

Prof. dr hab. Mirosław Mączka
Oddział Spektroskopii Optycznej
ul Okólna 2
50-422 Wrocław

tel. +48-71-3954161

Wrocław, 12.11.2025

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Viktorii Drushliak pt: „Structural and optical studies of low-dimensional perovskite materials under high pressure”

Rozprawa doktorska napisana jest w języku angielskim i dotyczy wpływu ciśnienia hydrostatycznego na struktury i właściwości optyczne dwóch perowskitów nieorganicznych (CsPb_2Br_5 i Cs_4PbBr_6) oraz dwóch perowskitów organiczno-nieorganicznych ($[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PbI}_4$ i $\text{CsC}(\text{NH}_2)_3\text{PbI}_4$). Badania halogenków ołowiu krystalizujących w strukturze perowskitu cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem od wielu lat ze względu na ich unikalne właściwości optoelektroniczne i możliwości zastosowań. Badania tych związków prowadzone są z reguły w funkcji temperatury, jednak w ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie badaniem wpływu zewnętrznego ciśnienia na struktury i właściwości optyczne tych związków, ponieważ dopiero komplementarne badania w funkcji temperatury i ciśnienia pozwalają w pełni zrozumieć relację pomiędzy strukturą a właściwościami optycznymi. Ponadto, dotychczasowe badania wykazały, iż ciśnienie hydrostatyczne może indukować przemiany fazowe do faz krystalograficznych o niezwykłych właściwościach. Pomimo bardzo dużego znaczenia badań w funkcji ciśnienia, wpływ ciśnienia na właściwości optyczne i struktury perowskitów ołowiowych jest jeszcze słabo zbadany. W dużej mierze wynika to z braku dokładnych danych strukturalnych w funkcji ciśnienia, ponieważ większość danych strukturalnych opiera się na badaniach dyfraktogramów proszkowych a badania monokryształów są ciągle rzadkością. Doktorantka zaproponowała więc kompleksowe badania strukturalne i optyczne tych związków w funkcji ciśnienia. Ze względu na duże znaczenie technologiczne perowskitów oraz olbrzymie zainteresowanie tą grupą materiałów, podjęcie się wyżej wymienionych badań uważam za w pełni uzasadnione.

Na rozprawę składa się cykl trzech prac opublikowanych w renomowanych czasopismach (Inorganic Chemistry, Journal of Materials Chemistry C and Chemical Communications). We

wszystkich pracach doktorantka jest pierwszym autorem. Ponadto, doktorantka dołączyła oświadczenia swojego promotora, prof. dra hab. Marka Szafráńskiego oraz dra hab. Konrada J. Kapcię, z których jasno wynika, iż doktorantka pełniła wiodącą rolę w badaniach i przygotowaniu tych publikacji. Oprócz załączonych publikacji i oświadczeń, doktorantka przedstawiła 53-stronicowe wprowadzenie do tych publikacji, składające się z abstraktu, streszczenia, spisu publikacji, wprowadzenia, celów i metodologii badań oraz streszczeń publikacji. W tej części przedstawionych jest 18 rysunków oraz trzy tabele. Cytowanych jest 108 pozycji literaturowych, a ich dobór świadczy o dobrej znajomości tematyki będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej. Uważam, iż taki podział wprowadzenia jest bardzo przejrzysty i ułatwia on czytelnikowi zaznajomienie się z tematyką prowadzonych badań. Zabrakło mi jednak informacji o liczbie wszystkich publikacji doktorantki.

Przechodząc do bardziej szczegółowej analizy wprowadzenia do cyklu publikacji, w rozdziale 1.1. doktorantka nie ustrzegła się pewnej nieścisłości. Mianowicie stwierdziła, że jeżeli współczynnik tolerancji leży poza zakresem 0.71-1.0, związki tworzą fazy nieperowskitowe (*ang.* non-perovskite). Jednak otrzymane przez siebie i badane związki nazywa perowskitami, pomimo iż nie są to fazy 3D. Mam też pytanie, czym różni się struktura „low-dimensional perovskite” od „perovskite-like” (strona 17). Warto również dodać, iż oprócz wymienionych przez doktorantkę kationów Cs^+ , G^+ , MA^+ i FA^+ , perowskity 3D są stabilne również dla kationu azyrydynowego i metylohydrazynowego.

W rozdziale III zatytułowanym „Metodology”, doktorantka opisała metody stosowane do otrzymania badanych kryształów. Ten rozdział jest bardzo dobrze napisany i zawarte w nim informacje są na pewno bardzo przydatne. Mam jednak dwie uwagi. Po pierwsze, przy opisie syntezy CsPb_2Br_5 doktorantka dodała informację, że hodowla była prowadzona poprzez wolne chłodzenie zakwaszonej mieszaniny reagentów rozpuszczonych w wodzie. Zabrakło mi informacji, jaki był optymalny stosunek kwasu do wody, jaka była szybkość chłodzenia i w jaki sposób kontrolowano szybkość chłodzenia. Po drugie, w przypadku hodowli Cs_2PbBr_6 doktorantka stosowała DMF. Moim zdaniem to problematyczny rozpuszczalnik w tym przypadku, ponieważ doktorantka miała zakwaszony wodny roztwór reagentów, który grzała do 70-100 °C. W tych warunkach syntezy DMF hydrolizuje, tworząc dimetyloaminę i kwas mrówkowy, co mogło być przyczyną wspomnianych przez doktorantkę problemów z krystalizacją tego związku. Moim zdaniem lepszym wyborem byłby DMSO.

Ponieważ rozprawa doktorska składa się z cyklu już opublikowanych prac, ich wartość merytoryczna była już przedmiotem recenzji. Ranga czasopism pozwala więc przypuszczać, iż wyniki badań są na wysokim poziomie. Skupię się więc jedynie na wypunktowaniu najciekawszych wyników otrzymanych przez doktorantkę a moje ewentualne uwagi proszę traktować jako sugestie do przyszłych badań.

Pierwszym badanym związkiem był CsPb_2Br_5 . Ten związek był przedmiotem intensywnych badań, jednak publikowane wyniki dotyczące jego właściwości były często sprzeczne. Niewątpliwym osiągnięciem doktorantki była synteza bezbarwnych, czystych fazowo kryształów tego związku. Dzięki temu doktorantka wykazała, iż w tym związku nie zachodzą żadne przemiany fazowe w zakresie 95-625 K oraz do 6 GPa, a wcześniejsze raporty o występowaniu w tym związku przemian fazowych w temperaturze 341.5 K przy ciśnieniu atmosferycznym oraz przy ciśnieniu 1.6 GPa w temperaturze pokojowej są błędne i wynikały z obecności zanieczyszczenia CsPbBr_3 . To samo zanieczyszczenie odpowiadało również za raportowaną zieloną emisję. Drugim ważnym wynikiem tej pracy naukowej było wykonanie pomiarów widm absorpcji proszku i kryształów o grubości 3.9 μm oraz 30 nm, co pozwoliło wykazać, iż oszacowanie przerwy wzbronionej z widm próbek sproszkowanych lub grubych kryształów prowadzi do znacznie zaniżonej wartości.

Druga praca dotyczy badań Cs_4PbBr_6 , krystalizującego w strukturze zerowymiarowej. Ten związek był także przedmiotem szeroko zakrojonych badań, szczególnie ze względu na bardzo wydajną zieloną emisję. Doktorantka potwierdziła, iż podobnie jak w przypadku CsPb_2Br_5 , zielona emisja Cs_4PbBr_6 związana jest z emisją CsPbBr_3 . Ciekawym wynikiem było wykazanie, iż w tym związku zachodzą dwie przemiany fazowe indukowane ciśnieniem, przy 2.6 oraz 3.2 GPa. Szczególnie ciekawa jest ta druga przemiana, ponieważ jest ona związana z bardzo dużą deformacją ośmiościanów PbBr_6 , bardzo silnym, skokowym zmniejszeniem się przerwy wzbronionej oraz pojawieniem się białej emisji. Doktorantka przypisała pojawienie się silnej deformacji efektowi pseudo Jahn-Tellera. Zachowanie się przerwy wzbronionej przy przejściach fazowych zostało dobrze odwzorowane w obliczeniach teoretycznych. Doktorantka stwierdziła, iż silne zwężenie przerwy energetycznej w fazie III wynika z dominującego wpływu dwóch najkrótszych wiązań Pb-Br. To jest dla mnie zaskakujący wniosek, ponieważ literaturowe doniesienia pokazują z reguły zwiększenie przerwy wzbronionej gdy zwiększa się deformacja ośmiościanów PbX_6 . Byłbym wdzięczny za komentarz, czy tego typu zachowanie wynika z faktu, iż ośmiościany PbBr_6 są w tym związku izolowane czy też podobnego efektu można się spodziewać także w strukturach o wyższej wymiarowości, np. dwuwymiarowych.

Ostatnia praca dotyczy badań dwóch związków dwuwymiarowych różniących się strukturą warstw nieorganicznych. Pierwszy z nich, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PbI}_4$, ma pofalowane warstwy (*ang.* corrugated) natomiast drugi, $\text{CsC}(\text{NH}_2)_3\text{PbI}_4$, ma typowe warstwy zbudowane z ośmiościanów PbI_6 połączonych narożami. Doktorantka wykazała, iż pomimo struktury warstwowej pierwszy z tych związków wykazuje mniejszą ściśliwość w kierunku prostopadłym do warstw w porównaniu ze ściśliwością w kierunkach równoległych do warstw. Jaki jest powód takiego zachowania? Obydwa związki były badane zarówno w funkcji temperatury jak i ciśnienia. $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PbI}_4$ wykazał istnienie dwóch przemian fazowych przy 356 i 307 K. Przemiany te były już wcześniej raportowane, jednak doktorantka przeprowadziła również badania przerwy energetycznej w funkcji temperatury oraz

odkryła przemianę fazową indukowaną ciśnieniem do nieznanej wcześniej fazy IV. Pozwoliło to na ustalenie diagramy fazowego. W przypadku $\text{CsC}(\text{NH}_2)_3\text{PbI}_4$, doktorantka odkryła przemianę fazową w 320.8 K oraz wyjaśniła mechanizm tej przemiany i wpływ zmian strukturalnych na przerwę wzbronioną. Przemiana fazowa, związana ze skokowym zmniejszeniem się przerwy wzbronionej, została również odkryta w temperaturze pokojowej przy 4.5 GPa. Doktorantka rozwiązała strukturę fazy wysokociśnieniowej i skorelowała obserwowane zachowanie przerwy wzbronionej ze zmianami strukturalnymi.

Podsumowując, uważam temat rozprawy za interesujący. Prezentowane wyniki mają dużą wartość naukową a doktorantka opublikowała je w renomowanych. Bardzo szeroki zakres prowadzonych badań i szczegółowa dyskusja wyników pokazują, że doktorantka ma bardzo głęboką wiedzę na temat syntezy perowskitów ołowiowych, ich struktur i właściwości optycznych jak również doświadczenie w stosowaniu ciśnienia w tych badaniach. W mojej opinii bogate dane eksperymentalne i teoretyczne oraz ich analiza pokazują, iż doktorantka posiadała umiejętności prowadzenia badań dyfrakcyjnych i optycznych w funkcji ciśnienia.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (DZ. U. z 2023 r., poz. 742 z późniejszymi zmianami).

Wnioskuje więc o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr. Viktorii Drushliak do dalszych etapów przewodu doktorskiego w ubieganiu się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauk fizycznych.