

17.06.2026



INSTITUTE OF LOW TEMPERATURE AND STRUCTURE RESEARCH
POLISH ACADEMY OF SCIENCES



Wrocław Doctoral School
of Institutes of Polish
Academy of Sciences

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Physicochemical properties and phase transition
mechanisms of lead halides comprising imidazolium cations
in the structure: novel perovskites with tunable
optoelectronic properties**

**Właściwości fizykochemiczne i mechanizmy przemian
fazowych halogenków ołowiu zawierających w strukturze
kationy imidazoliowe: nowe perowskity o przestrajalnych
właściwościach optoelektronicznych**

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach
naukowych

mgr inż. Szymon Smółka

Rozprawa wykonana pod kierunkiem:
Dr. hab. Macieja Ptaka, prof. INTiBS PAN

1.1. Streszczenie w języku polskim

Niniejsza rozprawa dotyczy hybrydowych halogenków ołowiu zawierających w strukturze kation imidazoliowy (IM^+) oraz relacji struktura-dynamika-właściwości w tej rodzinie materiałów. Motywacją pracy było wykazanie, że nawet niewielki kation organiczny o sztywnym, aromatycznym szkielecie może w sposób powtarzalny regulować wymiarowość podsięci nieorganicznej, mechanizm przemian fazowych oraz odpowiedź optyczną i dielektryczną. Szczególną rolę przypisano spektroskopii oscylacyjnej, która pozwala jednocześnie śledzić deformacje szkieletu Pb-X oraz porządkowanie i dynamikę IM^+ , w tym reorganizację sieci oddziaływań $\text{N-H}\cdots\text{X}$ towarzyszącą przemianom fazowym.

W części przeglądowej omówiono podstawy krystalochemii struktur typu ABX_3 i ich odmian niskowymiarowych (3D, 2D, 1D, 0D), rolę podstawień anionowych i kationowych oraz wpływ tych modyfikacji na właściwości funkcjonalne. Przedstawiono także polimorfizm i mechanizmy przemian fazowych w perowskitach hybrydowych, z uwzględnieniem komponentu porządek-nieporządek części organicznej oraz komponentu deformacyjnego sieci nieorganicznej, a także koncepcję przestrajalności temperaturą i ciśnieniem. Ważnym elementem rozdziału jest uzasadnienie, dlaczego techniki spektroskopii IR i Ramana są wyjątkowo czułe na subtelne zmiany symetrii, liczbę fragmentów nierównoważnych oraz geometrię wiązań wodorowych. Przegląd literaturowy zamknięto syntetycznym zestawieniem stanu wiedzy o związkach, w których imidazol występuje jako składnik struktury krystalicznej.

Część eksperymentalna obejmuje syntezę i opis krystalizacji materiałów, dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię Ramana i IR w funkcji temperatury, pomiary dielektryczne oraz charakterystykę optyczną. Badania temperaturowo zależne prowadzono w sposób skorelowany, łącząc DSC i pomiary dielektryczne z rejestracją widm oscylacyjnych. Pozwoliło to powiązać anomalie termiczne i dielektryczne z ewolucją sygnatur drgań, takich jak skokowe przesunięcia, rozszczepienia oraz zmiany szerokości pasm, które odzwierciedlają jednocześnie porządkowanie orientacyjne IM^+ i reorganizację oddziaływań $\text{N-H}\cdots\text{X}$, a także zmiany geometrii podsięci nieorganicznej. W badaniach wysokociśnieniowych wykorzystano komorę diamentową oraz połączono wysokociśnieniową dyfrakcję monokryształów z wysokociśnieniowymi badaniami widm Ramana, co umożliwiło jednoznaczne wyznaczanie progów przemian i korelowanie ich z przebudową struktury.

Wyniki przedstawiono w formie cyklu czterech publikacji. W publikacji [P1] zestawiono trzy imidazoliowe bromki ołowiu o różnej topologii podsięci PbBr_6 , obejmujące jeden układ pseudotrójwymiarowy oraz dwa układy łańcuchowe. Wykazano, że sposób łączenia oktaedrow PbBr_6 determinuje charakter odpowiedzi dielektrycznej, przebieg przemian fazowych oraz właściwości optyczne, w tym szerokopasmową fotoluminescencję (PL, ang. *photoluminescence*).

Publikacja [P2] była poświęcona mechanizmom przemian fazowych w dwóch bromkach o odmiennej architekturze, analizowanych na podstawie temperaturowo zależnych widm IR i Ramana. Zidentyfikowano sygnatury przejść w postaci zmian modów w zakresie niskich liczb falowych oraz reorganizacji pasm związanych z IM^+ i grupami N-H , co pozwoliło opisać sprzężenie dynamiki kationu z deformacjami podsięci nieorganicznej.

W publikacji [P3] zastosowano ciśnienie hydrostatyczne jako niezależny bodziec do wymuszania przemian strukturalnych. Połączenie wysokociśnieniowej dyfrakcji monokryształów ze spektroskopią Ramana umożliwiło rozdzielenie etapów związanych z porządkowaniem IM^+ od etapów wynikających głównie z kompresji szkieletu Pb–Br, a także ocenę odwracalności zmian.

Publikacja [P4] rozszerzyła badania na chlorki i wykazała wpływ zmiany halogenku na dynamikę IM^+ oraz scenariusz przemian. Otrzymano i scharakteryzowano IM_3PbCl_5 o architekturze łańcuchowej oraz porowaty $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ o sieci trójwymiarowej z wielościanów $PbCl_8$. Dla IM_3PbCl_5 wyznaczono sekwencję wieloetapowych przemian temperaturowych i powiązano ją z porządkowaniem IM^+ oraz przebudową oddziaływań $N-H \cdots Cl$, spójną w danych dyfrakcyjnych, widmach wibracyjnych i odpowiedzi dielektrycznej.

Całość pracy prowadzi do wniosku, że mechanizmy przemian fazowych i właściwości funkcjonalne imidazoliowych halogenków ołowiu można konsekwentnie interpretować poprzez sprzężenie deformacji i łączności podsieci Pb–ligand halogenkowy z porządkowaniem i dynamiką IM^+ , kontrolowanymi przez geometrię przestrzeni krystalicznej i sieć oddziaływań wodorowych. W tym ujęciu spektroskopia oscylacyjna stanowi narzędzie kluczowe, ponieważ umożliwia równoległe śledzenie obu komponentów i ich wzajemnego sprzężenia w funkcji temperatury i ciśnienia.