno mieć numer 5.39.
26. Str. 215: pięciokrotnie powtórzona literówka “scuttering geometry” zamiast „scuttering geometry”.
27. Str. 48: zamiast „Isotropic point (IT)” powinno być „Isotropic point (IP)”, zamiast „In the Table. 2.4 listed some of these crystals...” powinno być „In the Table. 2.4 some of these crystals are listed...”, a zamiast „Bridget-Stockbarger method” – “Bridgman-Stockbarger method”. Ponadto na tej stronie znajduje się nieskończone zdanie: “...the transition from one crystal to another is accompanied by the appearance of an ordered sequence of cationic vacancies, the concentration of which increases from two in the cell S₄.” – nie wiadomo, do jakiej wartości wzrasta koncentracja wakansji kationowych...
28. Str. 71: zamiast “Hohenberg-Kon” powinno być “Hohenberg-Kohn”. W dalszej części rozprawy nazwiska wielu uczonych, w tym Waltera Kohna, Lu Jeu Shama, Maxa Plancka, Paula Diraca, Douglasa Raynera Hartree, Roberta Sandersona Mullikena, czy Felixa Blocha wymieniane są wielokrotnie, jednak niestety bardzo często z błędną pisownią, np.: na str. 81 „Kon-Shem approximation”, na str. 91 “Kohn-Shem equation”, na str. 93 “Kon-Shem equations”, na str. 15, 17, i 112 „Plank’s constant”, na str. 17

„Dirak's constant”, na str. 88 “Hartree potential”, na str. 89 “Milliken population”, na str. 122 “Milliken atomic charges”, na str. 124 “Milliken's charges”, na str. 248 “Blokh-type plane waves”.

29. Zamiast „theoretical group analysis” (str. 21, 211, 246), „group analysis theorem” (str. 224), „group theoretical analysis” (str. 232, 263) lub „group theoretical methods” (str. 208) powinno być “**group theory analysis**” lub “**group theory methods**”.

30. Przykłady niegramatycznych zdań:

Str. 29: „Presence of two cationic sublattices, rather than one, leading to the existence of two near-neighbor chemical bonds A – C and B – C.” oraz zupełnie niezrozumiałe zdanie: „As a result of changes in bond lengths compared to ZB, which has a significant impact on the properties of the material and the band gap.”

Str. 55: „AgGaS₂, AgGaSe₂, and ZnGeP₂ are the only three NLO crystals commercially available NLO materials to date for IR region for second-order harmonic generation (SHG), among which AgGaS₂ has the highest figure of merit for NLO interactions in the IR region.”

31. Przykłady powtórzeń:

Str. 37: dwa akapity na tej stronie zawierają podobne dyskusje dotyczące rys. 2.8 i bezwzględnie powinny być z sobą połączone.

Str. 94: dwa kolejne akapity na tej stronie zawierają podobne dyskusje dotyczące optymalizacji geometrii sieci krystalicznej i odwołań do tabel 4.1 i 4.2.

Na str.112 Autor dwukrotnie definiuje pojęcie masy efektywnej, co zresztą w mojej opinii jest zbędnym albo co najmniej zbyt rozbudowanym fragmentem na poziomie rozprawy doktorskiej.

Na str. 113 w dwóch kolejnych akapitach trzykrotnie powtarza się stwierdzenie, że masa efektywna w kierunku Γ -X jest większa niż w kierunku Γ -Z...

Str.118: w tym samym akapicie dwukrotnie powtarza się ta sama dyskusja dotycząca rys.4.13 (dla kryształów zawierających gal lub ind).

Na str. 167 oraz 172 znajdują się takie same definicje współczynnika Poissona.

Str. 181: trzykrotne powtórzenie identycznej informacji, że gdy wprowadzone parametry anizotropii są równe zero, oznacza to, że dana wielkość opisująca materiał ma własności izotropowe. Na dalszych stronach jeszcze kilkakrotnie w podobny sposób powtarza się tłumaczenie anizotropii kolejnych dyskutowanych wielkości.

Str. 203 zawiera dwukrotnie powtórzony identyczny akapit.

32. Przykłady bałaganu w oznaczeniach:

Na str. 36 zdefiniowano grupę związków AgAlM₂, gdzie M = S, Se, Te. Natomiast w dalszej części rozdziału, tj. na str. 40, 41 i 42 używa się oznaczenia AgAlX₂, gdzie X = S, Se, Te, co jest niekonsystentne i wprowadza niepotrzebne zamieszanie.

Str. 73-74: – w równaniu 3.14 Autor definiuje energię układu E_{KS} , która następnie jest

używana z oznaczeniem E (równanie 3.15) lub E_S (równanie 3.16).

Na str.75. w równaniu 3.23 na hamiltonian Kohna-Shama pojawia się nigdzie wcześniej nie wprowadzona wielkość $V_{ion}(\mathbf{r})$, a w równaniach 3.17 i 3.18 pojawia się wielkość $v_S(\mathbf{r})$, która w kolejnym podrozdziale na str. 75 pojawia się jako v_{KS} .

Str. 82: w tekście wprowadzono „funkcję pseudofalową” Ψ^{PS} , która następnie we wzorze 3.30 występuje z oznaczeniem Ψ^{PP} .

33. Str. 152 i opis rys. 4.20: części zdań napisane są po ukraińsku.

34. Spis literatury: w Ref. 202 brakuje listy autorów.

Te liczne uchybienia i poczynione uwagi nie umniejszają jednak wartości poznawczej całej rozprawy, którą oceniam wysoko. Uważam, że rozprawa doktorska **mgr Myrona Rudysza** p.t. „*Theoretical study of I-III-VI₂ group chalcopyrite crystals for photovoltaic application*” prezentuje dobry poziom naukowy i jest oryginalnym oraz cennym osiągnięciem naukowym Doktoranta.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę wszystkie aspekty osiągnięć **mgr Myrona Rudysza** w konkluzji stwierdzam, że pomimo moich wielu krytycznych uwag recenzowana rozprawa doktorska p.t. „*Theoretical study of I-III-VI₂ group chalcopyrite crystals for photovoltaic application*” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U.2020, poz. 1868 z późn. zm.). Na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie mgr Myrona Rudysza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. Agata Kamińska