



Prof. dr hab. Marek Szafrąński

ADAM MICKIEWICZ UNIVERSITY IN POZNAŃ

Faculty of Physics, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań,  
e-mail: masza@amu.edu.pl

---

2021-07-02

### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Andrzeja Nowoka p.t.

**“Modification of dielectric properties in selected inorganic-organic hybrid compounds  
under high-pressure conditions”**

Praca doktorska mgr. inż. Andrzeja Nowoka została wykonana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem dr hab. Sebastiana Pawlusa w roli promotora oraz dr inż. Anny Szeremety w roli promotora pomocniczego. W rozprawie podjęto interesujący i bardzo aktualny temat z obszaru intensywnie i wielokierunkowo prowadzonych badań hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych. Recenzowana praca ma charakter eksperymentalny i zawiera wyniki uzyskane głównie metodą spektroskopii dielektrycznej pod wysokim ciśnieniem dla następujących związków:

formamidinium manganese(II) formate (FMDMn),

acetamidinium manganese(II) formate (AceMn),

1,4-diaminobutane zinc formate (DABZn),

bis(methylhydrazinium) lead tetrabromide (MHyPb),

bispyrrolidinium potassium hexacyanidocobaltate(III) (PyrKCo).

Materiały do badań zostały otrzymane przy współpracy z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych we Wrocławiu. Do charakterystyki zsyntetyzowanych substancji oraz polikrystalicznych próbek przygotowanych do eksperymentów dielektrycznych Autor wykorzystywał metody dyfraktometryczne, kalorymetrię skaningową i skaningową mikroskopię elektronową. Tylko w przypadku dyfraktometrycznych badań na monokryształach odnotowana została współpraca z INTiBS PAN we Wrocławiu, więc zakładam, że badania kalorymetryczne i mikroskopowe Doktorant wykonywał samodzielnie.

Recenzowana praca jest bardzo obszerna - wraz z dodatkami liczy 163 strony, zawiera 78 rysunków oraz aż 246 odnośników literaturowych. Została podzielona na 8 rozdziałów i liczne podrozdziały. Rozdziały 1-5 mają charakter opisowo-teoretyczny i stanowią wprowadzenie do stosowanych metod pomiarowych oraz do przedmiotu badań. Uważam, że ta część mogłaby zostać znacznie okrojona bez szczególnej straty, a nawet z korzyścią dla całości. W rozdziale 1 zatytułowanym *Preface*, który jest w rzeczywistości wstępem, Autor formułuje cele pracy, po czym wraca do tego zagadnienia poświęcając mu cały rozdział 3 *General aims and research questions* i znaczną część rozdziału 4 *Materials, specific objectives and research questions*. Omawianie tych samych zagadnień w różnych fragmentach rozprawy wpływa niekorzystnie na jej przejrzystość. Podobne zastrzeżenia nasuwają mi się odnośnie rozdziałów 6 i 7, które można by połączyć i przeorganizować w rozdziały lub podrozdziały dotyczące poszczególnych materiałów. Taka logika narracji byłaby z pewnością bardziej przyjazna dla czytelnika, szczególnie gdy omawianych jest 5 materiałów i ciągłe szukanie informacji, które się już wcześniej gdzieś pojawiły jest dość uciążliwe. Rozdział 2 został zatytułowany *Introduction* i moim zdaniem nie jest to tytuł adekwatny, ponieważ w rozdziale tym przedstawiono całe spektrum zagadnień o czym świadczą tytuły 18 podrozdziałów. Informacje nt. podstaw dyfrakcji rentgenowskiej i różnicowej kalorymetrii skaningowej bardziej pasują do pracy licencjackiej lub magisterskiej niż do rozprawy doktorskiej. Podobne zdanie mam odnośnie klasyfikacji przemian fazowych i rys. 2.3. Kopiowanie fragmentów z podręczników akademickich nie ma większego sensu, a zwłaszcza kopiowanie bezrefleksyjne. Na str. 14 Autor twierdzi, że jest wiele typów przemian fazowych, ale na rys. 2.3 wyróżnia już tylko trzy rodzaje: przemiany I-go i II-go rodzaju oraz oddzielnie przemianę  $\lambda$ . Jako przykład tej ostatniej podaje przemianę w  $\text{NH}_4\text{Cl}$  cytując m.in. pracę [44]. W cytowanej pracy opublikowanej w 2014 r Mnyukh pokazuje histerezę temperaturową, która dowodzi, że przemiana  $\lambda$  jest po prostu przemianą I-go rodzaju. No cóż, z „wielu typów” przemian fazowych pozostały dwa. Nasuwa się również refleksja, że cytowanie powinno być poprzedzone lekturą pracy cytowanej. Niestety w rozprawie takich przypadków znajdziemy więcej.

Nie jest dla mnie jasne w jakim celu w rozdziale 2 omawiane są antyferroelektryki, relaksory ferroelektryczne i multiferroiki (podrozdziały 2.1.2-4). Przecież te zagadnienia nie są poruszane w zasadniczej części pracy, a przykładów ilustrujących wpływ ciśnienia na strukturę i własności materiałów (podrozdział 2.5) należało poszukać w grupie hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych, najlepiej typu MOF, co byłoby bardziej powiązane z tematem rozprawy. Przykład zmian strukturalnych wywołanych ciśnieniem w  $\text{MAPbI}_3$  nie jest idealny, ale lepiej osadzony w kontekście pracy niż te przytoczone dla materiałów nieorganicznych. Niestety, nie można już tego powiedzieć o wyborze źródła, a było z czego wybierać, ponieważ prac wysokociśnieniowych na temat tego materiału fotowoltaicznego ukazało się przynajmniej kilka, w tym prace wykonane na monokryształach. W cytowanej pracy [209] badania dyfraktometryczne wykonano na próbce

polikrystalicznej w warunkach niehydrostatycznych, co skutkuje wadliwym diagramem fazowym. Widać to już na pierwszy rzut oka na rys. 2.24, gdzie przemiana z fazy tetragonalnej do kubicznej zachodzi z ujemną histerezą ciśnieniową. Jest to wynik błędnie wykonanego eksperymentu i jako taki nie powinien być rozpowszechniany, niezależnie od rangi czasopisma, w którym został opublikowany. Diagram prezentowany w rozprawie mgr. inż. Nowoka ma jeszcze dodatkową wadę wynikającą prawdopodobnie z niedokładnego zapoznania się z wynikami cytowanej pracy – jest po prostu z tymi wynikami niezgodny. Kolejny przykład niewłaściwego cytowania danych literaturowych mamy na str. 38 odnośnie **potwierdzonej ferroelektryczności** kryształów o ogólnym wzorze  $[\text{DMA}][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  oraz  $\text{Zn}^{2+}$ ). W cytowanych pracach [111,116] znajdujemy informacje jedynie nt. dwóch spośród sześciu wymienionych materiałów:  $[\text{DMA}]\text{Fe}[(\text{HCOO})_3]$  oraz  $[\text{DMA}]\text{Mn}[(\text{HCOO})_3]$ . Ponadto, dowodów na ferroelektryczność kryształu  $[\text{DMA}]\text{Fe}[(\text{HCOO})_3]$  nie ma w pracy [111], a te w cytowanych tam odnośnikach są nieprzekonujące. W przypadku  $[\text{DMA}]\text{Mn}[(\text{HCOO})_3]$  w pracy [116] ferroelektryczność nie jest w ogóle rozważana, a mowa jest jedynie o niepotwierdzonej antyferroelektryczności. Uważam, że odniesienia literaturowe powinny być bardziej precyzyjne. Może należało ograniczyć ich liczbę, a dokładniej zapoznać się z treścią cytowanych prac.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Nowoka została napisana w języku angielskim, co niewątpliwie wiązało się z dodatkowym nakładem pracy. Mam jednak sporo wątpliwości, czy jest to z korzyścią dla rezultatu końcowego. Irytujące jest niefrasobliwe użycie rodzajników czy dopełniacza saksońskiego tam, gdzie nie powinien być używany, np. w wyrażeniach: *compounds' class, dielectric studies' purpose, capacitors' electrodes, caverns' volume, for simplicity's sake*, itp. Zastrzeżenia budzą niektóre nagminnie używane terminy. Przykładowo, *moiety* wg. Cambridge English Dictionary oznacza *a part of a molecule*, a zatem terminu tego nie powinno używać się w odniesieniu do molekularnych jonów. Niejasne jest stosowanie takich terminów jak: *amine-templated halides, DMA-templated hybrids*, itp. Przykładowo na str. 53 mamy „Its large cavities are templated irreversibly by organic monoprotinated formamidium (FMD+) cations,” – wydaje mi się, że *occupied* zamiast *templated* byłoby tutaj bardziej odpowiednie, a takich wyrażen w rozprawie spotykamy mnóstwo. Autor w wielu miejscach stosuje określenie *crystal lattice* tam, gdzie powinno być *crystal structure* – przecież te dwa wyrażenia nie są zamienne, gdyż mają różne znaczenia. Podobnie, w wielu fragmentach tekstu pojawiają się wyrażenia postaci *...the experimental data refinement with the function...* sugerujące udokładnianie danych pomiarowych. Zazwyczaj to funkcję dopasowujemy do punktów eksperymentalnych, a nie odwrotnie. W niektórych fragmentach tekstu na problemy terminologiczne nakłada się niefortunna konstrukcja zdań oraz problemy stylistyczne, co dodatkowo utrudnia zrozumienie przekazu.

W części opisowo-teoretycznej możemy odnotować wiele nieścisłości i uchybień jak zresztą w całej pracy. Numery równań podawane są w nawiasach, ale odwołania do nich w tekście występują już bez nawiasów. Dla jasności opisu rozważanej grupy materiałów dobrze byłoby podać ogólną formułę

na str. 8, a nie dopiero na str. 37, zwłaszcza, że na rys. 1.1 oraz w tekście używane są symbole A, B, X. Rysunek 2.22 jest kopią rys. 1.1 i jest on błędny w przypadku związków o wzorze  $A_2[B'B''(CN)_6]$ . W przypadku kryształu DABZn zagadką jest zarówno to, co ma przedstawiać rys. 4.3 i jego powtórzenie na rys. 6.4, jak i pochodzenie tej grafiki. Cytowanie pracy [37] w kontekście informacji strukturalnych dla kryształu DABZn jest nieporozumieniem. Dla MHyPb brak informacji o charakterze przemian fazowych zachodzących w tym materiale. Ponadto na rys. 4.4b błędnie zostały oznaczone kierunki krystalograficzne, w których wykonane były pomiary przenikalności elektrycznej kryształu. Z kolei dla PyrKCo nie zamieszczono żadnego rysunku obrazującego strukturę tego kryształu, a symbol grupy przestrzennej fazy wysokotemperaturowej podany został z błędem (str. 60). Podawanie uporządkowania kationów w procentach (np. na str. 57) jest mylące w sytuacji, gdy nieuporządkowany jest jeden z trzech kationów zajmujących różne położenia. Na str. 47 w obrębie czterech linii tekstu ten sam związek oznaczany jest na 3 różne sposoby jako (FA)Pb<sub>3</sub>, FAPb<sub>3</sub> oraz FMDPb<sub>3</sub>. Nie jest jasne co Autor ma na myśli używając terminów *two-step* oraz *multi-step phase transitions* (np. na str 46). Wyszczególniłem jedynie niektóre z zauważonych usterek, ale w pracy jest ich niestety bardzo dużo. Tego typu usterki i niedociągnięcia powinny być usunięte na etapie redakcyjnym. Doprawdy trudno powiedzieć, że nie wpływają one negatywnie na ogólną ocenę pracy.

Najważniejszą część rozprawy stanowią rozdziały 6-8. W rozdziale 6 szczegółowo opisane są syntezy badanych materiałów, nawet w przypadku MHyPb, gdy materiał został niewątpliwie pozyskany od autorów pracy [231]. Udział Doktoranta w tym zakresie nie został sprecyzowany, podobnie jak w badaniach dyfraktometrycznych i ich analizie. Zasadniczą częścią pracy są jednak badania dielektryczne pod wysokim ciśnieniem, które przyniosły szereg wartościowych rezultatów.

### **Formamidinium manganese(II) formate (FMDMn)**

Dla FMDMn wykonano badania dielektryczne w ciśnieniu atmosferycznym dla zorientowanej próbki monokrystalicznej i dla polikrystalicznej pastylki oraz badania wysokociśnieniowe dla tej drugiej. Badania dielektryczne w ciśnieniu atmosferycznym były wcześniej przedmiotem pracy [34] i nie można tego faktu pominąć milczeniem odwołując się jedynie do zawartych tam informacji strukturalnych. Zastanawia bardzo duża, prawie czterokrotna różnica pomiędzy przenikalnością elektryczną pastylki i kryształu w kierunku [-112]. Nie można tego wyjaśnić, tak jak próbuje zrobić to Autor na str. 79, obecnością luk wypełnionych powietrzem skoro stanowią one tylko około 6.7% całej próbki zgodnie z informacją na str. 70. Jest to prawdopodobnie efekt dużej anizotropii własności dielektrycznych kryształu FMDMn i szkoda, że tej przesłanki nie wykorzystano w pracy. Nie wiem co Autor ma na myśli na str. 81 pisząc o słabej zdolności rozdzielczej w przypadku widma strat zmierzonego dla kryształu – czyżby składało się ono z kilku pasm?

Najbardziej zaskakującym wynikiem badań ciśnieniowych FMDMn jest dla mnie brak wpływu ciśnienia na energię aktywacji procesu relaksacyjnego związanego z dynamiką kationów FMD<sup>+</sup>. Niestety, w pracy nie wyjaśniono jak to pogodzić z wnioskiem, że ciśnienie powoduje porządkowanie kationów (str. 85-86). Komentarza wymaga również widoczna na rys. 7.6 zmiana kształtu widma strat dielektrycznych pod wpływem ciśnienia.

Nasuwa mi się kilka uwag natury metodologicznej, które dotyczą całej części eksperymentalnej rozprawy. Przedstawianie wartości  $\epsilon''$  w skali logarymicznej tam gdzie nie jest to absolutnie konieczne, na przykład na rys. 7.6, utrudnia analizę kształtu widma strat dielektrycznych. Nie byłoby to problemem, gdyby pokazano diagramy Cole-Cole, ale tych w pracy nie uświadczymy, chociaż jest to jedno z podstawowych narzędzi do oceny charakteru zależności dyspersyjnych. Punkty eksperymentalne na rys. 7.6 oraz na wielu innych rysunkach obejmują w przybliżeniu 1-dną dekadę częstotliwości, co nie bardzo współgra z terminem *broadband dielectric spectroscopy* przewijającym się wielokrotnie w tekście. Dopasowywanie jakiegokolwiek funkcji wieloparametrowej do punktów eksperymentalnych w tak wąskim zakresie częstotliwości, w dodatku przy wykorzystaniu tylko wartości  $\epsilon''(\omega)$ , wydaje mi się dość ryzykowne. Tym bardziej, że w wielu przypadkach fitowano jedynie fragment piku. O jakości dopasowań nie można nic powiedzieć, ponieważ nie pokazano żadnych wskaźników numerycznych, ani graficznych ilustracji. Co więcej, nie podano wszystkich parametrów, które uzyskane zostały w procedurach fitowania, a jedynie wybrane. W dyskusji uzyskanych wyników istotne jest jakie wartości przyjmują np. parametry  $\alpha$  i  $\beta$  i jak wygląda ich zależność od temperatury czy ciśnienia. Autor stosuje arbitralnie równanie Havriliaka-Negami do opisu widma strat dielektrycznych odwołując się do równania (43), które opisuje jednak zespoloną przenikalność elektryczną, a nie wprost zależność  $\epsilon''(\omega)$ .

#### **Acetamidinium manganese(II) formate (AceMn)**

W przypadku AceMn badania dielektryczne wykonano tylko na próbkach polikrystalicznych. W ciśnieniu atmosferycznym stwierdzono występowanie jednego procesu relaksacyjnego, podczas gdy we wcześniej opublikowanej pracy [35] obserwowano dwa procesy. Niestety Autor zupełnie nie odnosi się do tego faktu. Badania wysokociśnieniowe pozwoliły m.in. na skonstruowanie diagramu fazowego  $p$ - $T$ . Uzyskany współczynnik ciśnieniowy dla temperatury przemiany fazowej w tym materiale,  $dT_0/dp$ , został porównany z tym, który wyznaczono na podstawie równania Clausiusa-Clapeyrona [równanie (2)]. Równanie to stosuje się wyłącznie do przemian I-go rodzaju i informację o tym, że przemiana w AceMn jest tego rodzaju rzeczywiście znajdziemy na str. 55 rozprawy. Tylko na jakiej podstawie została ona tam umieszczona? Badania kalorymetryczne opublikowane w pracy [35] wskazują ewidentnie na przemianę II-go rodzaju. Podobnie zresztą jak temperaturowe zależności parametrów sieciowych, a

zwłaszcza ciągła zmiana objętości komórki elementarnej w funkcji temperatury, pokazane w rozprawie na rys. 6.3. Dla takiej przemiany w  $T_0$  mamy  $\Delta H = 0$  oraz  $\Delta V = 0$  i nie ma mowy o zastosowaniu równania Clausiusa-Clapeyrona. To jest elementarna wiedza z zakresu termodynamiki przemian fazowych i dlatego jeszcze większe zdumienie budzi fakt, że z takim błędem wyniki te zostały opublikowane w poważnym czasopiśmie, sygnowane oprócz Doktoranta jeszcze sześcioma uznanymi nazwiskami (Nowok, A.; Szeremeta, A. Z.; Sieradzki, A.; Gągor, A.; Mączka, M.; Paluch, M.; Pawlus, S. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 908-914).

Dyskutując wpływ ciśnienia na strukturę AceMn Doktorant dochodzi do wniosku (str 95), że kationy  $Ace^+$  pod wysokim ciśnieniem porządkują się zarówno w fazie nisko- jak i wysokotemperaturowej. Trudno się z tym wnioskiem zgodzić, ponieważ w fazie wysokotemperaturowej jakiegokolwiek porządkowanie kationów  $Ace^+$  musiałoby wywołać złamanie symetrii  $Imma$  [na str. 95 podano błędną grupę przestrzenną  $R-3m:H$  (?)], gdyż kationy są usytuowane na przecięciu dwóch płaszczyzn zwierciadlanych  $m$ .

Bardzo pozytywnie oceniam próbę wyjaśnienia mechanizmu reorientacji molekularnych w badanych materiałach. Aczkolwiek wydaje mi się, że do weryfikacji zaproponowanych modeli warto byłoby wykonać pomiary anizotropii własności dielektrycznych. Niestety, przy omawianiu nieuporządkowania kationów  $Ace^+$  Doktorant nie ustrzegł się kolejnego błędu. Na str. 99 oraz 102 czytamy, że kationy  $Ace^+$  nieuporządkowane są wokół osi 4-krotnej, która przecież nie występuje w grupie przestrzennej  $Imma$ .

#### **1,4-diaminobutane zinc formate (DABZn)**

Dla kryształu DABZn wykonano ciekawe badania własności dielektrycznych w wysokim ciśnieniu dla różnych kierunków krystalograficznych. Pokazano istotne różnice pomiędzy relaksacją w kierunkach [100] i [001]. We wnioskach końcowych zmarginalizowano jednak rolę wielkości i kształtu kationu  $DAB^+$ , a wydaje się, że może to być podstawowa przyczyna obserwowanej anizotropii dielektrycznej w tym kryształach. Mam poważne zastrzeżenia odnośnie rys. 7.22 na którym przedstawiono wyniki uzyskane dla ciśnienia atmosferycznego w kierunkach [100] oraz [001]. Moim zdaniem jest to kompilacja rys. 4 i 5 z pracy [37]. Użycie tych wyników bez stosownego cytowania nosi znamiona plagiatu, a konkluzja Autora, że zgadzają się one z wynikami literaturowymi opublikowanymi w pracy [37] jest w tym kontekście groteskowa.

#### **Bis(methylhydrazinium) lead tetrabromide (MHyPb)**

Badania dielektryczne ferroelektryka MHyPb wykonano jedynie dla wąskiego zakresu ciśnień do 100 MPa i były one ukierunkowane na otrzymanie diagramu fazowego. Do badań zastosowano próbkę monokrystaliczną zorientowaną w niepolarnym kierunku [010]. Zastosowana procedura nie pozwoliła

na uzyskanie pełnego diagramu fazowego, a jedynie na określenie zmian temperatury przemiany z fazy modulowanej do fazy wysokotemperaturowej. Niestety w rozprawie nie znalazłem żadnych informacji nt. charakteru dwóch przemian obserwowanych w MHyPb. Komentarze na str. 115 i 117, że funkcje  $\epsilon'(T)$  i  $\epsilon''(T)$  wykazują nieciągłości w temperaturach przemian są nieprzekonujące, ponieważ na rys. 7.29 oraz 7.30 tych nieciągłości po prostu nie ma.

### **Bispyrrolidinium potassium hexacyanidocobaltate(III) (PyrKCo)**

Ostatni fragment eksperymentalnej części rozprawy został poświęcony tzw. przełączaniu dielektrycznemu (dielectric switching). Termin ten został wprowadzony w jednym z krajów azjatyckich i rozprzestrzenia się z szybkością pandemiczną. Moim zdaniem ma on charakter czysto marketingowy – tam gdzie nic już nie można ciekawego pokazać wyciąga się przełączanie dielektryczne, przełączanie nieliniowych własności optycznych lub dwójfomności, a są to po prostu anomalie własności fizycznych związane z przemianami fazowymi. Termin został zapożyczony prawdopodobnie z ferroelektryczności lub ferromagnetyzmu, gdzie zmianą pola można realizować przełączanie pomiędzy stanami polaryzacji lub namagnesowania i ma to oczywiście praktyczne znaczenie. Trudno to powiedzieć o przełączaniu przenikalności elektrycznej z 12 na 15 w kryształach PyrKCo, i to w dodatku przy zastosowaniu zmian temperatury lub ciśnienia. W mojej ocenie zajmowanie się tym problemem jest po prostu stratą czasu, a Autor powinien skierować swoją energię w kierunku rozwiązania rzeczywistych problemów naukowych, które niewątpliwie pojawiły się w badaniach tego materiału.

Na rys. 7.34a pokazano wyniki badań kalorymetrycznych uzyskane metodą DSC, ale nie w postaci oryginalnej, lecz po przetworzeniu, w bardzo wąskim zakresie temperaturowym. Na podstawie tych danych nie można określić jakiego rodzaju jest to przemiana, a Autor zupełnie przemilcza ten istotny problem. Od tego przecież zależy w jaki sposób wyznaczamy temperaturę przemiany fazowej z pomiarów wykonanych metodą skaningową - inaczej dla przemian I-go i II-go rodzaju. Nie mam wątpliwości, że temperatury wykreślone na rys. 7.34b zostały wyznaczone nieprawidłowo, a tym samym zafałszowane są również wartości  $\Delta T$  na rys. 7.34c.

Wyznaczony diagram fazowy (rys. 7.38c) uważam za najważniejszy wynik uzyskany dla PyrKCo. Wydaje się, że rosnąca z ciśnieniem histereza temperaturowa może sugerować bliskość punktu trójkrytycznego w ciśnieniu atmosferycznym. Szkoda, że to zagadnienie zostało zupełnie pominięte w pracy.

### **Zastrzeżenia formalne**

Zgodnie z artykułem 187, pkt. 4, ustawy 2.0 „Do rozprawy doktorskiej dołącza się streszczenie w języku angielskim, a do rozprawy doktorskiej przygotowanej w języku obcym również streszczenie w języku polskim.” W rozprawie mgr. Nowoka brakuje streszczenia w języku polskim.

Czytając część eksperymentalną rozprawy mamy wrażenie, że opisywane wyniki przedstawione są po raz pierwszy, ale rzeczywistość jest inna ponieważ większość wyników została opublikowana w 4 pracach o czym Autor wspomina jedynie ogólnikowo na str. 11, podając listę prac:

- 1) Szeremeta, A. Z.; **Nowok, A.**; Sieradzki, A.; Simenas, M.; Vilciauskas, L.; Gągor, A.; Maczka, M.; Paluch, M.; Pawlus, S. Relaxing under pressure with rigid niccolite formate framework. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 16736–16741. <https://doi.org/10.1039/D0TC04047A>.
- 2) **Nowok, A.**; Szeremeta, A. Z.; Sieradzki, A.; Gągor, A.; Maczka, M.; Paluch, M.; Pawlus, S. Toward the Undiscovered Dielectric Properties of Hybrid Acetamidinium Manganese Formate under High Pressure. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (1), 908-914. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08158>.
- 3) Szeremeta, A. Z.; **Nowok, A.**; Pawlus, S.; Fedoruk, K.; Trzebiatowska, M.; Maczka, M.; Symonowicz, J.; Paluch, M.; Sieradzki, A. Stable and reversible pressure-controlled dielectric switching in dicyanide hybrid perovskite. *Appl. Mater. Today* **2021**, *22*, 100957. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.100957>.
- 4) **Nowok, A.**; Szeremeta, A. Z.; Sieradzki, A.; Simenas, M.; Snarskis, G.; Vilciauskas, L.; Maczka, M.; Zubko, M.; Paluch, M.; Pawlus, S., From ambient- to high-pressure dielectric response of perovskite formamidinium manganese formate. *J. Mater. Chem. C* **2021**, just accepted. <https://doi.org/10.1039/D1TC00524C>.

Tych prac nie znajdziemy jednak w spisie literatury i brak do nich odwołań, poza jednym artykułem (artykuł 4, w spisie literatury [241]) cytowanym zresztą w marginalnym kontekście. Powszechnie przyjęte standardy w tym zakresie są proste i jasne. Pisząc jakiegokolwiek dzieło, w którym używamy wyników już opublikowanych musimy to poprzeć odpowiednimi cytowaniami, niezależnie czy są to wyniki innych autorów, czy nasze własne. W przeciwnym razie popełniany jest plagiat lub autoplagiat. W przypadku rozprawy mgra Nowoka sytuację komplikuje jeszcze fakt, że opublikowane prace są wieloautorskie. Rodzi się zatem pytanie na jakiej podstawie wyniki te zostały w całości włączone do rozprawy. Przecież w dwóch pracach Doktorant nie jest nawet pierwszym autorem. Ustawa 2.0 dopuszcza możliwość aby rozprawa doktorska stanowiła **część** pracy wieloautorskiej, ale zgodnie z artykułem 187, pkt. 3, powinna to być „**samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej**”. Nie można zatem np. z dziesięcioautorskiej publikacji wyodrębnić wszystkiego i włączyć do rozprawy, niezależnie od wykonanych zabiegów kosmetycznych.

Podsumowując muszę stwierdzić, że rozprawa doktorska mgra Andrzeja Nowoka zawiera wyjątkowo dużą liczbę błędów merytorycznych, różnego typu usterek i uchybień związanych z cytowaniem prac. Z drugiej strony praca zawiera szereg interesujących rezultatów poszerzających wiedzę o własnościach dielektrycznych materiałów hybrydowych pod wysokim ciśnieniem. Przypuszczam, że wkład Doktoranta w te badania był dominujący i dlatego skłonny jestem wnioskować o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego, pod warunkiem uzyskania stosownych wyjaśnień co do poważnych zastrzeżeń wskazanych w mojej opinii.

  
Prof. dr hab. Marek Szafranski