



Prof. dr hab. Irena Jankowska-Sumara

Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Uniwersytet Pedagogiczny im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie

ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków

Kraków dn. 3 sierpnia 2023

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr Jana Alberta Zienkiewicza

pt. Wpływ alkilowych pochodnych hydrazyny na właściwości fizykochemiczne i mechanizmy przemian fazowych w wybranych hybrydowych kryształach organiczno-nieorganicznych perowskitów oraz perowskitoidów

Podstawa opracowania recenzji:

Pismo prof. dr hab. Dariusza Kaczorowskiego –

Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

z dn. 21 czerwca 2023 w sprawie wykonania recenzji rozprawy

1. Ogólna charakterystyka pracy

Pan mgr Jan Zienkiewicz wykonał pracę doktorską pod opieką dr hab. Macieja Ptaka. Pracę wykonano w Oddziale Spektroskopii optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Ośrodek naukowy w którym została wykonana praca doktorska jest cenionym i renomowanym ośrodkiem naukowym w Polsce, w którym wykonywane są badania fizykochemiczne struktury ciała stałego oraz jej wpływu na własności fizyczne, chemiczne i spektroskopowe. Praca została zrealizowana w ramach międzynarodowej interdyscyplinarnej Szkoły Doktorskiej Instytutów Akademii Nauk (WSD IPAN).

Rozprawa została przygotowana w formie przewodnika po publikacjach co jest zgodne z Ustawą „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” art. 187 pkt 3 z dnia 20 lipca 2018 r. Cykl publikacji poświęcony jest otrzymaniu, charakterystyce oraz określeniu wpływu metylowania kationu hydrazyniowego na właściwości fizykochemiczne i mechanizmy przemian fazowych w wybranych hybrydowych perowskitach organiczno-nieorganicznych. Łączna wartość współczynnika IF wybranych publikacji wynosi 25.22 (liczba punktów MEiN 700). Prace te ukazały się w latach 2021-2023. We wszystkich 5 publikacjach mgr J. Zienkiewicz jest pierwszym współautorem. Artykuły te ukazały się w następujących czasopiśmie: *Journal of Materials Chemistry* (IF 7.059), *Materials* (IF 3.623), *Journal of Physical Chemistry C* (IF 4.177), *Molecules* (IF 4.927), *Inorganic Chemistry* (IF 5.436). Przedstawione w dysertacji publikacje dotyczą następujących zagadnień:

1. Synteza nowych materiałów z rodzaju tzw. hybrydowych organiczno-nieorganicznych perowskitów z grupy mrówczanów metali oraz halogenków ołowiu a w szczególności trzech typów materiałów: $[\text{DMHy}]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$, $[\text{MHy}]\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} i Cd^{2+}) oraz $[\text{Me}_3\text{Hy}]\text{PbI}_3$ metodą strącaniową, dyfuzyjną, powolnego odparowania oraz przeciwropuszczalnikową, w tym

- opracowanie warunków syntezy dla poszczególnych metod, określenie stabilności otrzymanych związków,
2. badania strukturalne, w celu określenia struktury poszczególnych faz,
 3. badania termodynamiczne mające na celu określenie temperatur i rodzaju (I bądź II rodzaj) poszczególnych przemian fazowych,
 4. badania dielektryczne w tym spektroskopia dielektryczna w celu określenia temperatur przemian fazowych, istnienia ewentualnych mechanizmów relaksacji dielektrycznej, zaklasyfikowania materiału pod kątem aplikacyjnym jako przełącznika dielektrycznego,
 5. wykonanie pomiarów widm Ramana oraz widm IR w funkcji temperatury (w jednym przypadku także ciśnienia) w celu dokładnego zrozumienia mechanizmów przemian fazowych,
 6. wykonanie pomiarów optycznych, wyznaczenie przerwy energetycznej,
 7. wykonanie pomiarów magnetyzacji w celu określenia potencjalnych właściwości ferromagnetycznych (antyferromagnetycznych).

Motywacją do podjęcia w/w badań, jak sam Doktorant zaznacza, było zrozumienie właściwości związków z grupy hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych, które w ostatnich latach stają się coraz bardziej popularne jako obiecujące materiały do zastosowań w optoelektronice ze szczególnym uwzględnieniem technologii fotowoltaicznych. Przedstawiona do recenzji doktorska ma charakter badań podstawowych.

Przedłożona do oceny praca stanowi spójny co do tematyki i jednolity cykl publikacji naukowych, a Doktorant jest wiodącym w nich autorem. Praca ta wnosi istotny wkład w charakterystykę strukturalną syntezowanych materiałów oraz zrozumienie mechanizmów przemian fazowych w nich występujących. Pomiarów właściwości optycznych, dielektrycznych i magnetycznych można potraktować jako potencjalny wkład do badań o charakterze aplikacyjnym uzyskanych materiałów.

2. Ocena formalna i merytoryczna pracy.

Przedłożona do oceny praca stanowi zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Wszystkie prace zostały już zrecenzowane przez wydawnictwa naukowe poszczególnych czasopism. Czasopisma w których się one ukazały są wysoko punktowane, a więc rola recenzenta sprowadza się do wyrażenia opinii czy:

1. rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w określonej dyscyplinie,
2. rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej,
3. rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego?

Dla celów pracy doktorskiej, Doktorant zsyntezował i scharakteryzował siedem nowych, nieopisanych w literaturze związków hybrydowych o strukturze perowskitu. Dla syntezowanych związków Doktorant wykonał imponującą ilość pomiarów samodzielnie i/lub we współpracy z naukowcami z rodzimego ośrodka jak i innych ośrodków naukowych w tym: z Uniwersytetem Mikołaja Kopernika w Toruniu (pomiarów dyfraktometrii Rentgenowskiej), Politechniką Wrocławską (pomiarów skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC oraz pomiarów spektroskopii dielektrycznej), a także z Uniwersytetem Ekonomicznym we Wrocławiu (teoretyczne obliczenia widm Ramana oraz IR, obliczenia wkładów PED - *potential Energy distribution* i wizualizacja drgań). Z lektury przewodnika nie wynika jednoznacznie czy badania wykonane w ramach współpracy z innymi ośrodkami naukowymi Doktorant wykonał

samodzielnie czy też były one wykonane przez współautora (współautorkę) publikacji a interpretowane i analizowane przez Doktoranta. Wprawdzie w przewodniku przy każdej publikacji jest określony udział doktoranta w jej powstanie to trudno jednak jest się domyślić dokładnie kto wykonał poszczególne eksperymenty. Ten punkt wymaga uściślenia w trakcie obrony pracy doktorskiej.

Z lektury przewodnika wynika natomiast jednoznacznie, że Doktorant samodzielnie wykonał syntezy materiałów do badań, pomiary spektroskopii Ramanowskiej i w podczerwieni, określił reguły wyboru dla uzyskanych widm w oparciu o teorię grup, wykonał obliczenia teoretyczne, wykonał dopasowania teoretyczne zarówno widm Ramana jak i widm IR. Jak sam Doktorant zaznaczył metody spektroskopii oscylacyjnej były głównymi technikami badawczymi wykorzystywanymi do realizacji badań na potrzeby niniejszej pracy doktorskiej i w tym kierunku się specjalizował. Analizując więc tą część pracy doktoranta zauważam, że wykonana została ogromna praca doświadczalna - pomiary widm - jak i teoretyczna - modelowanie teoretyczne na podstawie obliczeń DFT. Doktorant wykonał wszystkie analizy i dopasowania widm, przedstawił wyniki w postaci wykresów zależności parametrów w funkcji temperatury (w jednym przypadku również ciśnienia). To czego mi osobiście brakuje w tej części pracy to głębszego spojrzenia na problem analizy danych. Określenie modelu z jakiego doktorant korzystał w trakcie opracowywania widm Ramana i widm IR. Wprawdzie w publikacjach jest dość zdawkowo wspomnienie iż do dopasowania widm wykorzystany został profil linii Lorentza, nigdzie w żadnej publikacji ani też w przewodniku Doktorant nie zamieścił przykładowego dopasowania widma. Linia Lorentza jest jednym z najczęstszych wyborów przy Ramanowskiej analizie spektroskopowej, ale nie zawsze wyborem doskonałym. Skoro Doktorant (jak sam zaznacza) specjalizował się w spektroskopii wibracyjnej można byłoby oczekiwać bardziej dopracowanej analizy widmowej z pokazaniem przykładowego dopasowania, a także z uwzględnieniem innych modeli dopasowania. Profil linii Lorentza jest dobrym wyborem przy analizie wysokoczęstotliwościowych pasm dalekich od pasma Rayleigha na których kształt (symetryczność) nie wpływa zbyt wiele ani szerokie ramię linii Rayleigha ani problem tłumienia temperaturowego. Przy temperaturowej analizie pasm niskoczęstotliwościowych duży wpływ na kształt linii ma jej tłumienie. Z tego powodu lepiej jest korzystać z modelu oscylatora harmonicznego tłumionego. Model ten lepiej oddaje kształt linii widmowej, który w zakresie niskich częstości (w zakresie tzw. drgań sieciowych) i w przypadku dużego tłumienia (np. z powodu podwyższonej temperatury) staje się niesymetryczny. Korzystając z tego modelu można pokusić się o oszacowanie wkładu pochodzącego od optycznych drgań sieciowych do przenikalności elektrycznej w szczególności w okolicy temperatur przemian fazowych. Ponadto w całej pracy nie ma wzmianki czy widma były korygowane o współczynnik Bosego-Einsteina. Korekcja taka jest niezbędna w przypadku analizy widm w funkcji temperatury. Opisana tutaj kwestia nie jest zarzutem i nie umniejsza wartości przedstawionych wyników lecz polem do dyskusji w trakcie obrony pracy.

W kolejnym punkcie chciałabym się odnieść do pomiarów dyspersji dielektrycznej. Badanie dyspersji dielektrycznej jest ważnym elementem w sytuacji poszukiwania ewentualnych relaksacji dielektrycznych definiujących mechanizm przemiany fazowej typu porządek-nieporządek. Badania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej w połączeniu z badaniami spektroskopii Ramana i IR dają pełny obraz mechanizmów odpowiedzialnych za przemiany fazowe w materiałach polarnych (w tym ferroelektrykach). Doktorant wykonał szereg pomiarów dyspersyjnych w zakresie częstości 1 Hz – 1 MHz. Istnienie dyspersji dielektrycznej i związanej z nią relaksacji dipolowej jest istotną informacją o istnieniu dipoli elektrycznych i mechanizmów polaryzacji w badanym dielektryku. Taka informacja jest niezwykle użyteczna nie tylko do określenia mechanizmów przemian fazowych, ale również daje informację o przydatności badanego materiału jako tzw. przełącznika dielektrycznego, co było jednym z celów badań dielektrycznych wykonanych przez Doktoranta. Zakres częstości

zastosowany do badań dielektrycznych przez doktoranta informuje w zasadzie o dwóch potencjalnych mechanizmach relaksacyjnych: ładunku przestrzennego (zakres poniżej 1 kHz) i właściwej relaksacji związanej polaryzacją orientacyjną dipoli elektrycznych bądź całych domen. W celu prawidłowego wykonania pomiarów elektrycznych bardzo ważnym elementem jest przygotowanie próbki. Próbka do badań elektrycznych na którą należy nałożyć elektrody powinna stanowić jak najbardziej zwarty układ. Warunek ten spełniają próbki pojedynczych kryształów oraz dobrze sprasowane i spieczone próbki ceramiczne. W przypadku próbek, które zostały jedynie sprasowane w tzw. tabletki, w pomiarach elektrycznych ujawniają się efekty wysokiego przewodnictwa elektrycznego po granicach ziaren. Efekt ten jest widoczny w pomiarach doktoranta zawartych w publikacjach *J. Phys. Chem. C*. 2022, 126(37) 15809-15818, *Inorg. Chem.* 2022, 61 (51) 20886-20895 gdzie silny wpływ przewodnictwa elektrycznego po granicach ziaren prawie uniemożliwia obserwację anomalii związanych z przemianą fazową. W takich sytuacjach lepiej jest analizować zespolony moduł elektryczny M . Należy jednak pamiętać, że rozważamy w tym przypadku dyspersję przewodnictwa elektrycznego, a nie dyspersję dipolową. Stąd pomiary dielektryczne na sprasowanych pastylkach należy traktować raczej w sposób jakościowy nie ilościowy.

W dalszej części opisu własności dielektrycznych nie wiadomo z jakiego modelu do wyznaczenia czasów relaksacji korzystał Doktorant. W publikacji *J. Mat. Chem. C* 2021, 9 (21), 6841-6851, jest lakonicznie stwierdzone, że tym modelem był model Havriliak'a-Negami, ale bez uzasadnienia. Model Havriliak'a-Negami jest bardzo uogólnionym modelem dyspersji dielektrycznej wywodzącym się z modelu Debye'a. Przy dopasowaniu danych funkcją Havriliak'a-Negami otrzymujemy czasy relaksacji - które jak mierniam zostały następnie wykorzystane do obliczenia energii aktywacji - ale również wartości ϵ_s , ϵ_∞ mówiące o wkładzie danej relaksacji to wartości przenikalności elektrycznej, oraz parametry rozmycia czasów relaksacji α i β . Tych ostatnich parametrów Doktorant nie zamieszcza w swoich wynikach. Przykładowe wyniki dopasowania wraz z uzasadnieniem wyboru modelu mogłyby się znaleźć w przewodniku.

3. Dane o dorobku naukowym Doktoranta

Kandydat do stopnia naukowego doktora jest:

1. współautorem 9 publikacji naukowych z listy JCR które były cytowane 35 razy (wg bazy Scopus) a jego indeks H wynosi 3,
2. na konferencjach naukowych Doktorant przedstawił:
 - a. 2 referaty na konferencjach ogólnopolskich,
 - b. 1 referat na konferencji o zasięgu międzynarodowym,
 - c. 2 postery na konferencjach międzynarodowych,
3. Doktorant był kierownikiem dwuletniego grantu Preludium,
4. w ramach upowszechniania nauki wygłosił dwie serie wykładów popularno-naukowych na zaproszenie kół naukowych (Koło Naukowe Chemików, UMK w Toruniu, Koło Naukowe Chemików Jeż, UW we Wrocławiu, Koło Naukowe Chemików, UG w Gdańsku), a także uczestniczył w organizacji i prowadzeniu festiwali i pikników naukowych (w liczbie 5).

Niewątpliwym osiągnięciem Doktoranta jest zajęcie I miejsca za najlepszą prezentację doktoranta - wygłoszenie referatu na konferencji doktorantów.

Wylania się tutaj obraz dojrzałego i zaangażowanego młodego naukowca wykazującego umiejętność nie tylko prowadzenia badań naukowych lecz też ich prezentowania i przekazywania odbiorcom.

Podsumowując i odnosząc się do punktu 2.2, stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska a także cały dorobek Doktoranta wskazuje na umiejętność samodzielnego

przewodzenia pracy naukowej od zaplanowania badań, poprzez ich wykonanie, analizę, opublikowanie jak i umiejętne zaprezentowanie szerokiej publiczności.

4. Uwagi ogólne i szczegółowe

Warsztat naukowo-badawczy oraz poziom naukowy wyników został już oceniony przy okazji publikowania prac w czasopismach naukowych. Zbiorowi publikacji towarzyszy 38 stronicowy przewodnik, który został napisany starannie i przejrzysto z podziałem na 4 rozdziały. W rozdziale 1 wprowadzenie, zawarte jest streszczenie zarówno w języku polskim jak i angielskim, motywacje i cele pracy, ogólny i szczegółowy opis związków będących materiałem badawczym czyli związki hybrydowe o strukturze typu perowskitu, opis zastosowań materiałów hybrydowych typu perowskitu oraz zastosowanie spektroskopii IR oraz Ramana w badaniach przemian fazowych. Rozdział 2 poświęcony jest bardziej szczegółowemu opisowi materiałów w tym metody syntezy oraz metodom pomiarowym. Rozdział 3 to opis najważniejszych wyników oraz rozdział 4 wnioski zawierające najważniejsze osiągnięcia.

Pozwolę sobie w tym miejscu na kilka uwag krytycznych, które jednocześnie stanowią moje zapytania na obronę:

1. metody pomiarowe w rozdziale 2 zostały opisane bardzo oszczędnie. Dotyczy to w szczególności pomiarów dielektrycznych, magnetycznych i optycznych. Z jakich modeli do analizy wyników pomiarowych doktorant korzystał? Pewne wiadomości można znaleźć w publikacjach lecz nie są one pełne. Przewodnik do pracy doktorskiej powinien zawierać takie opisy, rozszerzać to czego nie umieszczono w publikacjach, wyjaśniać dlaczego taki, a nie inny model jest najlepszy w przypadku opracowywania uzyskanych danych pomiarowych, pokazywać wykresy, wyniki dzięki którym uzyskano szczególne wyniki zamieszczone w publikacjach. To bardzo ułatwiłoby pracę recenzenta. Szczegóły opisane są w tej recenzji powyżej w paragrafie 2,
2. we wszystkich opisach przy metodach pomiarowych brakuje informacji jak przygotowano próbki do badań, jakie były ich wymiary, jak przygotowano pastylki do pomiarów dielektrycznych, jak nakładano elektrody. Niektóre z tych informacji można znaleźć podczas lektury dołączonych publikacji lecz nie wszystkie i w bardzo oszczędnej formie,
3. drobna uwaga do pracy opublikowanej w czasopiśmie *Materials* 2021, 14, 3984. Na stronie 11 prawdopodobnie brakuje rysunku ukazującego ewolucję temperaturową szerokości połówkowej poszczególnych widm (FWHM), zgodnie ze zdaniem z poprzedniej strony „Furthermore a large increase in **bandwidth** is observed (see Figure 6)”,
4. co do uwag edytorskich mam jedną: Doktorant nie zauważył że program - edytor tekstu - w wielu miejscach pozamieniał duże litery „A” na małe „a” tam gdzie litery te oznaczają jony.

Przedstawione uwagi krytyczne nie umniejszają wartości naukowej przedstawionej do oceny pracy mają na celu uszczegółowienie warsztatu badawczego doktoranta co utwierdziłoby recenzenta w przekonaniu o samodzielności eksperymentalnej i obliczeniowej Doktoranta. Przedstawione w pracy doktorskiej wyniki z pewnością przyczynią się do dalszego rozwoju badań nad hybrydowymi materiałami o strukturze perowskitu, a w szczególności z powodu ich potencjalnego wykorzystania w szeroko rozumianej optoelektronice. W dzisiejszych czasach poszukiwania nowych materiałów dla nowych, wydajnych i ekologicznych źródeł energii mają tzw. najwyższy priorytet. Aby móc efektywnie modelować i otrzymywać takie materiały, koniecznym jest zrozumienie ich właściwości chemicznych i fizycznych w tym mechanizmów

przemian fazowych. Stwierdzam, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jakim było określenie właściwości fizykochemicznych oraz mechanizmów przemian fazowych w wybranych hybrydowych kryształach organiczno-nieorganicznych perowskitów oraz perowskitoidów.

5. Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę zakres badań, przyjętą metodologię oraz sposób opracowania wyników w przedstawionej do recenzji pracy pt. „Wpływ alkilowych pochodnych hydrazyny na właściwości fizykochemiczne i mechanizmy przemian fazowych w wybranych hybrydowych kryształach organiczno-nieorganicznych perowskitów oraz perowskitoidów” autorstwa mgra Jana Alberta Zienkiewicza stwierdzam, że Doktorant wykazał się umiejętnościami samodzielnego planowania i wykonywania badań. Korzystał przy tym z nowoczesnych technik badawczych i zaawansowanych systemów obliczeniowych. Badania te dały podstawę do lepszego zrozumienia właściwości nowych materiałów z grupy organiczno-nieorganicznych perowskitów jako potencjalnych materiałów do zastosowań w optoelektronice. Z pewnością przyczynią się one do dalszego rozwoju badań nad wymienionymi materiałami tak obiecującymi w sferze aplikacyjnej. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora zgodnie Ustawą „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” art. 187 pkt 3 z dnia 20 lipca 2018 r. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie mgra Jana Alberta Zienkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto biorąc pod uwagę obszerny dorobek kandydata oraz wysoką jakość naukową przedłożonej do oceny rozprawy wnioskuję o wyróżnienie pracy.

I. Jankowska-Sumara