



Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

Prof. Andrzej Katrusiak

Poznań, 2 kwietnia, 2025

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dawida Drozdowskiego,
zatytułowanej**

Polymorphism in lead halides comprising protonated methylhydrazine: hybrid organic-inorganic compounds with tunable structural and optoelectronic properties

Dogłębne zrozumienie zależności pomiędzy strukturą mikroskopową związków chemicznych i ich właściwości makroskopowych stanowi podstawę nowoczesnych badań fizykochemicznych i materiałowych. Podstawowym celem tych badań jest stworzenie nowych materiałów o pożądanych właściwościach użytkowych, pozwalających na konstrukcję zaawansowanych technologicznie urządzeń. Oprócz dogłębnego zrozumienia podstaw teoretycznych „czystej chemii” i metodyki syntezy i krystalizacji, niezbędne jest także poznanie trwałości substancji, ich współistnienia w różnych środowiskach, przekształceń w zmiennych warunkach termodynamicznych czy zależności właściwości od różnego sposobu modyfikacji składu, na przykład w wyniku domieszkowania czy mieszania składników. Recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr. inż. Dawida Drozdowskiego, wykonana pod kierunkiem dr hab. Anny Gągor w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, wpisuje się w ten nowoczesny styl pracy naukowej.

Jako obiekt badań Doktorant obrał hybrydowe organiczne-nieorganiczne perowskity o ogólnym wzorze $MHyPbX_3$ i analogiczne struktury o niższej wymiarowości MHy_2PbX_4 , $ImMHyPbX_4$, i $Cs_2Im_2PbX_6$, gdzie MHy oznacza kation metylohydrazyniowy, Im kation imidazyliowy, a $X=Cl, Br$ i I . „Klasyczne” oktaedry PbX_6 sprzęgnięte zostały w tych hybrydowych związkach z organicznymi kationami, co prowadzi do ogromnej różnorodności typów struktur i właściwości. Zależności wynikające z regół tolerancji Goldschmidta, dotyczących stosunku promieni jonowych w kryształach, zostały wzbogacone o różnego typu oddziaływania międzyjonowe, na przykład wiązania wodorowe, głównie $NH\cdots X$, ale także o niezwykle ważny czynnik anizotropii kationu A , obniżającego symetrię układu i

prowadzącego do nowych w porównaniu ze sferycznymi kationami nieorganicznych perowskitów właściwości polarnych czy nawet ferroelektrycznych. Znaczenie technologiczne tego typu materiałów najlepiej pokazują hybrydowe organiczne-nieorganiczne perowskity MAPbX_3 ($\text{MA}=\text{CH}_3\text{N}_3^+$), obecnie bardzo obiecujące materiały fotowoltaiczne, borykające się jednak z problemami trwałości, przekształceń do innych form czy odporności na wilgoć. Doktorant porównuje swoje materiały z tym ważnym związkiem.

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim, jako omówienie oraz seria sześciu publikacji ogłoszonych w czasopismach naukowych o zasięgu światowym: jednej w *The Journal of Physical Chemistry C* (D1), dwóch w *Journal of Materials Chemistry C* (D2, D4), oraz po jednej w *Inorganic Chemistry* (D3), *Journal of Molecular Structure* (D5) i *Inorganic Chemistry Frontiers* (D6).

Omówienie rozpoczynają angielski **Abstrakt** i polskie **Streszczenie**, po czym następuje jednostronicowy **Rozdział 3** o motywacji pracy; **Rozdział 4** to CV Doktoranta z listą wszystkich publikacji, komunikatów konferencyjnych, grantów i działalności organizacyjnej, **Rozdział 5** z listą skrótów i symboli; **Rozdział 6** Wstępu o hybrydowych związkach organiczno-nieorganicznych, perowskitach hybrydowych, 3-wymiarowych (3D) perowskitach APbX_3 opartych na halogenkach ołowiu, ich niżej wymiarowych analogach, związkach halogenko-ołowiowych z kationem metylohydrazyniowym, polimorfizmie i przemianach fazowych, stanowi przejrzyste – ilustrowane przykładami i rysunkami – wprowadzenie do zagadnień którym poświęcona jest rozprawa doktorska. **Rozdział 7** to ogólna część eksperymentalna, omawiająca syntezy, rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne oraz metody badań składu i formy zsyntetyzowanych produktów. **Rozdział 8** streszcza wyniki przedstawione w stanowiących rozprawę dokorską artykuły D1-D6. **Rozdział 9** to dyskusja wyników poświęcona głównie efektom mieszanych podstawień anionów X , wymiany kationu A oraz wymiarowości struktur. **Rozdział 10** podsumowuje osiągnięcia rozprawy, a **Referencje** liczą 159 pozycji literaturowych.

Wszystkie artykuły składające się na rozprawę dokorską są współautorskie: D1 7-mio autorska, D2 6-cio autorska, D3 7-autorska, D4 6-autorska, D5 3-autorska i D6 4-autorska. Do rozprawy załączono oświadczenia Doktoranta oraz 8-miu współautorów precyzujących ich udział w przeprowadzeniu badań i powstaniu artykułów, nie pozostawiające wątpliwości że Doktorant jest wiodącym wykonawcą syntez, części krystalograficznych, dyfraktometrycznych i w znacznej części obliczeniowych a także autorem tekstu i procesu publikacyjnego. Jego udział odzwierciedla pierwsze miejsce wśród listy autorów 4-ch artykułów i drugie miejsce w 2-ch artykułach, a nawet współ-korespondencyjność w trzech

artykułach. Należy podkreślić, że artykuły D1-D6 z jednej strony powstały przy udziale wybitnych naukowców, a z drugiej strony stanowią niezaprzeczalne osiągnięcie wymagające kolektywnego wysiłku. Nakreślenie diagramów fazowych typu x - T , tzn. w zależności od termodynamicznych parametrów składu i temperatury, oraz powiązanie zmian strukturalnych z właściwościami dielektrycznymi i optoelektronicznymi wymaga rozległej wiedzy, doświadczenia oraz zaplecza aparaturowego wyjątkowo dostępnego w pojedynczych laboratoriach. Dlatego tak dogłębne i cenne opracowania są rzadkie i przeważnie powstają w wyniku szerokiej współpracy.

Jak zaznaczyłem na wstępie, rozprawy doktorska mgr inż. Dawida Drozdowskiego stanowi niekwestionowane osiągnięcie naukowe, o czym świadczy chociażby ilość i znaczna ranga czasopism naukowych w których opublikował on wyniki swoich badań. Badania te dotyczą istotnych zagadnień projektowania i otrzymywania materiałów o pożądanых właściwościach, niezbędnych do rozwoju technologicznego sensorów, przetworników energii i innych urządzeń. Cała praca stanowi ciekawe i dogłębne przedstawienie zagadnienia syntezy i doboru składu chemicznego hybrydowych organicznych-nieorganicznych perowskitów i pochodnych związków w celu optymalizacji ich właściwości optoelektronicznych i stabilności faz.

Z obowiązku recenzenta zapytam, dlaczego na stronie 23 we wzorach na Δ_d i σ^2 opartych na wariancji niewielkich prób, stopnie swobody populacji dobrane są w różny sposób? Czwarte zdanie podrozdziału 6.6 na stronie 27 zdaje się wskazywać że przemiany fazowe muszą być odwracalne – czy tak jest w rzeczywistości? Dlaczego na stronie 27 Doktorant przedstawia klasyfikację strukturalną przejść fazowych jako bardziej adekwatną niż klasyfikacja termodynamiczna Ehrenfesta? Dlaczego na stronie 29 Doktorant łączy właściwość metastabilności z zakresem temperaturowym stabilności fazy? Dlaczego w artykule D1 granica pomiędzy fazami O(II) i M(III) jest pofałdowana i jakie są niepewności wykreślonych punktów pomiarowych? Jak obliczono objętość swobodnie rotującego kationu MHy^+ ? Co oznacza określenie *nieporządek statystyczny* (ang. *statistical disorder*) na stronie 46 i w artykule D6?

Podsumowując moją ocenę rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dawida Drozdowskiego, chcę podkreślić ciekawy temat badań, wpisujący się w aktualne zapotrzebowania naukowe fizykochemii ciała stałego oraz materiałowe związane z poznawaniem relacji struktura-właściwości i zainteresowania grupą hybrydowych organiczno-nieorganicznych związków perowskitowych typu $APbX_3$. Doktorant wykazał się znajomością wymagających metod badawczych eksperymentalnych i teoretycznych oraz bardzo wysoki poziom interpretacji

uzyskanych pomiarów w powiązaniu z właściwościami. Założony przez Doktoranta ambitny projekt badawczy został przez niego w pełni zrealizowany. Nie wchodzący w zakres rozprawy dorobek Doktoranta i jego aktywność naukowa są również znaczące dla tak młodego naukowca. Z tych względów wnioskuję równocześnie o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dawida Drozdowskiego.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia warunki stawiane przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych (ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce; aktualne odniesienie do aktu prawnego - tekst jednolity: DzU z 2022 r. poz. 574 z późniejszymi zmianami), co upoważnia mnie do skierowania do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu wniosku o dopuszczenie mgr. inż. Dawida Drozdowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

