



Poznań, 15 grudnia 2025 r.

Prof. dr hab. Marcin Ziółek
Wydział Fizyki i Astronomii
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Teresy Opały

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Teresy Opały, zatytułowana „Synteza, charakterystyka i ocena właściwości nowych materiałów halogenkowych o strukturze perowskitu”, zastała napisana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego. W dniu 24 października 2025 r. otrzymałem drogą mailową z sekretariatu Instytutu Chemii Fizycznej powiadomienie o powołaniu mnie na recenzenta oraz elektroniczną wersję rozprawy. Wersję drukowaną otrzymałem tradycyjną pocztą 13 listopada.

Tematyka rozprawy dotyczy w znacznej części bardzo aktualnego, ważnego i interesującego zagadnienia wytwarzania materiałów perowskitowych do zastosowań w optoelektronice za pomocą mechanosyntezy oraz szczegółowej charakterystyki tych materiałów. Ten nurt badań w ostatnich latach jest intensywnie i z powodzeniem rozwijany w grupie prof. Janusza Lewińskiego. Otrzymana rozprawa doktorska Pani Karoliny Opały, skupiona przede wszystkim na wkomponowaniu tzw. jonów ponadwymiarowych strukturę perowskitów, jest kolejną w tej tematyce, którą mam przyjemność recenzować.

Zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, opinia recenzenta powinna zawierać ocenę: (i) czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora, (ii) czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz (iii) czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. W związku z tym poniżej omówię ogólnie zawartość rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Opały, a następnie

odniosę się w swojej ocenie do powyższych punktów.

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana w języku polskim w tradycyjnej formie. Praca liczy około 150 stron, zawiera 90 starannie przygotowanych ilustracji, 11 tabel oraz imponującą liczbę 265 odnośników literaturowych. Pod względem edycyjnym i językowym nie mam prawie żadnych zastrzeżeń, jedynie elektroniczna wersja, którą otrzymałem, zawiera nieoczyszczone oznaczenia wprowadzonych w tekście zmian, zapewne w trakcie końcowej korekty.

Początek rozprawy zawiera spis osiągnięć naukowych doktorantki, bardzo pomocną tabelę z opisem używanych skrótów oraz tradycyjne streszczenie i jasno sprecyzowane cele pracy zawarte w części I. Następnie, część II zawiera obszerny, 46-stronicowy opis teoretyczny i przegląd literaturowy. Zasadnicza część III rozprawy przedstawiająca wyniki eksperymentalne podzielona jest na 4 rozdziały poświęcone kolejno: wkomponowaniu kationu dimetyloamoniowego DMA do struktury perowskitów FAPbI_3 (ten rozdział III.1 oparty jest przede wszystkim na wynikach z tegorocznej publikacji w znakomitym czasopiśmie *Chemistry of Materials* z pierwszym współautorstwem doktorantki), użyciu DMA w perowskitach ołowiuowo-bromkowych (rozdział III.2), syntezę i charakterystykę perowskitów cynowych z jonem DMA (III.3) oraz zastosowanie długołańcuchowych kationów dystansujących w perowskitach warstwowych (rozdział III.4). Szczegóły eksperymentalne dotyczące syntezy i metod pomiarowych znajdują się trochę nietypowo na końcu rozprawy (w części V), po podsumowaniu (w części IV), co odpowiada jednak układom rozdziałów w niektórych czasopismach naukowych.

Jeśli chodzi o punkt (i) wspomnianych wcześniej kryteriów oceny rozprawy doktorskiej, to uważam, że **przygotowana rozprawa potwierdza dużą wiedzę teoretyczną mgr inż. Karoliny Opały w dziedzinie prowadzonych przez nią badań**. Świadczy o tym część II rozprawy a także częste odnoszenie się do wcześniejszych badań, które pojawia się przy prezentacji wyników eksperymentalnych w części III. Przegląd literaturowy w części II, poparty ponad 230 referencjami, w systematyczny i przejrzysty sposób zawiera opis takich

2

tematów jak: budowa i właściwości trójwymiarowych perowskitów metalo-halogenkowych o ogólnej strukturze ABX_3 (w tym wpływ poszczególnych jonów A, B oraz X na właściwości materiału), opis dwuwymiarowych i jednowymiarowych materiałów inspirowanych perowskitami (perowskitoidów), szczegółową klasyfikację krystalograficzną materiałów perowskitowych i możliwych przejść fazowych, interesującą dyskusję czynników i mechanizmów powodujących degradację perowskitów, przedstawienie osiągnięć i zalet mechanosyntezy perowskitów na tle tradycyjnych rozpuszczalnikowych metod ich wytwarzania oraz opis zastosowania perowskitów w ogniwach słonecznych. Poza jednym, trochę pobocznym zagadnieniem, które wymienię później w liście moich pytań i drobnych uwag, wstęp teoretyczny w wyczerpujący sposób porusza wszystkie kwestie istotne z punktu widzenia celów rozprawy.

Punkt (ii) ustawowych kryteriów oceny rozprawy doktorskiej dotyczy oceny umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez doktorantkę. Rozprawa mgr inż. Karoliny Opały pokazuje, że bardzo dobrze opanowała ona metodę mechanosyntezy materiałów perowskitowych i pochodnych oraz potrafi zidentyfikować otrzymane materiały, określić ich czystość i parametry krystalograficzne na podstawie pomiarów proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, w tym w funkcji temperatury i ciśnienia. Potrafi także wykorzystać wiele innych ważnych technik pomiarowych w celu charakterystyki otrzymanych materiałów, takich jak spektroskopię absorpcyjną UV-Vis-NIR, spektroskopię fotoluminescencyjną, analizę termograwimetryczną (TGA-DSC) czy skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Dlatego, moim zdaniem, **w swojej rozprawie doktorskiej autorka bezsprzecznie wykazała się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

Jeśli chodzi o ostatni punkt (iii) kryteriów oceny rozprawy, to również **zdecydowanie uważam, że praca doktorska mgr inż. Karoliny Opały stanowi bardzo oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.** Wytwarzanie perowskitów i ich pochodnych za pomocą mechanosyntezy jest wciąż nowatorskie i niewiele grup na świecie się w tym specjalizuje,

dlatego wszelkie nowe osiągnięcia w tej dziedzinie są bardzo cenne. Ponadto, doktorantka zajęła się takimi materiałami perowskitowymi, których potencjalne zastosowanie w ogniwach słonecznych lub innych urządzeniach optoelektrycznych jest bardzo duże i ich badania należą do najnowszych trendów w inżynierii materiałowej poszukującej bardziej stabilnych perowskitów. Chodzi tu przede wszystkim o układy mieszane z tzw. przerośniętymi kationami, czyli takimi, dla których tzw. współczynnik tolerancji Goldschmidt'a t jest bliski lub przekracza 1, a których zastosowanie, paradoksalnie, często zwiększa długoczasową stabilność urządzeń. Doktorantka zajęła się najpierw stosunkowo małym kationem DMA, którego zmieszanie z typowym dla perowskitów kationem formamidyniowym (FA) zwiększa parametr t nieznacznie powyżej 1 i dla wielu konfiguracji z $t > 1$ możliwe jest efektywne wbudowanie DMA w strukturę perowskitu. W rozdziale III.1 autorka pokazała, że przy użyciu mechanosyntezy dla perowskitu FAPbI_3 takie wbudowanie jest możliwe w całym zakresie stężeń DMA, w rozdziale III.2 – w zakresie do 30% molowych DMA dla perowskitu FAPbBr_3 , a w rozdziale III.3 – do 35% DMA dla perowskitu FASnI_3 . Dodatkowo, przeprowadzona została wnikliwa analiza strukturalna otrzymanych materiałów, w tym szczegółowa analiza zmian krystalograficznych i rozpadu struktur pod wpływem wysokich temperatur dla poszczególnych mieszanek kationów. W przypadku materiałów bezołowiowych ($\text{DMA}_x\text{FA}_{x-1}\text{SnI}_3$) cenne były również przeprowadzane badania szybkiej degradacji, która wciąż pozostaje nierozwiązanym problemem przy zastępowaniu ołowiu cyną.

W zakresie samej mechanosyntezy szczególnie interesujące wydały mi się obserwacje dotyczące mechanochemicznej aktywacji i pozytywnego procesu starzenia. Doktorantka po raz pierwszy dla perowskitów zauważyła, że dyfraktogram związku DMAPbBr_3 tuż po syntezie nie był zgodny z danymi referencyjnymi i nie wykazywał cech czystej fazy, natomiast po kilku dniach przechowywania próbek w szczelnie zamkniętym naczyniu wewnątrz komory rękawicowej zaobserwowano proces tworzenia się pożądanego materiału perowskitowego w cieple stałym bez udziału czynników zewnętrznych. Wreszcie, w części III.4 mgr inż. Karolina Opała po raz pierwszy próbowała zastosować bezrozpuszczalnikową metodę mechanochemiczną do otrzymania czystych fazowo perowskitów warstwowych (dwuwymiarowych lub kwazi-dwuwymiarowych), które w literaturze są coraz częściej

stosowane jako warstwy stabilizujące i poprawiające wydajność ogniw słonecznych. W rozprawie przeprowadzono próby syntezy na bazie jodku ołowiu (PbI_2), jodku metyloamoniowego (MAI) oraz z udziałem jodków trzech dużych kationów rozdzielających o różnej długości łańcucha: n-butyloamoniowym (BA), heksyloamoniowym oraz oktyloamoniowym. Doktorantce udało się uzyskać i scharakteryzować czysty materiał warstwowy dla pierwszego z tych dużych kationów, uzyskując układ z jedną warstwą ($n=1$, BA_2PbI_4) oraz dwiema warstwami ($n=2$, $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$).

Na koniec przedstawię kilka moich drobnych uwag i pytań związanych z rozprawą:

1. W teoretycznej części II zabrakło mi trochę krótkiej dyskusji na temat możliwości i sposobów zastosowania proszków czystych perowskitów uzyskanych z mechanosyntezy do wytworzenia warstwy aktywnej w ogniwach słonecznych. Zarówno w fotoogniwach, jak i innych urządzeniach optoelektronicznych na bazie perowskitów, wszystkie standardowe metody nakładania warstwy tych materiałów oparte są o metody rozpuszczalnikowe, dlatego wprzęgnięcie tutaj produktów mechanosyntezy wydaje się wciąż sporym wyzwaniem. Wprawdzie sama rozprawa nie dotyczy bezpośrednio wytwarzania warstw perowskitowych, ale kontekst rozwoju perowskitowych ogniw słonecznych, któremu zresztą poświęcono jeden z podrozdziałów przeglądu literaturowego, jest na tyle kluczowy, że można się było pokusić o taką dygresję.
2. Moją główną uwagą merytoryczną dotyczącą części eksperymentalnej jest mało precyzyjny opis zastosowania metody Tauca do wyznaczania przerwy energetycznej E_g na podstawie pomiarów stacjonarnej absorpcji próbek w postaci proszków. W podanym na stronie 138 wzorze, a także na wszystkich wykresach widnieje współczynnik absorpcji α , który można wyznaczyć tylko dla próbek transmisyjnych i trudno jest domyślić się, co on dokładnie oznacza dla pomiarów absorpcji w proszkach. Typową procedurą w metodzie Tauca dla pomiarów absorpcji metodą odbiciową jest przekształcenie zmierzonej refleksyjności w funkcję Kubelki-Munka (KM), a następnie podstawienie jej zamiast współczynnika α i dalsze skorzystanie ze wzoru podanego na stronie 138. W przypadku

przejścia prostego dozwolonego oznacza to przedstawienie na osi Y iloczynu funkcji KM i energii fotonu podniesionych do potęgi drugiej, a na osi X samej energii, przy czym przecięcie linii stycznej (w punkcie przegięcia wykresu) z osią $Y=0$ wyznacza wartość E_g . Z treści rozprawy nie wynika, czy taka metoda została zastosowana, nie wiadomo nawet, w jakich jednostkach pokazane są zmierzone widma absorpcji. W przypadku zastosowania jakiejś bardziej uproszczonej metody uzyskane i dyskutowane w rozprawie trendy w zmianach przerwy energetycznej są oczywiście wciąż prawidłowe, jedynie może pojawić się pewien niewielki systematyczny błąd w wyznaczonych wartościach E_g . Niemniej, ponieważ przerwa energetyczna jest jednym z ważnych elementów charakterystyki materiałów badanych w rozprawie, dokładność opisu metody jej wyznaczenia wydaje mi się dość istotna.

3. Ciekaw jestem, czy można proponować jakąś ogólną, uniwersalną strategię skutecznej mechanosyntezy perowskitów z mieszanymi kationami na podstawie zebranego w rozprawie doświadczenia różnych syntez. Na przykład wyniki z rozdziału III.4.1 pokazały, że w trudnych przypadkach czystość syntezy poprawia zwiększenie częstotliwości i wydłużenie czasu mielenia w młynie kulowym. Czy można to potraktować jako regułę?
4. Na stronie 98 pokazane zostały dane dla trzech prób syntezy DMA PbBr_3 przy nieco innych parametrach mielenia, które dawały różne kolory tymczasowego produktu. Na kolejnej stronie pokazano zdecydowaną poprawę czystości materiału po procesie kilkudniowego starzenia. Czy ta poprawa dotyczyła tylko jednej z prób, czy też wszystkich?
5. Na rysunku 51a (strona 90) poza główną długofalową krawędzią absorpcji widoczne są pewne krótkofalowe maksima lub tylko przegięcia dla zawartości molowej DMA 20% i więcej. Czy mogą one wskazywać na współistnienie jakiś dodatkowych faz o większych przerwach energetycznych (np. kwazi-dwuwymiarowych struktur warstwowych spowodowanych wzrastającym udziałem przerośniętego kationu)? Podobne pytanie dotyczy rysunku 65b na stronie 105.
6. Na stronie 112 podana jest informacja, że pomiary stacjonarnej absorpcji stanowiły duże wyzwanie ze względu na szybko postępujący proces degradacji otrzymanych mechanoperowskitów cynowych w obecności powietrza. Ciekaw jestem, jak technicznie



ten problem został rozwiązany i czy obserwowano zmiany widm absorpcji w czasie.

Powyższe uwagi i komentarze nie umniejszają oczywiście w żadnym stopniu mojej zdecydowanie pozytywnej oceny całej pracy. Niektóre z nich wynikają bardziej z mojego zainteresowania tematem i chęci jego lepszego zrozumienia niż wykazywania jakiś mankamentów rozprawy. Będę wdzięczny, jeśli doktorantka odniesie się do nich podczas swojej obrony.

Podsumowując moją recenzję, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Teresy Opaly, zatytułowana „Synteza, charakterystyka i ocena właściwości nowych materiałów halogenkowych o strukturze perowskitu”, spełnia wszystkie ustawowe kryteria warunkujące nadanie stopnia doktora, w związku z czym rekomenduję dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Ziółek

Marcin Ziółek