

Rzeszów 2023-08-23

Dr hab. Robert Pązik Prof. UR

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Jana Alberta Zienkiewicza:

Wpływ alkilowych pochodnych hydrazyny na właściwości fizykochemiczne i mechanizm przemian fazowych w wybranych hybrydowych kryształach organiczno-nieorganicznych perowskitów i perowskitoidów

Przedstawiona do recenzji praca to zbiór spójnych tematycznie artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowym o zasięgu międzynarodowym. Promotorem pracy jest Pan dr hab. Maciej Ptak, a większość wyników uzyskano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz we współpracy z innymi renomowanymi jednostkami krajowymi i międzynarodowymi.

Cykl zbioru publikacji poprzedzony jest autoreferatem, którego rolą jest wprowadzenie czytelnika w podstawowe zagadnienia związane z realizowaną tematyką badawczą, a przede wszystkim przekonanie go co do celowości podjętego wysiłku. Część ta została jasno i logicznie podzielona na wprowadzenie, gdzie autor przedstawia swoją motywację, formułuje cele pracy, opisuje najistotniejsze dla dysertacji zagadnienia teoretyczne oraz wskazuje na wykorzystywane przez niego metody badawcze i techniki preparatyki materiałów. Autoreferat kończy opis najważniejszych wyników wraz z wyszczególnieniem wniosków.

Co do wyboru tematyki badawczej nie budzi ona moich zastrzeżeń i uważam, że skupienie uwagi Pana Zienkiewicza na grupie związków należących do szerokiej rodziny perowskitów i perowskitoidów jest trafna ze względu na ich spektrum interesujących właściwości



fizykochemicznych i możliwości ich zastosowań w praktyce. Obszar ten cieszy się dużym zainteresowaniem nie tylko ze względu na postępującą rewolucję w doskonaleniu wydajności pracy ogniw fotowoltaicznych, ale rozciąga się na inne dziedziny i stanowi jeden z wielu pożądanych obszarów w nauce.

Całość przesłanej do recenzji pracy zamyka się na 207 stronach i zawiera pięć prac (D1-D5), które stanowią główną oś doktoratu. Należy wspomnieć, że we wszystkich przedstawionych artykułach mgr Ziemkiewicz jest pierwszym autorem, a w czterech z nich pełnił rolę autora korespondującego. Do każdej pracy dołączony jest szczegółowy opis wkładu intelektualnego doktoranta, toteż ocena jego roli jest jednoznaczna i pozytywna. Na pochwałę zasługują w szczególności pozycje opublikowane w renomowanych czasopismach takich jak Journal of Materials Chemistry C (RSC), The Journal of Physical Chemistry C (ACS) czy też Inorganic Chemistry (ACS) cieszących się dużym prestiżem w świecie nauki. Zanim jednak przejdę do oceny merytorycznej cyklu artykułów chciałbym najpierw skupić się na analizie samego autoreferatu, który jest również istotnym elementem dysertacji.

Cześć ta jest napisana zwięzłym językiem i wyczerpuje w większości głąd informacyjny pozwalając recenzentowi zapoznać się z podjętą tematyką. Czasem jednak miałem wrażenie, że w trakcie dyskusji właściwości materiałów autor jakby unikał bardziej szczegółowego opisu, co konkretnie stanowi (jaka właściwość) podstawę wykorzystania związków w danej aplikacji. Bądź też stwierdza, jak na stronie 21, że „...są niezwykle grupą...”, ale nie przedstawia argumentów za tą niezwykłością tej rodziny związków. Możliwe, że była to celowa strategia, żeby zachęcić czytelnika do wnikliwego przeczytania załączonych prac, być może.

Niestety autorowi nie udało się uniknąć błędów językowych zarówno stylistycznych oraz ortograficznych (sic!), przez co odbiór referatu w porównaniu do artykułów jest zdecydowanie poniżej oczekiwań recenzenta. Tylko z obowiązku recenzenckiego przytoczę ogólne przykłady. W kontekście błędów stylistycznych w tekście występuje po sobie bardzo wiele powtórzeń np. cześć dotycząca opisu



obliczeń DFT słowo obliczać (ale nie tylko), praca wymagałaby w tym zakresie dodatkowej korekty. Natomiast w przypadku błędów ortograficznych chciałbym przypomnieć, że nowe zdanie zaczynamy zawsze dużą literą i błąd ten cyklicznie pojawia się w pracy w kombinacji cytuję „. w przypadku...” (strona 14 i dalsze. Oprócz tego pojawia się problem z interpunkcją oraz błąd związany z konsekwentnym oznaczeniem pozycji kationu np. strona 14 trzeci akapit cytuję „...w pozycji a...” winno być w pozycji A. Wspomniane niedopatrzenia edytorskie powinny być wyeliminowane na drodze wcześniejszej korekty. Mimo, że nie obniżają one bardzo dobrej oceny merytorycznej pracy, to jednak wpływają na odbiór referatu, a szkoda, bo zachowana byłaby spójność formy i jakości części opisowej jak i publikacyjnej.

W zakresie merytorycznej oceny wyników opisanych w publikacjach to jest ona bardzo wysoka. Prace dotyczą bardzo szczegółowych badań dotyczących przede wszystkim właściwości strukturalnych wybranych grup związków perowskitów ze szczególnym uwzględnieniem przejść fazowych, identyfikacją ich mechanizmów i wykraczają poza ten obszar wskazując na wielorakość właściwości fizykochemicznych tychże materiałów (luminescencja, badania właściwości elektrycznych, magnetycznych czy też modelowanie DFT). Materiał badawczy jest bardzo szeroki i właściwie każda z prezentowanych publikacja zawiera również obszerne informacje dodatkowe. Pod tym kątem artykuły są napisane bardzo rzetelnie. Jakość badań stoi na najwyższym poziomie, dobór technik badawczych jest właściwy i pozwalający na satysfakcjonujące poparcie stawianych wniosków. Widać ogrom pracy i zaangażowania włożony przez Pana Zienkiewicza. Na docenienie zasługuję również to, iż wszystkie materiały do badań pozyskał sam i były to związki nowe nieopisane wcześniej. To czego jednak mi zabrakło to brak porównania istotnych właściwości bądź cech perowskitów i perowskitoidów w stosunku do substancji już stosowanych. Oczywiście nie wpływa to na ocenę pracy, ponieważ badania mają charakter stricte badań podstawowych. Myślę jednak, że o taką analizę warto byłoby się pokusić i wskazać jakimi kryteriami należy się kierować, aby osiągnąć te planowane bądź oczekiwane właściwości fizykochemiczne.

Za najistotniejsze wyniki uzyskane przez doktoranta uważam opracowanie metod syntezy materiałów perowskitowych (wszystkich bez wyjątku) oraz wnikliwą analizę i wyjaśnienie właściwości strukturalnych i mechanizmów przejść fazowych w badanych substancjach o fundamentalnym znaczeniu dla tego obszaru badawczego. Podkreślam, że poziom szczegółowości i dbałości o analizę wyników jest imponujący. Chciałbym również zwrócić uwagę, że dla części związków, zawierających Mn^{2+} wykonano badania właściwości luminescencyjnych, a dla materiałów z zawartością Pb^{2+} postąpiono podobnie wskazując na obecność defektów odpowiedzialnych za emisję tego ostatniego. Określono wpływ wybranych kationów metali przejściowych na właściwości fononowe, termiczne, strukturalne, wykazano uporządkowanie antyferromagnetyczne dla związków opartych o halogenki kobaltu i niklu z ligandem hydrazynowym czy też wyznaczono wartość przerw energetycznych. Ważnym aspektem pracy było również badanie wpływu różnych czynników zewnętrznych na właściwości fizykochemiczne takich jak temperatura czy wysokie ciśnienie i indukowanie przez nie wspomnianych przejść fazowych. Zatem moja ocena merytorycznej zawartości publikacji jest bardzo wysoka.

Oczywiście praca Pana mgr Jana Zienkiewicza inspiruje również do zadania kilku pytań i liczę, że doktorant ustosunkuje się do nich podczas publicznej obrony swoich wyników, mianowicie:

- (1) Bardzo techniczne pytanie odnośnie co do sformułowania na stronie 27, cytuję „...perowskitów są fosforany(I) manganu...” proszę o wyjaśnienie, ponieważ nie za bardzo rozumiem do czego odnosi się rzymska cyfra (I) za wyrazem fosforan i zweryfikowanie nazewnictwa związków zgodnie z regułami IUPAC
- (2) Czy ma Pan pomysł na to jak mógłby Pan wykorzystać zależności związane z występowaniem temperaturowo zależnych przejść fazowych w praktyce?
- (3) W jednej z prac dotyczących analizy właściwości luminescencyjnych materiałów zawierających Mn^{2+} jako wniosek końcowy podano, że może być on użyty do monitorowania



temperatury poniżej 200K (-73°C), gdzie konkretnie widziałby Pan użyteczność takiego termometru emisyjnego?

- (4) W celu pracy i motywacji napisał Pan, że kation hydrazyniowy oraz jego pochodne wybrał Pan jako cząsteczki modelowe, czy może Pan odpowiedzieć na pytanie, które z nich mogą być najbardziej obiecujące pod kątem aplikacyjnym i jak ich zmiana wpływa (co jest korzystne, a co niekoniecznie) na wybrane właściwości fizykochemiczne (proszę wybrać)?

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Jana Alberta Zienkiewicza stanowi zbiór interesujących i oryginalnych wyników własnych, które znacząco poszerzają wiedzę dotyczącą właściwości strukturalnych i metod syntezy wybranych związków perowskitowych i perowskitoidów, a znalezione błędy w żaden sposób nie obniżają wartości merytorycznej pracy. Uważam, że praca doktorska Pana mgra Jana Zienkiewicza spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, które zostały zawarte w art. 187 ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. 2020 poz 85 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Zienkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Robert Pązik