



Dr hab. Dagmara Stefańska, prof. INTiBS PAN
Oddział Spektroskopii Optycznej
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu
D.Stefanska@intibs.pl

Wrocław 23.12.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Karoliny Teresy Opały

pt. "Synteza, charakterystyka i ocena właściwości nowych materiałów halogenkowych o strukturze perowskitu"

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego.

Chociaż perowskity zostały odkryte w 1839 roku, grupa ta niezmiennie wzbudza duże zainteresowanie środowiska naukowego na całym świecie. Wynika to z ich unikatowych właściwości fizykochemicznych oraz dużego potencjału aplikacyjnego. Pod koniec XX wieku po raz pierwszy otrzymano hybrydowe układy organiczno-nieorganiczne – halogenki ołowiu z metyloaminą, co zapoczątkowało intensywne badania nad tą klasą materiałów, szczególnie w kontekście ich zastosowania w perowskitowych ogniwach słonecznych. Należy jednak podkreślić, że ograniczona stabilność tych układów oraz ich szybka degradacja pod wpływem temperatury i wilgoci stanowią istotne wyzwanie badawcze, co uzasadnia ciągle poszukiwanie nowych metod poprawy ich trwałości.

Celem badań prowadzonych przez Doktorantkę było opracowanie syntezy hybrydowych organiczno-nieorganicznych perowskitów (3D, 2D oraz 1D) z wykorzystaniem metody mechanochemicznej, a także zastosowanie inżynierii kompozycyjnej w celu modyfikacji właściwości otrzymanych związków. Zastosowana strategia polegająca na wprowadzeniu ponadwymiarowych kationów do sieci krystalicznej miała na celu poprawę

stabilności matrycy oraz możliwość modyfikacji właściwości optoelektronicznych. Ze względu na duże znaczenie technologiczne perowskitów oraz ogromne zainteresowanie uważam, że podjęcie wyżej wymienionego problemu badawczego jest w pełni uzasadnione.

Rozprawa napisana jest w języku polskim, w sposób klasyczny, w formie 156 stronicowego maszynopisu, zawiera 90 rysunków oraz 12 tabel. Cytowanych jest aż 265 pozycji literaturowych, co potwierdza bardzo dobrą znajomość tematyki będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej. Dysertacja została zredagowana w sposób przejrzysty i klarowny, zawiera w kolejności: streszczenie w języku polskim i angielskim, wprowadzenie i cele pracy, wstęp teoretyczny, wyniki własne i ich dyskusję, podsumowanie, opis części eksperymentalnej oraz wykaz pozycji literaturowych. Badania będące przedmiotem niniejszej rozprawy powstały w ramach projektu MAESTRO finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego. Wyniki badań zawarte w rozprawie zostały do tej pory opublikowane w jednej publikacji, w renomowanym czasopiśmie *Chemistry of Materials* i dotyczą układu $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Kolejne dwie prace związane z wynikami opisanymi w rozprawie są w przygotowaniu. W sumie Doktorantka posiada w swoim dorobku naukowym dwa artykuły oraz udział w pięciu konferencjach międzynarodowych, gdzie prezentowała swoje wyniki w formie prezentacji plakatowej.

W rozdziale II, zatytułowanym „Przegląd literatury”, Doktorantka przedstawiła rys historyczny materiałów o strukturze perowskitu. Następnie swoją uwagę skupiła na trójwymiarowych analogach halogenkowych oraz na związkach o niższej wymiarowości (2D oraz 1D). Szczegółowo omówiła podstawy teoretyczne stosowania inżynierii kompozycyjnej oraz możliwości podstawień w pozycjach A, B oraz X w strukturze perowskitu, co stanowi wartościowe wprowadzenie do dalszej części rozprawy doktorskiej. Przywołała liczne przykłady układów, m.in. $(\text{MA/FA/Cs})\text{Pb}(\text{I/Br}_3)$, czy $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, dla których analizowano wpływ promienia jonowego kationu na wielkość komórki elementarnej. Rysunek 6 w przejrzysty sposób podsumowuje możliwości stosowania różnych kationów w pozycji A perowskitu oraz zależność pomiędzy promieniem jonowym wybranego kationu, a odpowiadającą mu wartością współczynnika tolerancji Goldschmidt’a (t) w odniesieniu do struktury APbI_3 .

Niemniej jednak, Doktorantka nie ustrzegła się drobnych błędów językowych i edytorskich. Przykładowo, wartości promieni jonowych podane na stronach 22-27 przedstawiła z użyciem trzech różnych jednostek (nm, pm oraz Å). W przyszłości zasadne

byłoby stosowanie jednej jednostki w całej rozprawie, publikacjach, czy monografiach. Ponadto występują rozbieżności w wartościach promieni jonowych wskazanych dla tych samych kationów – na stronie 22 czytamy, że promień jonowy FA^+ mieści się w zakresie od 1,9 Å do 2,2 Å, natomiast promień jonowy MA^+ wynosi 1,8 Å, podczas gdy trzy strony dalej przedstawiła precyzyjne wartości 253 pm oraz 217 pm, odpowiednio dla wymienionych kationów. Przywołany powyżej wzór Goldschmidt'a również zawiera błąd, gdyż całe wyrażenie w mianowniku zostało objęte pierwiastkiem, zamiast wyłącznie liczba 2. W tekście występują również skróty myślowe i kolokwializmy np. „Oczekuje się że małe kationy, takie jak Cs, czy Rb spowodują skurczenie sieci krystalicznej” (str. 27); „wprowadzenie przerośniętych jonów” (str. 29); str. 31 „zmieszanie halogenków w miejscu X prowadzi do dramatycznej zmiany”; „inkorporacja I⁻ jest szczególnie szkodliwa, ponieważ wpływa na zmniejszenie intensywności emisji fotoluminescencji” (str. 33). Należy unikać sformułowania „emisja fotoluminescencji”, gdyż fotoluminescencja jest procesem polegającym na emisji fotonów przez materiał po absorpcji promieniowania wzbudzającego o określonej długości fali. Nieścisłości wskazane powyżej mają jednak charakter drugorzędny i nie podważają wartości merytorycznej omawianego rozdziału; ich przywołanie ma na celu jedynie zasygnalizowanie obszarów, na które w przyszłości warto zwrócić większą uwagę. W końcowej części przeglądu literatury Mgr Opała opisała właściwości fotoluminescencyjne perowskitów oraz możliwości modulowania szerokości przerwy energetycznej poprzez modyfikację ich składu chemicznego. Szczegółowo przedstawiła również czynniki wpływające na mechanizmy degradacji perowskitowych ogniw słonecznych. Część teoretyczną zamyka zestawienie metod syntezy halogenkowych perowskitów, obejmujące podejścia oparte zarówno na drodze chemii mokrej, suchej oraz gazowej, ze szczególnym uwzględnieniem metody mechanochemicznej, wybranej przez Doktorantkę jako podstawowej metody otrzymywania materiałów stanowiących przedmiot niniejszej dysertacji.

Zakres prowadzonych badań był obszerny i dobrze zaplanowany. Wyniki badań własnych przedstawiono w rozdziale III, obejmującym około 60 stron, w którym Doktorantka omówiła nie tylko metody syntezy, ale również właściwości strukturalne i fizykochemiczne badanych halogenków. W rozdziale III.1 opisała metodę syntezy związku FAPbI_3 z wykorzystaniem mechanochemii (szczegółowe informacje dotycząc syntezy zawarto w rozdziale V), a następnie etapowe wprowadzanie nadwymiarowego kationu dimetyloamoniowego (DMA) do sieci krystalicznej. Ponadto przeprowadziła analizę zmian właściwości fizykochemicznych, w tym występowanie przemian fazowych (PF)

indukowanych temperaturą i/lub ciśnieniem. Mgr Opała wykazała, że inkorporacja kationu DMA^+ do sieci krystalicznej FAPbI_3 do poziomu 30% umożliwia zachowanie regularnej struktury α -perowskitu, natomiast próbki o wyższej zawartości DMA charakteryzują się strukturą o niższej wymiarowości (1D). Wraz ze wzrostem udziału kationu DMA^+ obserwowano ekspansję komórki elementarnej, przesunięcie krawędzi absorpcji oraz zwiększenie szerokości przerwy energetycznej. Doktorantka przeprowadziła również szczegółową analizę wpływu zawartości DMA w strukturze FAPbI_3 na temperaturę przemian fazowych oraz na możliwość tworzenia się nowych politypów. W toku badań wykazała, że PF obserwowana jest tylko dla struktur z zawartością DMA w zakresie $0 \leq x \leq 0,5$. Na szczególne pokreślenie zasługuje opracowanie mapy przemian fazowych zaprezentowanej na Rys. 49, której przygotowanie wymagało znaczącego nakładu systematycznej pracy oraz dużego zaangażowania. Schemat ten w sposób kompleksowy ilustruje rodzaj zachodzących przemian fazowych oraz odpowiadające im temperatury w zależności od stechiometrii układu $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Zakres badań został ponadto rozszerzony o analog DMAPbI_3 , otrzymany metodą odwrotnej krystalizacji temperaturowej wspomaganej anty-rozpuszczalnikami, co doprowadziło do otrzymania związku w postaci nanorurek. Badania strukturalne w funkcji ciśnienia uwiaryściły występowanie jednej przemiany fazowej przy ciśnieniu 0,67 GPa.

Interesujące wyniki zawiera rozdział III.2, w którym Doktorantka opisała otrzymanie DMAPbBr_3 metodą mechanochemicznej aktywacji z procesem starzenia. Stanowi to pierwszy przykład zastosowania koncepcji tzw. „*slow chemistry*” do wytworzenia materiałów perowskitowych. Dalsze badania układu $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ pokazały, że inkorporacja kationu DMA^+ do struktury FAPbBr_3 jest możliwa tylko dla zawartości $\leq 30\%$, przy zachowaniu jednofazowej struktury α -perowskitu krystalizującego w grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$. Mgr Opała stwierdziła również, że szerokość przerwy energetycznej zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości ponadwymiarowego kationu w strukturze krystalicznej FAPbBr_3 . Natomiast, próbka o składzie $\text{DMA}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbBr}_3$ nie wykazuje PF indukowanych temperaturą przy zastosowaniu procedury wolnego ogrzewania.

Preparatyka analogu FASnI_3 , a także sprawdzenie granicy mieszalności kationów FA-DMA zostały opisane przez Doktorantkę w rozdziale III.3. Ze względu na wysoką toksyczność perowskitów halogenkowo-ołowiowych nieustannie poszukuje się mniej szkodliwych odpowiedników, opartych na związkach Sn(II) . Doktorantka skutecznie zoptymalizowała proces otrzymywania układów FADMASnI_3 oraz wykazała, że możliwe jest wprowadzenie kationu DMA^+ do poziomu 35% przy zachowaniu pożądanej struktury

krystalicznej. Jest to istotny wynik, gdyż wcześniejsze doniesienia literaturowe raportowały możliwość podstawienia jonów FA^+ jedynie do 20%. Przeprowadzone badania stabilności jonów Sn(II) wykazały, że proces degradacji materiału rozpoczyna się już po około 570 minutach ekspozycji na działanie powietrza. Niewielkie wartości przerwy energetycznej, mieszczące się w zakresie 1,46 eV-1,55 eV czynią tego typu układy bardzo atrakcyjnymi do zastosowania w fotowoltaice. Warto jednak zaznaczyć, że w przyszłości zasadne byłoby podjęcie badań zmierzających do ograniczenia szybkiego utleniania Sn(II) do Sn(IV) poprzez opracowanie skutecznych metod zabezpieczenia otrzymanych materiałów proszkowych, w celu zwiększenia ich stabilności.

Ostatnia część wyników, przedstawiona w rozdziale III.4, dotyczy mechanochemicznego otrzymywania warstwowych perowskitów dwuwymiarowych (2D) typu Ruddlesden-Popper o ogólnym wzorze $\text{A}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, z wykorzystaniem trzech kationów organicznych o zróżnicowanej długości łańcucha tj.: n-butyloamoniowy (BA), heksyloamoniowy (HA) oraz oktyloamoniowy (OA). Mgr Opała przeprowadziła również analizę ich właściwości optoelektrycznych w zależności od ilości warstw nieorganicznych. Z przedstawionych badań wynika, że z powodzeniem otrzymała ona dwa analogi: BA_2PbI_4 oraz $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$. Natomiast próby syntezy związków HA_2PbI_4 oraz OA_2PbI_4 nie doprowadziły do powstania pożądanego struktury krystalicznej, a prezentowane dyfraktogramy wskazywały na obecność wielu faz. W związku z powyższym uważam, że wykonywanie pomiarów absorpcji i obliczenia szerokości przerwy energetycznej było w tych przypadkach nieuzasadnione. Próbkę te powinny być wykluczone z dalszej analizy.

Dyskusję wyników zamyka kompleksowe podsumowanie przeprowadzonych badań, w którym Doktorantka wykazała, że wszystkie postawione cele badawcze zostały zrealizowane. Pomimo bardzo pozytywnej ogólnej oceny rozprawy, należy wskazać na istnienie kilku niejasności, które — jak można przypuszczać — Mgr Opała zechce wyjaśnić w trakcie publicznej obrony pracy doktorskiej.

- Brakuje informacji, w jaki sposób weryfikowany był rzeczywisty skład chemiczny otrzymanych halogenków $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$, $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$, $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{SnI}_3$.
- Diagramy XRD prezentowane na Rys. 34 a) pokazują, że czystość fazową DMAPbI_3 otrzymuje się po 15, 20, 30 i 40 minutach mielenia. Ciekawi mnie, dlaczego proces trwający 30 minut został wybrany jako optymalny.

- Prezentowane w rozprawie wykresy Tauc'a zostały sporządzone w sposób mało precyzyjny. Punkt przecięcia stycznej poprowadzonej wzdłuż krawędzi absorpcji powinien wyznaczać wartość przerwy energetycznej poprzez przecięcie z osią energii przy założeniu zerowej wartości na osi y.
- Doktorantka kilkakrotnie przedstawia hipotezę, że halogenkowe perowskity otrzymane metodą mechanochemiczną prowadzą do lepszej wydajności ogniw słonecznych, w porównaniu do tych otrzymanych w sposób konwencjonalny. Niestety brak jest konkretnych przykładów liczbowych z literatury jak również badań eksperymentalnych prowadzonych w tym kierunku.
- Dodatkowo można znaleźć wnioski, że inżynieria kompozycyjna prowadzi do otrzymania hybrydowych perowskitów o zmiennych właściwościach optycznych. Tutaj również brakuje wyników eksperymentalnych potwierdzających tą hipotezę. Wydaje mi się, że jedynie na podstawie badań absorpcyjnych i oszacowania szerokości przerwy energetycznej nie można wyciągać tak daleko idących wniosków. Aby to zweryfikować należałoby przeprowadzić badania eksperymentalne i wykonać widma fotoluminescencji w funkcji temperatury oraz zbadać kinetykę luminescencji.

Docenić należy fakt, że zakres badań prowadzonych w ramach rozprawy był bardzo obszerny. Opracowanie metod syntezy tak licznych układów stanowiło z pewnością zadanie trudne i pracochłonne, dlatego moje dwie ostatnie uwagi nie powinny być traktowane jako krytyka, lecz jako wskazówki do dalszego rozwoju badań. Mam nadzieję, że w trakcie obrony Doktorantka odniesie się do swoich przyszłych planów badawczych.

Podsumowując, uważam temat rozprawy za bardzo interesujący i wpisujący się w aktualne kierunki badań prowadzonych na całym świecie. Zastosowanie bezrozpuszczalnikowej, mechanochemicznej metody syntezy należy uznać za nowatorskie. Wyniki badań zostały opublikowane w bardzo prestiżowym czasopiśmie i można oczekiwać, że zostaną one szybko zauważone przez społeczność naukową zajmującą się tematyką hybrydowych perowskitów halogenkowych. Rozprawa doktorska napisana jest w sposób poprawny i spójny edytorsko. Szeroki zakres badań pokazuje dużą wiedzę na temat preparatyki oraz właściwości strukturalnych badanych układów, potwierdzając, iż Doktorantka posiada umiejętności do prowadzenia badań naukowych.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska spełnia warunki 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) i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Teresy Opały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dagmara Stefańska

