

Kraków 12.05.2025



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. **Dawida Drozdowskiego**

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

Tytuł pracy w języku polskim; **Polimorfizm w halogenkach ołowiu zawierających protonowaną metylohydrazynę: organiczno-nieorganiczne związki hybrydowe o przestrajalnych właściwościach strukturalnych i optoelektronicznych.**

Wydział Chemii

Praca doktorska powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Promotor pracy dr hab. **Anna Gaġor** profesor INTiBS.

Praca wspierana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 18 (2019/35/B/ST5/00043).

Hybrydowe organiczno-nieorganiczne materiały typu perowskitu oparte na halogenkach ołowiu okazują się być bardzo ciekawą rodziną związków. Jest to rodzina liczna z uwagi na hybrydowy charakter i wielość możliwych komponentów. Hybrydowy charakter stwarza możliwość sterowania właściwościami fizycznymi. Badane w pracy związki mają ogromne możliwości zastosowań aplikacyjnych, choćby poprzez zastosowania w fotowoltaice, optoelektronice, w konstrukcji sensorów, przełączników, etc. Można na tym polu zbierać ‘interesujące’ owoce naukowe – struktury krystaliczne, przejścia fazowe, polimorfizm, struktury modulowane... Znaleźć i zbierać ‘dorodne owoce’, a nie ‘cierpkie i kwaśne’ można, gdy nauczymy się jak otrzymywać kolejne związki, gdy będziemy wiedzieć które to związki warto otrzymywać, nie szcędząc sił i środków. I temu celowi służy praca Pana Dawida Drozdowskiego.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Układ pracy.

Praca oparta jest na połączeniu 6 oryginalnych prac naukowych, poprzedzonych Abstraktem (w jęz. pol. i ang.), opisem celu pracy, listą prac i innych naukowych osiągnięć autora, oświadczeniami współautorów, wprowadzeniem literaturowym, streszczeniem każdej z prac, oraz podsumowaniem uzyskanych wyników. Jest też rozdział o stosowanych metodach badawczych, wykaz skrótów i oznaczeń i spis literatury.

Dla zrealizowania celów rozprawy, zaplanowano i przeprowadzono syntezy wyselekcjonowanych rodzin związków. Poddano wnikliwej interpretacji obrazy dyfrakcyjne szeregu materiałów krystalicznych, uzyskanych za pomocą pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej na próbkach typu mono- i polikryształów, przeprowadzonych w szerokim zakresie temperatur (od 100 K do temperatury rozkładu próbki). Oprócz badań preparatywnych i strukturalnych artykuły stanowiące rozprawę opisują również liniowe i nieliniowe właściwości optyczne oraz charakterystykę dielektryczną. Badanie ostatniej grupy były w znacznej części przeprowadzone przez osoby współpracujące, udział w badaniach, interpretacji wyników i tworzenia raportów końcowych określają każdorazowo oświadczenia autorów prac.

Opis uzyskanych wyników

Badane materiały oparte są na związkach typu perowskitu o wzorze ogólnym ABX_3 . W prezentowanych badaniach B to ołów, podczas gdy A to kation organiczny (metyloammonioowy, metylohydrazoniowy), nieorganiczny (Cs), anion X to Cl, Br lub I. W każdym przypadku możemy mieć A lub X tworzone przez pojedynczy składnik lub mieszaninę! Badając różne możliwe warianty możemy otrzymywać materiały krystalizujące w różnych grupach przestrzennych, o różnych właściwościach strukturalnych (w tym struktury o różnych wymiarowościach, różnym polimorfizmie, modulowane bądź nie, polarne, bez środka symetrii) a również o różnych właściwościach fizycznych (różne trwałości, parametry fotoluminescencji PL).

Uzyskane wyniki, w skrócie:

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



- Praca **D1** opisuje syntezę 7 materiałów z grupy HOIPs o wzorze $MHyPbBr_xCl_{3-x}$. Oktaedry BX_6 tworzą sieć typu 3D. Poprzez zmianę zawartości Br i Cl uzyskano przestrajalność szerokości przerwy energetycznej, przewodnictwa jonowego oraz położenia i intensywności pasm emisji fotoluminescencji. W temperaturze pokojowej występuje faza polarna – $P2_1$, ze wzrostem temperatury zachodzi przemiana fazowa do $Pb2_1m$, następnie dla dużych zawartości Br ($x \geq 1.3$) występuje przejście do fazy o symetrii $Pm3m$.
- Praca **2D** przedstawia warstwowe związki o wzorze $MHy_2PbBr_{4-x}I_x$, charakteryzując się one bogatym polimorfizmem regulowanym temperaturą oraz składem. Badania strukturalne wykazały obecność w tym układzie 5 nowych faz nie obserwowanych w podobnych związkach z jednym typem atomu halogenowca. Są to RT fazy $Pnma$, niewspółmiernie modulowana $Pnma(00\gamma)0s0$; fazy LT – $P2_1/c$, $P-1$ oraz $Pm3m$.
- W artykule **D3** opisany został związek warstwowy o wzorze MHy_2PbCl_4 , który wykazuje rzadką sekwencję przemian fazowych indukowanych temperaturą; wysokotemperaturową fazę centrosymetryczną $Pmnm$, przejściową modulowaną – $Pmnm(00\gamma)s00$, oraz niskotemperaturową polarną – $P2_1$.
- Artykuł **D4** przedstawia związki o wzorze $IMMHyPbX_4$ ($X = Br, Cl$) zawierające dwa kationy organiczne, imidazoliowy (IM^+) oraz MHy^+ . Materiały te cechują się znaczącą dystorsją warstw nieorganicznych w wyniku oddziaływań wodorowych z kationami organicznymi. Wysokotemperaturowe fazy jednoskośne – $P2/c$, ochładzane przechodzą w fazy o symetrii $P2_1/c$.
- Artykuły **D5** i **D6** opisują związki hybrydowe o niższej wymiarowości połączeń oktaedrów odpowiednio 1D o wzorze $MHyPbI_3$ z łańcuchową budową części nieorganicznej, oraz 0D o wzorze $Cs_2MHy_2PbX_6$ ($X = Br, I$) z izolowanymi oktaedrami. Badany materiał typu 1D krystalizuje w układzie jednoskośnym – $P2_1/c$, przy ogrzewaniu przechodzi w zbliżniczoną, metastabilną fazę dla której badania dyfrakcji proszkowej wskazują na grupę – $P2_1/m$. Zauważono wpływ wymiarowości na własności fizyczne, np. zanik zjawiska fotoluminescencji. W odróżnieniu od swych nieorganicznych analogów (krystalizujących w $R-3c$) badane związki typu 0D krystalizują w grupie $Cmce$ (typowa dla wysokich ciśnień). Kationy MHy^+ wykazują



statystyczne nieuporządkowanie, aniony halogenkowe ulegają porządkowaniu. Związki te ponownie wykazują fotoluminescencję.

Ocena wkładu autora pracy

W cyklu badań będących bazą rozprawy Pan Drozdowski we wszystkich pracach wykonywał i interpretował badania strukturalne, zarówno w temperaturze pokojowej (RT), jak i w warunkach 'non ambient'. W przypadku części materiałów w których występowały struktury modulowane, nie jest to zadanie łatwe. Przeprowadzał też i interpretował badania ramanowskie. W połowie prac przeprowadzał syntezy związków. W 4 pracach opracowywał wersje wstępne prac (initial draft), we wszystkich uczestniczył w opracowaniu wersji końcowej publikacji.

Wydział Chemii

Omawiając pracę i dokonania autora warto zaznaczyć:

- Pod nazwiskiem Drozdowski można znaleźć 56 'entries' w CSD (Cambridge Structural Database). Jako krystalograf 'starszej daty' lubię zwracać uwagę na ślad naszych badań pozostawianych naszym następcom. Pan Dawid ma w bazie danych strukturalnych związków organicznych CSD 56 tzw. 'entries' tj. pełnych rekordów danych strukturalnych. Biorąc pod uwagę młody wiek Pana Dawida jest to wynik bardzo dobry.

- Praca doktorska jest oparta na wynikach 6 opublikowanych prac naukowych. Pan Dawid jest w 4 z nich autorem 1-szym, w trzech jest autorem do prowadzenia korespondencji. Prace będące bazą pracy doktorskiej są to obszerne prace opublikowane w dobrych czasopismach. Wszystkie mają wysokie wskaźniki IF, oraz są wysoko punktowane na listach Ministerstwa Nauki. (5x140pkt., 1x70pkt.).

- Recenzowana praca powstała we współpracy z doświadczonym zespołem badaczy, zarówno Pani promotor, jak i prof. M. Mączka należą do badaczy o znanym w świecie i znaczącym dorobku naukowym. W chwili obecnej dobre dobrze udokumentowane prace mogą powstawać jedynie w dużych zespołach. Pan Dawid w takim zespole pracował, miejsce na liście autorów wskazuje że zespół badał Jego materiały, a On był ważną osobą w opisywanych w pracach **D1-D6** badaniach.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



- Tematyka pracy jest ważna zarówno od strony naukowej jak i aplikacyjnej. Badane materiały mogą być ważnymi elementami nowoczesnej elektroniki, jak również być użyteczne w procesie wytwarzania energii. W związku z tym pojawia się pytanie czy autor, wraz ze współpracownikami, podjęli już jakieś poważne przygotowania do procedur komercjalizacji, zgłoszeń patentowych, etc. W tym kontekście pojawia się też pytanie odnośnie trwałości badanych materiałów i wydajności procesów syntezy, w tym z udziałem dyfuzji anty-solwentu poprzez fazę gazową?

- Duża aktywność naukowa i około naukowa w postaci uczestnictwa w konferencjach naukowych (kongres IUCr, konferencje ECM, uczestnictwo i organizacja Konwersatoriów Krystalograficznych we Wrocławiu). Udział w pracach na rzecz środowiska młodych krystalografów, doktorantów.

Projekty badawcze;

Rozprawa doktorska powstawała w ramach, bądź z częściowym udziałem, projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, były to projekty:

- NCN Preludium 22 (2023/49/N/ST5/00521) Layered hybrid perovskites with broadband luminescence and tuneable optoelectronic properties. Dawid Drozdowski - Principal Investigator (PI).
- NCN OPUS 18 (2019/35/B/ST5/00043) Synthesis and physicochemical properties of lead halides comprising protonated methylhydrazine: three-dimensional and layered perovskites with tunable optoelectronic properties (PI: prof. Mirosław Mączka). W tym projekcie rola Pana Dawida to 'Investigator'.

Kierowanie własnym projektem to wyraz uznania komisji NCN (a zarazem środowiska naukowego) do badacza. Oznacza równocześnie sprawność, wytrwałość i determinację wnioskującego!

Pytania i komentarze

- Chciałbym prosić o szerszy komentarz (przykłady mile widziane) ilustrujące stwierdzenie autora 'one may also find examples of compounds with transitions occurring without a change of the space group, which is defined as the isostructural PT [inne niż 122]'.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



- Podajemy zazwyczaj przykłady pozytywnej synergii komponentów hybrydowych, możliwe są jednakże przypadki odwrotne. Dla przykładu hybrydy nieorganiczno-organiczne mogą być ciężkie, kruche, palne, łatwo reagujące! Czy autor widzi dziedziny do których – ‘hybrydom wstęp wzbroniony’?
- Czy wśród materiałów podobnych do tych badanych w pracy często mogą pojawiać się struktury modulowane. Jakie możliwości i ograniczenia może to stwarzać?

Wnioski i konkluzja

W podsumowaniu swojej pracy pan Drozdowski pisze: ‘In conclusion, the studies presented in this thesis demonstrate that both A-site and X-site engineering approaches are effective for developing new MHy-based lead halide hybrids. ... Ultimately, the structure-property relationships highlighted in this study underscore the importance of comprehensive characterization techniques to enhance the understanding and applicability of this emerging subclass of hybrid materials.’. Myślę że Pan Drozdowski **przekonał nas w pełni** że zna się na inżynierii materiałów tego typu, zna niezbędne techniki, potrafi je stosować w praktyce!

Jestem w pełni przekonany iż praca spełnia wszelkie wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U 2024.1571 tj. z dnia 2024.10.24). Pytania i komentarze pojawiające się w recenzji mają charakter polemiczny, zadawane są dla zaspokojenia ciekawości recenzenta i nie umniejszają bardzo wysokiej oceny pracy. **Wnoszę o dopuszczenie Pana Dawida Drozdowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, czyli do obrony pracy doktorskiej.**

Biorąc pod wagę:

- Uzyskane ciekawe i nowatorskie wyniki, trudność i liczbę syntez, liczbę zbadanych struktur, wielość technik badawczych
- Ważkość tematyki, jej w dużej mierze aplikacyjny i multidyscyplinarny charakter



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

- Sposób prezentacji; jasny, klarowny (dotyczy to zarówno pracy doktorskiej, jak i sześciu artykułów opublikowanych w czasopismach o dobrych wskaźnikach wpływu IF).

- Wyraźnie zauważany, znaczący udział Pana Drozdowskiego w procesie badań i przygotowywania publikacji.

Oraz dokonując porównania z wieloma pracami które recenzowałem dotychczas, z pracami których obrony obserwowałem, lub brałem czynny udział w postępowaniach odpowiednich komisji na Wydziale Chemii UJ, jak i w IKiFP PAN im. J.Habera w Krakowie, **wnoszę o wyróżnienie pracy.**

Wydział Chemii

Z poważaniem,

Prof. Dr hab. **Wiesław Łasocha**

Zakład Krystalochemii i Krystalografii, Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii
Proszkowej Wydział Chemii UJ

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl