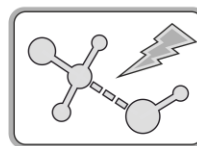




UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Grupa Badawcza
Dynamiki Strukturalnej
www.photocrystallography.eu

dr hab. Katarzyna N. Jarzemska, prof. ucz.

(e-mail: katarzyna.jarzemska@uw.edu.pl, tel.: +48 886 617 751)

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska

Warszawa, 5 stycznia 2026 r.

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

Pani mgr Viktoriia Drushliak przedstawiła do recenzji rozprawę doktorską wykonaną w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Fazy Skondensowanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Marka Szafrąńskiego, na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Celem pracy doktorskiej było określenie zależności struktura-właściwości optyczne niskowymiarowych struktur perowskitów. Rozprawa przedstawia systematyczne badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego i temperatury na właściwości strukturalne i optyczne czterech wybranych układów. Doktorantka skoncentrowała się na tzw. halogenkowych perowskitach metalicznych i materiałach powiązanych. Tego typu struktury zyskały w niedawnym czasie większe zainteresowanie, ze względu na obiecujące właściwości elektroniczne i optyczne, a także będąc względnie łatwe i tanie w produkcji. Wyjątkowe właściwości optyczne halogenkowych perowskitów metalicznych wynikają z ich unikatowej struktury krystalicznej, ze szczególnym uwzględnieniem motywów strukturalnych, w których współdzielone są wierzchołki oktaedrów BX_6 (B = kation dwudodatni, X = anion halogenkowy). Podjęta przez Doktorantkę tematyka jest niewątpliwie aktualna i ważna, biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie takich struktur w optoelektronice, fotowoltaice i materiałach kwantowych. Tematyka ta jest też wymagająca, ze względu na fakt, że systematyczne zbadanie właściwości takich materiałów i skorelowanie ich ze zmianami strukturalnymi pod ciśnieniem czy wynikającymi ze zmian temperatury wymaga nie tylko uważnego i umiejętnego korzystania z zaawansowanych technik badawczych, ale także posiadania dużej wiedzy z zakresu chemii i fizyki ciała stałego, umożliwiającej poprawne opracowanie i zinterpretowanie otrzymanych wyników.



Opis rozprawy

Rozprawa Pani Viktorii Drushliak została przygotowana jako cykl trzech artykułów naukowych opatrzonych dziewięciostronicowym wprowadzeniem do tematyki badawczej, sformułowaniem w osobnym rozdziale celem pracy, rozdziałem poświęconym metodyce, syntetycznym, trzynastostronicowym opisem wybranych do cyklu artykułów, a także zwięzłym podsumowaniem najważniejszych wyników. Łącznie z referencjami część merytoryczna rozprawy stanowi ok. 45 stron. Ponadto, autoreferat zawiera dwa streszczenia (w języku polskim i angielskim), oryginały artykułów naukowych, będących podstawą pracy doktorskiej, wraz z materiałami dodatkowymi, oraz informacje dotyczące jakości i wielkości wkładu poszczególnych współautorów. Cały dokument liczy nieco ponad 100 stron i napisany jest w języku angielskim. Do dysertacji nie dołączono innych materiałów (np. elektronicznych nośników pamięci). Rozprawa napisana jest dobrze pod względem językowym i stylistycznym. Zdarzają się drobne literówki czy niejasne sformułowania, ale nie zakłóca to ogólnego dobrego wrażenia. Całość dokumentu jest przygotowana dość starannie, biorąc pod uwagę formatowanie i estetykę pracy. Warto też zaznaczyć, że projekt doktorski Pani Drushliak został dofinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu OPUS16 nr 2018/31/B/ST3/02188.

Praca doktorska ma logiczną i przejrzystą strukturę. Wstęp literaturowy jest zwięzły i dość ogólny, niemniej zawiera podstawowy opis zagadnień niezbędnych do zapoznania się z tematyką pracy doktorskiej. Jest on podzielony na dwie części. Pierwsza z nich poświęcona jest w głównej mierze charakterystyce struktury i właściwości halogenkowych perowskitów metalicznych. Doktorantka osobny podrozdział poświęca tu krótkiemu przybliżeniu zagadnienia niskowymiarowych perowskitów, jak również właściwościom optycznym perowskitów halogenkowych. Druga część wstępu dotyczy badań wysokociśnieniowych tej grupy związków. Doktorantka ilustruje podawane informacje wybranymi przykładami struktur opisanych w literaturze przedmiotu. We wstępie nie znajdziemy jednak rysu historycznego dotyczącego badań nad perowskitami czy informacji o ważniejszych odkryciach w tym obszarze. Pani Viktoriia Drushliak również w dość ograniczony sposób potraktowała podstawy teoretyczne przedstawianych zjawisk.

Rozdział drugi zawiera cel pracy, który przedstawiony został w sposób klarowny. Ogólnym celem Doktorantki było możliwie dogłębne i szerokie zrozumienie wpływu wysokiego ciśnienia na materiały perowskitowe, w szczególności te istotne z punktu widzenia właściwości fotowoltaicznych i optoelektronicznych. Następnie Doktorantka podaje cele szczegółowe, bezpośrednio odnosząc się do badanych układów, tj. CsPb_2Br_5 , Cs_4PbBr_6 , $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PbI}_4$ oraz $\text{CsC}(\text{NH}_2)_3\text{PbI}_4$. Pani Viktoriia Drushliak w ramach pracy doktorskiej postanowiła możliwie systematycznie zbadać zmiany strukturalne wywołane ciśnieniem w wymienionych materiałach oraz określić granice ich stabilności temperaturowej i pod działaniem zewnętrznego ciśnienia. W tym samym zakresie ciśnień chciała też określić właściwości optyczne badanych układów, aby



następnie skorelować ze sobą ich właściwości strukturalne i spektroskopowe. Takie badania mogłyby się bowiem przyczynić do poszerzenia naszej wiedzy na temat właściwościach niskowymiarowych perowskitów w warunkach ekstremalnych, a to w dalszej perspektywie – do rozwoju nowych technologii.

Trzeci rozdział dotyczy natomiast metodyki badań i składa się z czterech części. Pierwsza z nich poświęcona jest syntezie badanych układów, druga – pomiarom kalorymetrycznym i termograwimetrycznym, trzecia – wyznaczaniu struktury krystalicznej oraz określeniu właściwości optycznych, w tym w wielu temperaturach, natomiast czwarta – pomiarom strukturalnym i optycznym pod wysokim ciśnieniem. W tym rozdziale Doktorantka skupia się na praktycznych aspektach przygotowania próbek własnych i prowadzenia pomiarów. Szczególnie dokładnie opisuje syntezę, charakter próbek czy detale techniczne wybranych eksperymentów. Bardzo ogólnie natomiast podaje podstawy teoretyczne kolejnych metod eksperymentalnych. Ewentualne wyrażenia czy wzory są zamieszczone w tekście bez ich numerowania, jak miało to miejsce w rozdziale pierwszym. Co więcej, niektóre interesujące szczegóły bywają pominięte.

Czwarty rozdział części merytorycznej rozprawy zawiera bardzo zwięzły opis trzech publikacji Doktorantki. Pani Drushliak w sposób przejrzysty i logiczny przedstawia cele i główne wyniki opisane w poszczególnych artykułach naukowych. Wyraźnie podkreśla, co nowego uzyskane rezultaty wniosły do światowej wiedzy na temat badanej grupy materiałów. Widać tu dbałość o szczegóły, jakość próbek, rzetelną interpretację wyników, co niejednokrotnie owocowało korektą dostępnych wyników literaturowych. Warto zaznaczyć, że wszystkie trzy artykuły, będące podstawą pracy doktorskiej, zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych, tj. *Inorganic Chemistry* (American Chemical Society), *Journal of Materials Chemistry C* i *Chemical Communications* (oba Royal Society of Chemistry) i Doktorantka jest we wszystkich pierwszym autorem (są to prace dwu- lub trójautorskie, włączając promotora), co, obok oświadczeń współautorów, podkreśla Jej wiodący wkład w powstanie tych publikacji. Praca w czasopiśmie *Inorganic Chemistry* jest dostępna w formule *open access*, co zwiększa jej widoczność. Ponadto, co bardzo wygodne, w pliku PDF rozprawy obecne są działające odsyłacze do cytowanych artykułów.

Ostatni rozdział zawiera nieco ponad stronicowe podsumowanie najważniejszych wyników. Jest ono również klarownie przedstawione w postaci siedmiu punktów. Doktorantka podkreśla tu osiągnięcie zamierzonych celów pracy, tj. przede wszystkim systematyczne i rzetelne zbadanie właściwości strukturalnych i spektroskopowych badanych układów pod zwiększonym ciśnieniem. Podkreśla, że przyłożone ciśnienie jest dobrym narzędziem umożliwiającym dostrajanie właściwości elektronowych analizowanych materiałów, a tym samym ich cech optycznych. Wskazuje na kluczowe znaczenie wiązań Pb–X i kątów Pb–X–Pb na właściwości optyczne perowskitów ołowiowo-halogenkowych. Zauważa, że niezwykle duże znaczenie dla wyciągnięcia właściwych wniosków odnośnie właściwości uzyskanych materiałów ma ich



czystość, właściwe określenie struktury oraz utrzymanie warunków ciśnienia hydrostatycznego. W ten sposób, w przypadku CsPb_2Br_5 , Cs_4PbBr_6 udało się zweryfikować i dokonać korekty danych literaturowych, a dla drugiego z tych układów - zidentyfikować dwa przejścia fazowe pierwszego rodzaju oraz określić ich wpływ na strukturę materiału i jego właściwości optyczne. Ważnym i ciekawym wynikiem było tu zaobserwowanie zwiększenia objętości oktaedrów PbBr_6 przy przejściu układu do wysokociśnieniowej fazy tetragonalnej. Ta anomalna deformacja została przypisywana indukowanemu ciśnieniem efektowi pseudo-Jahna-Tellera, który bezpośrednio odpowiada za pojawienie się szerokopasmowej luminescencji w zakresie światła białego obserwowanej powyżej 3,2 GPa. Interesujące wyniki otrzymano również dla pokrewnych związków $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PbI}_4$ oraz $\text{CsC}(\text{NH}_2)_3\text{PbI}_4$. Doktoranta wskazała tu w szczególności na zaobserwowaną ujemną ściśliwość liniową wzdłuż jednego kierunku dla drugiego z układów, co wynikało z dynamiki drgań anionów jodkowych i stopnia nachylenia oktaedrów PbI_6 . Pani Drushliak podkreśla, że wykazana przez Nią w artykułach możliwość kontrolowanego dostrajania przerw energetycznych i aktywowania stanów emisyjnych poprzez wywoływane ciśnieniem odkształcenia oktaedrów ołowiowo-halogenkowych ma bezpośrednie implikacje technologiczne – projektowanie optoelektronicznych urządzeń i czujników reagujących na ciśnienie lub temperaturę.

Warto na koniec zaznaczyć, że cytowana przez Doktorantkę literatura jest odpowiednio dobrana i wyważona.

Ocena rozprawy

Tematyka pracy doktorskiej jest ambitna i aktualna, a wyniki bardzo wartościowe, co potwierdza renoma czasopism międzynarodowych, w których zostały opublikowane wszystkie trzy artykuły. Analizy są wykonane i przedstawione rzetelnie, a wyciągnięte wnioski są dobrze uargumentowane. Prace Pani Viktorii Drushliak stanowią nie tylko źródło nowych, bardzo wartościowych i aktualnych wyników, ale także rozwiewają powstałe wcześniej w literaturze wątpliwości co do właściwości niektórych z badanych materiałów. Dzięki uważnej syntezie, szczegółowym badaniom, porządnej analizie danych i właściwej interpretacji wyników, Doktorantka była w stanie skorygować błędy innych autorów oraz wyjaśnić przyczyny ich powstania. Pani Drushliak jest wiodącym autorem przedstawionych do oceny prac, a na podstawie lektury dysertacji, widać, że ma solidne przygotowanie techniczne i w dużej mierze samodzielnie przygotowywała próbki i prowadziła eksperymenty. Dogłębna analiza tak skomplikowanych danych wymaga rozległej wiedzy i doświadczenia, które Doktorantka niewątpliwie zdobyła w ciągu ostatnich lat. Jednakże, ze względu na lakoniczne potraktowanie podstaw teoretycznych, trudniej ocenić wiedzę teoretyczną Doktorantki w porównaniu do tej praktycznej.

Będąc pod dużym wrażeniem artykułów Doktorantki i wyników w nich zawartych, mam jednak kilka uwag do przygotowanej rozprawy, jak również pytań, wynikających z ciekawości



naukowej. Moim głównym zarzutem jest zbyt lakoniczny styl opisu poszczególnych zagadnień. Niektóre aspekty opisane są bardzo szczegółowo, inne mniej, czasem szczegółów trzeba dobrze poszukać, a czasem ich po prostu nie ma. To powoduje pewien niedosyt. Poniżej wymienię kilka z zagadnień, które mnie bardziej zainteresowały.

1. Zaciekał mnie np. sposób pomiaru grubości próbek metodą interferometryczną – jakie warunki eksperymentalne muszą być spełnione aby efekt interferencji można było dobrze zaobserwować i jakiej wielkości jest błąd takiego pomiaru? Innym razem Doktorantka wspomina również o tym, że zastosowała mikroskop sił atomowych (AFM) do wyznaczenia grubości próbki. W tym przypadku również byłabym zainteresowana szczegółami (np. czy próbka była pochylana (*ang.* tilted) w trakcie pomiaru?).
2. Chciałabym też wiedzieć, dlaczego np. pomiary DSC były dla jednej z próbek wykonane na monokryształach, a dla innych na proszkach i jaki to ew. ma wpływ na wyniki. Czy materiał proszkowy był sprawdzany dyfraktometrycznie w kontekście zgodności struktury z tą uzyskaną dla monokryształów?
3. W artykule w *Inorganic Chemistry* Doktorantka podaje, że próbkę krystaliczną wyhodowano *in situ* na powierzchni diamentu. W części eksperymentalnej nie ma jednak informacji, jak dokładnie tego dokonano, poza tym, że kryształy hodowano w różnych warunkach w celu znalezienia tych optymalnych. Jak natomiast nałożono próbkę na powierzchnię diamentu, jak przechowywano?
4. Doktorantka obserwowała względnie wiele przejść fazowych. Jestem ciekawa, jak szybkie one były? Czy robiąc pomiary dyfrakcyjne i natrafiając na przejście fazowe czekano pewien czas aż próbka osiągnie stan końcowy? Jeśli tak, to jaki był to czas?
5. Doktorantka jako medium hydrostatycznego używała izopropanolu lub oleju Daphne 7575, które są odpowiednie w przypadku pomiarów do 4 GPa, natomiast np. układ CsPb_2Br_5 badała także w wyższych ciśnieniach. Czy widać tu było jakieś rozbieżności od warunków hydrostatycznych?
6. Ciekawa jestem sposobu, w jaki wykonywano pomiary absorpcji monokryształów. Nie znając specyfiki stosowanego sprzętu, chciałabym usłyszeć kilka szczegółów dot. np. wielkości wiązki światła względem powierzchni próbki. Wydaje mi się, że niepożądane jest, aby podczas pomiarów wiązka światła spektrofotometru trafiała również w obecny w próbce rubin.

Ze względu własną specjalizację naukową, mam również kilka pytań/uwag dotyczących wyników strukturalnych, np.:

1. Wszystkie pliki CIF są poprawnie uzupełnione, ale przyznam, że brakuje mi w rozprawie albo w publikacjach komentarza dot. alertów typu A. Co prawda komentarze w plikach CIF są czasami obecne, ale nie są one wpisane w sposób standardowy jako odpowiedź na



- pojawiający się alert (tzw. wpisy w plikach CIF opatrzone słowem kluczowym `_vrf_` (tzw. *validation reply form*).
2. Zastanawia mnie również zastosowanie różnych poprawek na absorpcję dla tej samej próbki w kolejnych warunkach ciśnienia, w szczególności zastosowanie *sferycznej* poprawki na absorpcję w przypadku danych pochodzących dla próbek umieszczonych w komorze diamentowej. Oczywiście tak można zrobić (może to dało najlepsze wyniki), ale oczekiwałabym tutaj komentarza.
 3. W strukturze o kodzie (*ang.* REFCODE) 2176591 (jest to struktura CsPb_2Br_5 pod ciśnieniem 2,92(3) GPa) elipsoida dla atomu Br1 jest nieokreślona (*ang.* non-positive definite). Zapewne po prostu nie udało się udokładnić tutaj parametrów U_{ij} bez więzów, ale dało to efekt niefizyczny. Strukturę należy udokładnić poprawnie (np. nałożyć więzy na czynniki temperaturowe lub po prostu udokładnić ten atom izotropowo) i ponownie zdeponować w bazie danych krystalograficznych.
 4. Pliki CIF dot. artykułu w *Inorganic Chemistry* są dostępne w bazie oddzielnie. Jednakże w przypadku pozostałych dwóch artykułów są one dostępne na stronie czasopism jako złączone (*ang.* concatenated). Pliki te niestety nie są uporządkowane ani pod względem ciśnienia, ani nawet badanego układu. Utrudnia to nieco dalszą analizę. Jest to oczywiście jedna z drobnych rzeczy dot. prezentacji i udostępniania wyników, ale uporządkowanie plików zdecydowanie ułatwia zapoznanie się z rezultatami i dalsze ich wykorzystanie (jeśli ktoś by chciał np. wykorzystać dane strukturalne w swoich badaniach).
 5. Czy Doktorantka umieściła, lub zamierza umieścić, surowe dane dyfrakcyjne i spektroskopowe w jednym z wielu repozytoriów? Zapewne Uniwersytet Adama Mickiewicza takie repozytorium posiada, a wymóg udostępnienia danych jest coraz częstszy (np. Narodowe Centrum Nauki zdecydowanie do tego zachęca).
 6. Nasuwa mi się również pytanie dot. pomiaru ciśnienia w komorach diamentowych podczas pomiarów dyfrakcyjnych. W jaki sposób Doktorantka wykonywała te pomiary? Na synchrotronie sprawa jest dość oczywista, odpowiednie urządzenie jest po prostu przysuwane do zamontowanej komory i potem odsuwane. Na dyfraktometrze laboratoryjnym nie jest to powszechne rozwiązanie.
 7. Czy Doktorantka sprawdzała, jak bardzo próbki są wytrzymałe na wielokrotne ściskanie? Na jednym ze zdjęć (str. 101 w pliku PDF rozprawy, rys. S11 w materiałach do artykułu w *Chemical Communications*) zauważyć można nie tylko zmianę koloru, ale również – wydaje mi się – drobne pęknięcie. Wielokrotne ściskanie i dekompresja może spowodować utratę krystaliczności (niekoniecznie oczywiście degradację samego związku chemicznego). Ma to potencjalne znaczenie pod kątem zastosowań. W tym też kontekście szkoda, że Doktorantka nie pokazała, w jaki sposób zmieniają się wzory dyfrakcyjne pod wpływem ciśnienia.



Można byłoby w pracy także dokładniej opisać np. strukturę pasmową ciała stałego i wyjaśnić typy przerw energetycznych oraz warunki stosowalności wykresu Tauca, czy też opisać rodzaje przejść fazowych. Ciekawym byłoby dla mnie również, jeśli w pracy pojawiłoby się więcej analizy porównawczej badanych układów, również z tymi znanymi z literatury. Dlaczego ściśliwość badanego układu 0D jest porównywalna do tych 2D? Co wpływa na stabilność termiczną badanych układów – czy można wytłumaczyć jakoś różnice w temperaturach topnienia? Dlaczego natura jonowa struktury krystalicznej hybrydowych perowskitów wpływa na ich większą wrażliwość na ciśnienie? Nasuwa mi się też ogólne pytanie, skąd wybór akurat tych czterech układów? Czy były podjęte próby uzyskania pochodnych jodowych dwóch pierwszych z nich lub bromowych tych z trzeciego artykułu? Dlaczego Doktorantka skupiła się na perowskitach ołowiowo-halogenkowych w momencie, gdy od ołowiu, m.in. jako toksycznego, się odchodzi, wymieniając go np. na cynę? Czy były podjęte próby otrzymania analogicznych układów również z innymi metalami?

Należy podkreślić, że powyższe uwagi i pytania oczywiście nie wpływają na ogólny bardzo dobry odbiór wykonanej pracy i wagę uzyskanych wyników.

W świetle powyższego, stwierdzam, że oceniana praca doktorska spełnia warunki stawiane przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz. 1668 z późn. zm.) i kieruję wniosek do Rady Naukowej Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Viktorii Drushliak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoko zaawansowane metody badawcze oraz sformułowanie niezwykle aktualnego problemu badawczego, wnoszę do Rady Dyscyplin o wyróżnienie rozprawy Pani mgr Viktorii Drushliak, załączając do recenzji odpowiednie uzasadnienie.

Katarzyna N. Jarzemska