

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Magdalena Rok, prof. UWr
Zespół Ferroików i Półprzewodników
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

Wrocław, 28.04.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Dawida Drozdowskiego

pt.: „Polimorfizm w halogenkach ołowiu zawierających protonowaną metylohydrazynę: organiczno-nieorganiczne związki hybrydowe o przestrajalnych właściwościach strukturalnych i optoelektronicznych”

wykonanej pod opieką naukową dr hab. Anny Gągor, prof. INTiBS PAN

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w Oddziale Badań Strukturalnych. Dysertacja ma postać zbioru sześciu artykułów oryginalnych [D1-D6], w których przedstawiono dogłębną analizę strukturalną nowych kryształów. Omówiono również korelację między strukturą a właściwościami termicznymi, elektrycznymi i optycznymi. Wybrane układy to hybrydy organiczno-nieorganiczne na bazie halogenków ołowiowych. Cechą łączącą wszystkie związki jest wbudowanie sprotonowanej metylohydrazyny w podsieć kationową. Wybrany problem badawczy dobrze wpisuje się w obecny trend poszukiwania nowych funkcjonalnych związków hybrydowych do zastosowań w ogniwach słonecznych. Na przełomie ostatnich sześciu lat zaobserwowano znaczną poprawę sprawności konwersji energii świetlnej na elektryczną, co pokazuje ogromny potencjał wspomnianych związków. Niestety, komercjalizacja nowej fotowoltaicznej technologii wciąż stoi przed poważnymi wyzwaniami, takimi jak niestabilność ogniw, wynikająca z negatywnych oddziaływań z czynnikami atmosferycznymi. Dodatkowe wyzwanie związane jest z wyprodukowaniem urządzeń zbudowanych z toksycznego ołowiu. Dlatego badania naukowe dotyczące materiałów funkcjonalnych przydatnych do ogniw podzielone są na dwie ścieżki. Pierwsza dotyczy poprawy konstrukcji ogniw perowskitowych w celu zabezpieczenia ich przed niesprzyjającymi warunkami oraz polepszenia ich sprawności. Oprócz zmian w architekturze ogniw poszukiwane są nowe związki na bazie ołowiu, które zwiększą trwałość urządzeń. W ten trend wpisują się wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej. Druga ścieżka to eksploracja oraz odkrywanie materiałów, które mogłyby zastąpić perowskity z toksycznym ołowiem.

Konstrukcja przewodnika jest klasyczna, pierwsze rozdziały wprowadzają w tematykę pracy badawczej, przedstawiona jest też część doświadczalna, w której została opisana w skrócie procedura syntezy oraz

WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Magdalena Rok, prof. UWr
Zespół Ferroików i Półprzewodników
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

proces krystalizacji. Omówiono również metodologię pomiarów strukturalnych oraz sposób wyznaczania składu kryształów mieszanych.

Zakres badań został podzielony na trzy części. Pierwsza część przedstawia porównanie właściwości fizykochemicznych 2D kryształów o ogólnej stechiometrii A_2BX_4 . Druga część dotyczy charakterystyki fizykochemicznej kryształów, w których podsieć anionowa modyfikowana jest odpowiednim podstawieniem halogenków. W tej grupie są układy 3D o ogólnym wzorze ABX_3 jak i również 2D o stechiometrii A_2BX_4 . Trzecia część dotyczy określenia roli wymiany kationowej na strukturę, a w konsekwencji na właściwości termiczne, elektryczne i emisyjne kryształów. Warto podkreślić, że Autor stworzył zbiór danych strukturalnych hybryd na bazie Pb, w którym uwzględnił reprezentanta z każdej grupy pod względem wymiarowości struktury (3D, 2D, 1D i 0D). Tak szeroka różnorodność strukturalna jest wynikiem dwóch czynników. Pierwszy czynnik to wybór kationu, w tym przypadku aminy metylohydrazyniowej. Kation ten jest nieznacznie większy od kationu metyloamoniowego, którego promień efektywny wynosi w przybliżeniu 217 ppm. W przypadku sprotonowanej metylohydrazyny, efektywny promień jest jednak już na tyle duży (~ 275 ppm), że otrzymanie „idealnej” struktury typu perowskitu może być utrudnione. Drugi czynnik to promienie jonowe halogenków. Tylko w przypadku ligandów chlorkowych i bromkowych struktury krystaliczne są 3D w badanym zakresie temperatur. Wyniki dla tych kryształów zostały przedstawione w dwóch pracach o akronimie D1 i D2. D1 dotyczy podstawienia anionu chlorkowego bromem w kryształ o stechiometrii ABX_3 . Substytucja chlor-brom nie wpływa na zmianę wymiarowości struktury kryształu. W pracy tej przedstawiono jedyny przykład podstawienia bromu jodem w kryształ o wzorze $MHyPbBr_{2.8}I_{0.2}$, ponieważ podstawienie większe niż 6,6% obniża wymiarowość kryształu ze struktury trójwymiarowej 3D do dwuwymiarowej 2D. Niemniej diagram fazowy podstawienia brom-jod został przedstawiony w pracy D2. Ciekawym osiągnięciem w tej pracy jest rejestracja przemiany fazowej dla układów bogatszych o anion jodkowy. W przypadku kryształów, w których podstawienie bromu jodem wynosiło powyżej 73%, zaobserwowano przejście z fazy 2D do 3D. Konsekwencją tej reorganizacji jest silny nieporządek kationu organicznego. Rejestracja i udokładnienie struktury w fazie regularnej po takich zmianach w kryształ jest niewątpliwie znaczącym osiągnięciem Doktoranta. Dalsze wyniki zawarte w pracy D3 i D4 dotyczą układów 2D o stechiometrii A_2BX_4 . Niecentrosymetryczność fazy III analogu chlorkowego o wzorze ogólnym MHy_2PbCl_4 (D3) została potwierdzona pomiarami SHG jak również rejestracją zmian prądu piroelektrycznego w funkcji temperatury. W pracy D4 analizowane są dwa nowe związki, analog chlorkowy i bromkowy hybryd, gdzie w pozycję A wbudowane są dwa różne kationy organiczne, metylohydrazyniowy i imidazoliowy. Podsieć anionowa zbudowana jest z oktaedrycznie skoordynowanych jednostek $[PbX_6]^{4-}$ tworzące łańcuchy, które rozwijają się w kierunku [110]. W pracy omówiono interesujący przykład wbudowania kationów metylohydrazyniowych we wnęki pomiędzy oktaedrami. Kationy imidazoliowe z kolei są usieciowane pomiędzy warstwami



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Magdalena Rok, prof. UWr
Zespół Ferroików i Półprzewodników
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

podsieci anionowej. Dodatkowo układy te wykazują właściwości emisyjne, które są zależne od temperatury. Przypadek związku, który został omówiony w pracy D5 dobrze ilustruje problem jaki można spotkać w pracy z halogenkowymi hybrydami. Mimo precyzyjnie zaprojektowanych syntez, uzyskuje się związki, których struktura często różni się od oczekiwanej. W tej pracy zademonstrowano strukturę jodkowego analogu o stechiometrii ABX_3 , typowej dla perowskitów. Niestety, związek krystalizuje w układzie jednoskośnym z jednowymiarową architekturą podsieci anionowej. Jak wspomniał Autor, zarówno w pracy D5, jak i w przewodniku, nie udało się uzyskać układu 3D pochodnej jodkowej hybrydy na bazie ołowiu z kationem metylohydrazyniowym. Ostatni przykład (D6) omówiony przez Doktoranta to związek zerowymiarowy (0D), w którym podsieć kationowa zbudowana jest z dwóch rodzajów kationów: organicznego metylohydrazyniowego i nieorganicznego, w tym przypadku kationu cezu. Otrzymanie kryształów z izolowanym oktaedrem zazwyczaj wymaga użycia dużych co do rozmiarów kationów organicznych. W tym przypadku zarówno kationy organiczne jak i alkaliczne są relatywnie małe. Jest to pierwszy taki przypadek przedstawiony w literaturze, a przykład ten stanowi dobry punkt odniesienia do analizy wpływu kationów na właściwości emisyjne zerowymiarowych układów halogenków na bazie ołowiu.

Podsumowując, osiągnięcia naukowe Kandydata zostały przedstawione w sześciu pracach, które zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach z obszaru chemii ogólnej, a także z chemii materiałów. Wybrane czasopisma gwarantują rzetelność procesu recenzenckiego, jak również potwierdzają duże znaczenie naukowe badań kandydata. Przedstawione osiągnięcia naukowe stanowią znaczący wkład w rozwój dyscypliny nauk chemicznych i spełniają ustawowe wymogi dotyczące prac doktorskich, zgodnie z warunkami określonymi w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) jak również stosowne zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668). Wnioskuję zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Instytutu, o dopuszczenie Pana mgr inż. Dawida Drozdowskiego do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Dodatkowo zwracam się do Rady o wyróżnienie rozprawy. Uzasadnienie zostało przedstawione poniżej.

Pomimo bardzo pozytywnej oceny recenzowanej pracy jest kilka niejasności, które kandydat zapewne zechce rozwiązać podczas obrony.

1. Z diagramu fazowego dwuskładnikowego (Rys. 17 g) wynika, że dla kryształów mieszanych o wzorze $MHYPbBr_xCl_{3-x}$ dla ułamka molowego większego niż 1,33 obserwowane są trzy fazy w cieple stałym. Faza wysokotemperaturowa to układ regularny, który jest charakterystyczny dla klasycznego perowskitu, podczas gdy zarówno faza pośrednia, jak i niskotemperaturowa mają charakter polarny. Na diagramie fazowym zakres temperatur wynosi od 300 do 420 K. Tutaj powstaje pytanie, czy brak fazy wysokotemperaturowej (regularnej) dla próbek bogatszych

w chlor jest związany z rozkładem termicznym związków? Uwzględnienie na rysunku danych dotyczących topnienia i/lub rozkładu stworzyłoby diagram przedstawiający całą historię termiczną kryształów. Brak fazy wysokotemperaturowej nie jest wadą kryształów, a wręcz przeciwnie – jest zaletą, ponieważ faza niecentrosymetryczna występuje w szerszym zakresie temperatur.

2. W streszczeniu pracy Autor twierdzi, że właściwości fizykochemiczne badanych kryształów wynikają z budowy struktury nieorganicznej oraz oddziaływań między częścią molekularną a nieorganiczną. Molekułę definiujemy jako elektrycznie obojętną homogeniczną lub heterogeniczną cząsteczkę. Przypuszczam, że fragment ten dotyczy oddziaływań między organicznymi kationami a podsięcią anionową.
3. W części eksperymentalnej Doktorant zawarł informację, że w przypadku kryształów z prac D1 i D3, synteza wymagała dodatkowych rozpuszczalników po uprzedniej neutralizacji do pH = 7. Przypuszczam, że neutralizacja dotyczyła metylohydrazyny; jeśli tak, to pH powinno być znacznie niższe. pH równe 7 wskazuje na obszar buforowy aminy, której punkt równoważnikowy wynosi około 4,5 np. dla 0,1M roztworu.
4. W jaki sposób planowana i kontrolowana była domieszka anionów halogenkowych w kryształach mieszanych?
5. W tytule, jak i w celach pracy znajduje się twierdzenie, że badane są związki o przestrajalnych właściwościach strukturalnych i optoelektrycznych. Jakie przestrajalne właściwości optoelektryczne poszukiwane były w ramach przeprowadzonych badań?
6. W przewodniku na stronie 43, w skrótovej części opisującej wyniki z pracy D4, Autor sugeruje, że pojawienie się szerokopasmowej emisji z znacznym przesunięciem Stokesa jest wynikiem silnego zniekształcenia warstw perowskitowych. W jaki sposób zniekształcenie warstw wpływa na właściwości emisyjne układów?
7. Zazwyczaj obniżenie wymiarowości podsięci anionowej w strukturze zwiększa intensywność emisji w temperaturze pokojowej; jednak w przypadku omówionym w pracy D6 znaczną intensywność obserwuje się dla temperatur poniżej 200 K. Jakie są przyczyny wygaszania termicznego w temperaturach powyżej 200 K?
8. Na stronie 42 w opisie wyników z pracy D3 znajduje się informacja, że właściwości polarne układu MH_2PbCl_4 nie zostały potwierdzone rejestracją ferroelektrycznej pętli histerezy. Autor twierdzi, że brak pętli jest konsekwencją przemiany fazowej z fazy ferroelastycznej do prototypowej. Istnieje wiele przykładów ferroelektryków, w których w fazach polarnych obserwowane były również domeny ferroelastyczne. Czy strukturalne zmiany w kryształach były obserwowane w świetle spolaryzowanym?

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Magdalena Rok, prof. UWr
Zespół Ferroików i Półprzewodników
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

9. W podsumowaniu Doktorant wskazuje na wpływ wymiarowości strukturalnej na wartość przerwy energetycznej kryształów. Wymiarowość strukturalna jest parametrem wstępnym do określenia funkcjonalności nowych kryształów, np. w ogniwach fotowoltaicznych. Parametr ten jednak nie jest wystarczający ani ograniczający dla halogenkowych hybryd, w szczególności w obrębie struktur 3D i 2D. Zgodnie z wynikami, które zostały zawarte w dysertacji, hybrydy 1 i 0D można wykluczyć z grupy absorberów do zastosowań fotowoltaicznych. Natomiast kryształy, które zostały opisane w pracach D1 i D2, są warte dalszej eksploracji w celu sprawdzenia, np. wydajności ogniw. We wspomnianych pracach nie znalazłam jasnego wytłumaczenia przyczyn tak znaczących zmian wartości przerwy energetycznej w wyniku podstawienia halogenkowego. Uważam, że te wyniki są niezwykle cenne w analizach teoretycznych tłumaczących zmiany w gęstościach elektronowych w pasmach walencyjnych, jak i w pasmach przewodzenia. Czy takie obliczenia zostały wykonane?

Uzasadnienie wyróżnienia pracy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Drozdowskiego

Wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej jest wynikiem wielu czynników. Po pierwsze i najważniejsze to osiągnięcie naukowe Doktoranta, które dotyczy charakterystyki fizykochemicznej nowych związków z grupy halogenkowych hybryd na bazie ołowiu. Wykonane analizy dotyczyły badań strukturalnych, elektrycznych jak i spektroskopowych. Cechą wspólną badanych związków są przejścia fazowe, które występują w każdym kryształ z danej grupy. Bardzo często zmiany strukturalne związane są ze zmianami układu krystalograficznego, co często skutkuje w pojawieniu się faz ferroelastycznych, dodatkowo, fazy prototypowe są silnie nieuporządkowane. Pomimo wspomnianych trudności Doktorant zmierzył i udokładnił praktycznie wszystkie struktury w poszczególnych fazach ciała stałego (łącznie jest ich 30), co potwierdza umiejętności Doktoranta w analizie strukturalnej. Niewątpliwie wyniki warte do wyróżnienia to wspomniane diagramy fazowe przedstawione w pracach D1 i D2, synteza kryształów wykazujących właściwości polarne oraz szerokopasmowa emisja w kryształach z obniżoną wymiarowością podsieci anionowej. Dodatkowo wyniki przedstawiające zależności przerw energetycznych od wymiany halogenkowej w strukturach dwu i trójwymiarowych mogą być bardzo istotne w zrozumieniu mechanizmu konwersji energii świetlnej na elektryczną w podobnych układach. Zgodnie z załączonymi oświadczeniami Doktoranta jak i współautorów wynika, że jego udział był wiodący praktycznie w każdej publikacji. Doktorant samodzielnie zsyntezował badane związki, wykonał pomiary strukturalne jak i część pomiarów spektroskopowych. W trzech pracach Kandydat posiada status pierwszego i korespondencyjnego autora. W celu zebrania obszernych danych fizykochemicznych na temat nowych związków, wykorzystano kilka różnych kompatybilnych technik pomiarowych. Wynikiem tej strategii są dwa kluczowe efekty. Pierwszy to wysoki poziom upowszechniania rezultatów, a drugi efekt ma walor edukacyjny. Udział Doktoranta w rozbudowanych logistycznie przedsięwzięciach jest niezwykle cenny. Doktorant miał okazję nie tylko zdobywać wiedzę

WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Magdalena Rok, prof. UWr
Zespół Ferroików i Półprzewodników
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

fachową, ale także rozwijać umiejętności zarządzania projektami, co jest istotne dla dalszego rozwoju kariery naukowej. Przedstawione wyniki stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i świadczą o ogromnym zaangażowaniu oraz pracowitości Doktoranta, który pod opieką Promotorki zdobył znaczące doświadczenie w analizie strukturalnej materiałów funkcjonalnych. Dodatkowo, z informacji zawartych w przewodniku wynika, że pan Drozdowski wykazywał dużą aktywność nie tylko naukową, ale również organizacyjną czy popularyzującą naukę. Łącznie jest autorem dziesięciu oryginalnych prac naukowych, był wykonawcą w grancie NCN OPUS Pana Profesora Mirosława Mączki, obecnie jest kierownikiem grantu NCN Preludium. Brał udział w wielu konferencjach krajowych oraz międzynarodowych, na których został wielokrotnie doceniony za prezentowane wyniki.

Podsumowując, mgr inż. Dawid Drozdowski jest zaangażowanym i pracowitym badaczem. Jego dysertacja, chociaż jest kompilacją prac wieloautorskich, wykazuje tematyczną spójność i zawiera wyraźnie zidentyfikowany problem badawczy, który został rozwiązany samodzielnie przez kandydata. W związku z powyższą oceną, wnioskuję o rozpatrzenie wyróżnienia pracy przez Radę Naukową Instytutu, zgodnie ze swoimi zasadami.

Magdalena Rok