

Dr hab. Agata Kamińska, prof. uczelni

Warszawa, 29. VII. 2026 r.

Instytut Nauk Fizycznych

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Rafała Bartoszewicza

p.t. „*Beyond Lead: Pressure-Induced Electronic Tunability and Excitonic Control in 2D Tin and Copper Metal Halide Perovskites*”

przygotowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Politechniki Wrocławskiej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Rafała Bartoszewicza powstała na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod opieką promotora prof. dr hab. Roberta Kudrawca oraz promotora pomocniczego dr inż. Artura Hermana.

Temat rozprawy i sformułowanie problemu naukowego

Złożona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Rafała Bartoszewicza jest poświęcona analizie wpływu ciśnienia i temperatury na właściwości strukturalne i elektronowe bezołowiowych, dwuwymiarowych hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych (Hybrid Organic-Inorganic Perovskites, HOIPs). Materiały te są badane pod kątem możliwości zastąpienia nimi toksycznych i kłopotliwych w recyklingu perowskitów ołowiowych, stosowanych w wielu nowoczesnych technologiach, m.in. w ogniwach fotowoltaicznych, diodach elektroluminescencyjnych (LED), czy fotodetektorach.

W badanych w rozprawie materiałach jony ołowiu zostały zastąpione jonami cyny lub miedzi. W ten sposób uzyskano materiały charakteryzujące się dużą miękkością sieci krystalicznej, skutkującą silnymi zależnościami ich przerwy energetycznej od ciśnienia i temperatury. Kontrolowanie tych efektów umożliwiłoby zastosowanie HOIPs w wysokoczułych optycznych czujnikach ciśnienia lub temperatury. W związku z tym Doktorant podjął badania, których celem było zrozumienie zależności pomiędzy zewnętrznymi zaburzeniami wprowadzanymi poprzez przyłożenie ciśnienia hydrostatycznego i kontrolowane zmiany temperatury, a szerokością przerwy wzbronionej, dynamiką sieci krystalicznej oraz lokalizacją ekscytonów w wybranych bezołowiowych dwuwymiarowych perowskitach halogenkowych.

W ramach badań Autor przeprowadził kompleksową charakteryzację właściwości optycznych badanych materiałów, stosując trzy uzupełniające się techniki spektroskopowe: spektroskopię odbiciową, transmisyjną (absorpcyjną) oraz luminescencyjną. Pomiar z zastosowaniem tych technik zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od 20 do 320 K oraz zmiennego ciśnienia quasi-hydrostatycznego, od ciśnienia atmosferycznego do około 11 GPa.

Tematyka podjęta w rozprawie dobrze wpisuje się w obecne światowe trendy badawcze. Cel

pracy został sformułowany poprawnie. Pomysł badawczy obejmujący systematyczne badania dwuwymiarowych perowskitów halogenkowych z kationami cyny i miedzi zastępującymi szkodliwy ołów uważam za bardzo ciekawy i cenny zarówno z czysto poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Mam jednak pewien niedosyt związany z realizacją tego celu, w szczególności brak głębszej analizy teoretycznej obserwowanych efektów wskazujących na złożone relacje pomiędzy dwoma czynnikami wpływającymi na zmiany przerwy energetycznej w funkcji temperatury i ciśnienia: rozszerzalnością cieplną oraz sprzężeniem elektron-fonon. Jestem przekonana, że wsparcie zebranego bogatego materiału doświadczalnego modelowaniem teoretycznym przyczyniłoby się do lepszego zrozumienia obserwowanych efektów, a co za tym idzie – do ich kontrolowania oraz możliwości projektowania nowych materiałów o pożądanych właściwościach optoelektronicznych.

Analiza i ocena struktury i zawartości rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Rafała Bartoszewicza ma w zasadzie charakter hybrydowy, gdyż opiera się na cyklu trzech powiązanych tematycznie recenzowanych artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach międzynarodowych z listy filadelfijskiej (w dalszej części recenzji oznaczanych jako P1, P2 i P4 wg kolejności ich omawiania w rozprawie) oraz jednym nierecenzowanym preprincie umieszczonym w otwartym serwisie arXiv (w dalszej części recenzji oznaczanym jako P3). Całość rozprawy została spisana w języku angielskim i liczy 144 strony tekstu obejmującego cztery rozdziały, po których zamieszczony jest spis referencji literaturowych obejmujący 169 pozycji oraz opis osiągnięć naukowych Autora. Treść rozprawy jest zgodna z jej tytułem, a jej konstrukcja jest przejrzysta i dobrze odzwierciedla tok prowadzonych badań.

Zasadniczą treść rozprawy rozpoczyna wprowadzenie, w którym Doktorant przedstawił kontekst badań, uzasadnienie podjęcia tematu, a ponadto omówił w skrócie najważniejsze zagadnienia związane z problematyką rozprawy, tj.:

- 1) podstawowe własności dwuwymiarowych hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych,
- 2) potrzebę i konsekwencje zastąpienia ołowiu kationami cyny lub miedzi,
- 3) fizykę miękkich sieci krystalicznych oraz tzw. ekscytonów samouwięzionych (self-trapped excitons, STE),
- 4) rolę temperatury i ciśnienia jako parametrów termodynamicznych umożliwiających kompleksowe badania efektów obserwowanych w analizowanych materiałach.

W opis własności samouwięzionych ekscytonów wkraść się jednak błąd: nie charakteryzują się one silną intensywnością w funkcji temperatury, lecz silną zależnością od temperatury.

Rozdział kończy się sprecyzowaniem celu naukowego pracy w postaci przedstawienia pytań, na które Doktorant będzie starał się odpowiedzieć, podejmując pomiary własności strukturalnych i optycznych w warunkach kontrolowanej temperatury i ciśnienia hydrostatycznego.

W drugim rozdziale Autor opisał pochodzenie badanych próbek, techniki eksperymentalne

zastosowane w celu realizacji podjętych badań oraz stosowane metody opracowywania danych i analizy niepewności pomiarowych. Jest to stosunkowo obszerny rozdział obejmujący 24 strony i prezentujący ogólną wiedzę Autora na temat technik eksperymentalnych wybranych do charakteryzacji własności badanych materiałów. Należy zaznaczyć, że opis procedur eksperymentalnych świadczy o bardzo dobrym opanowaniu warsztatu badawczego przez Doktoranta.

Przedstawiona na początku tego rozdziału Tabela 2.1 zawiera podstawowe informacje o badanych próbkach, m.in. wartości przerw energetycznych i energii linii luminescencji. Nie podano przy tym żadnych odnośników literaturowych, co sugeruje, że są to wyniki własne Doktoranta. Zdziwiła mnie tu wartość energii linii luminescencji próbki $(4\text{FP})_2\text{SnI}_4$ równa 1,98 eV i wyższa o 80 meV od podanej wartości przerwy energetycznej. W publikacji P1 dotyczącej tej próbki i wchodzącej w skład rozprawy niestety nie podano tych wielkości, jedynie na Rys. 3 można znaleźć wartość przerwy energetycznej obliczoną za pomocą metody DFT (Density Functional Theory) i równą 2,06 eV, która jest niezgodna z wartością podaną w tabeli 2.1. Z pozostałych wielkości podanych w tabeli znalazłam odpowiednie dane tylko w publikacji P4 dla przerw energetycznych $(\text{PMA})_2\text{CuCl}_4$ oraz $(\text{PMA})_2\text{CuBr}_4$. Proszę o wyjaśnienie źródła danych podanych w Tabeli 2.1 i istniejących rozbieżności z publikacją P1 w czasie obrony.

W podrozdziale 2.1.1 Autor opisał sposób postępowania z badanymi próbkami w celu zapobieżenia ich degradacji. Ponieważ zgodnie z wstępem rozprawy próbki te są badane pod kątem różnych potencjalnych aplikacji, warto byłoby w tym miejscu odnieść się do problemu ich stabilności oraz możliwych sposobów jej zapewnienia, o ile takie sposoby już istnieją lub są opracowywane. Natomiast w podrozdziale 2.3.1 dotyczącym konfiguracji pomiarów temperaturowo zależnych wkładł się błąd: powierzchnia próbki mocowanej na mosiężnym uchwycie musi być ustawiona nie równolegle, lecz prostopadle do osi optycznej układu pomiarowego.

Około połowy objętości rozdziału drugiego stanowi podrozdział 2.4, zawierający opis techniki badań w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych uzyskiwanych w kowadłach diamentowych, która jest wiodącą techniką badawczą w niniejszej rozprawie. Doktorant zastosował tę technikę do pomiarów fotoluminescencji i transmisji w szerokim zakresie temperatur, co umożliwiło uzyskanie wielu ważnych i cennych danych. Warto podkreślić, że jest to zaawansowana technika, która oprócz dużych zdolności pomiarowych wymaga także bardzo dużej precyzji, cierpliwości oraz opanowania dość wyrafinowanej techniki przygotowania pomiarów. Podrozdział 2.4 zawiera wiele ważnych informacji, które mogą być wykorzystane przez przyszłych użytkowników tej techniki, jednak w kilku miejscach wymagają one doprecyzowania lub korekty, jak np.:

- 1) Powierzchnie tzw. koletów (czoł) diamentów tworzących wraz z metalową uszczelką komorę dla próbki, czujnika i medium przenoszącego ciśnienie hydrostatyczne wymagają nie tylko precyzyjnego ustawienia równoległości, ale również współosiowości. Dopiero spełnienie tych dwóch warunków zapewnia równomierny rozkład naprężeń i zapobiega asymetrycznej deformacji uszczelki lub potencjalnym uszkodzeniom diamentów. Dodatkowym warunkiem jest ponadto wydrążenie otworu w uszczelce jak najdokładniej w osi diamentów/w centrum wgłębienia wytworzonego przez tzw. wstępne zagniecenie uszczelki.
- 2) Największe zastrzeżenia mam do zastosowanego ośrodka przenoszącego ciśnienie, czyli do oleju

Daphne 7575. Jak stwierdził i sprawdził to eksperymentalnie Autor rozprawy, olej ten wykazuje właściwości hydrostatyczne w temperaturze pokojowej tylko do około 5,3 GPa, a w dodatku ten zakres ciśnienia spada wraz ze spadkiem temperatury do 0 GPa w 40 K. Użycie tego oleju stawia pod znakiem zapytania analizę szerokości linii widmowych lub ich rozszczepienia, bo efekty te mogą wynikać nie tylko z właściwości próbek, ale również z niehydrostatycznych warunków pomiarowych. Oczywiście, najlepszym znanym medium ciśnieniowym jest hel, którego załadowanie do komory wysokociśnieniowej wymaga specjalnego oprzyrządowania, jednak dla zakresu ciśnień osiąganych w rozprawie zupełnie wystarczającym, a lepszym, niekłopotliwym w użyciu (i dużo tańszym) od Daphne 7575 medium ciśnieniowym jest dobrze znana i powszechnie używana mieszanina metanol-etanol lub NaCl. Autor sam wspomina o wyższości tych mediów, jednak w żaden sposób nie wyjaśnia, z jakich powodów ich nie użył w swoich badaniach, mimo, że analizie granicy hydrostatyczności użytego oleju oraz możliwym skutkom niehydrostatycznych warunków wewnątrz komory poświęcił dwa oddzielne podrozdziały. W związku z powyższym bardziej ściśle i właściwe byłoby nazwanie prowadzonych pomiarów pomiarami w wysokich ciśnieniach quasi-hydrostatycznych, a nie hydrostatycznych.

- 3) Typowym postępowaniem w celu kontroli jednorodności ciśnienia wewnątrz komory próbki jest umieszczanie nie jednej, lecz najlepiej trzech kulek rubinowych. Przy dobrze zogniskowanej wiązce lasera można w ten sposób monitorować ewentualny gradient ciśnień, który może pojawić się w komorze podczas zwiększania ciśnienia. Celowe użycie tylko jednej kulki rubinowej w pomiarach wysokociśnieniowych uważam za techniczny i metodologiczny błąd tych pomiarów.
- 4) W temperaturze pokojowej kształt widmowy linii R1 i R2 rubinu jest zasadniczo typu linii Lorentza, a nie Gaussa, ponieważ szerokość linii jest zdominowana przez poszerzenie jednorodne. Ten problem jest omówiony np. w artykule K. Syassen, *High Pressure Research*, 28(2), 75–126 (2008). Dopasowanie widoczne na Rys. 2.8 wskazuje wyraźnie na zły wybór krzywej dopasowania. Analogicznie, dopasowanie Gaussianu do linii widmowych na Rys. 2.13 wskazuje na podobny problem. Nie powoduje to znaczących różnic w położeniu linii widmowych, jednak jest istotne w przypadku analizy ich intensywności.
- 5) Do kontroli temperatury w komorze wysokociśnieniowej oprócz skalibrowanego czujnika umieszczonego w pobliżu komory znakomicie nadaje się porównanie intensywności linii luminescencji rubinu R1 i R2 (B.A. Weinstein, *Rev. Sci. Instrum.* 57, 910-913 (1986)). Tzw. termometr rubinowy jest szczególnie użyteczny w temperaturach poniżej 100 K, ale również w wyższych temperaturach może służyć za wskaźnik równowagi termicznej pomiędzy komorą wysokociśnieniową a jej otoczeniem.

Rozdział trzeci, stanowiący trzon rozprawy, przedstawia uzyskane wyniki, na które składa się zbiór trzech publikacji i jednego preprintu. Każda z załączonych prac poprzedzona jest zwięzłym opisem wkładu Doktoranta, zawartości pracy i uzyskanych wyników.

Pierwsza publikacja (P1) ukazała się w czasopiśmie *The Journal of Physical Chemistry Letters* (IF = 4,5, 200 punktów na tzw. liście ministerialnej czasopism naukowych). Przedstawiono w niej wyniki ciśnieniowych pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzonych w temperaturze

pokoju oraz pomiarów fotoluminescencji i transmisji przeprowadzonych w 4 różnych temperaturach: 40 K, 120 K, 200 K i 300 K na perowskicie $(4\text{FP})_2\text{SnI}_4$. Stwierdzono, że w zakresie ciśnień do 5 GPa nie zachodzi przejście fazowe w tym materiale. Najważniejszym rezultatem tych badań jest wykazanie, że współczynnik ciśnieniowy przerwy energetycznej perowskitu $(4\text{FP})_2\text{SnI}_4$ jest ujemny, a jego wartość bezwzględna należy do jednych z najwyższych raportowanych do tej pory i rośnie wraz ze wzrostem temperatury od 107 meV/K w 40 K do około 160 meV/GPa w 300 K, co czyni badany materiał obiecującym kandydatem do zastosowań w precyzyjnych czujnikach ciśnienia.

Zgodnie z opisem Doktorant pod kierunkiem promotora sformułował problem fizyczny ciśnieniowego strojenia przerwy energetycznej perowskitu, przeprowadził wszystkie pomiary optyczne w funkcji temperatury i ciśnienia, uczestniczył w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej, a także przeprowadził analizę danych, sporządził wszystkie rysunki i spisał manuskrypt. Oczywiście nie mam wątpliwości, że jako pierwszy autor wykonał największą część pracy, jednak publikacja ma w sumie 9 autorów i nie zawiera typowych dla wielu współczesnych publikacji szablonowych oświadczeń o wkładzie poszczególnych współautorów, dlatego uważam, że dla jasności warto było krótko opisać, na czym polegał również ich wkład do publikacji.

W przedstawionych w tej publikacji widmach perowskitu $(4\text{FP})_2\text{SnI}_4$ w niskich temperaturach widoczna jest dodatkowa linia oznaczona jako E2, która nie jest w niej dyskutowana ani skomentowana. W trakcie obrony Doktorant powinien odnieść się do następujących pytań:

- Jak ma się linia E2 do linii oznaczonych w P2 jako LE?
- Dlaczego nie zmierzono pełnej zależności temperaturowej fotoluminescencji badanego materiału w ciśnieniu atmosferycznym, żeby dokładniej prześledzić jej ewolucję temperaturową i np. dokładniej opisać linię E2?

Analogiczne badania perowskitu TMA_2SnI_4 , poszerzone o pomiary temperaturowych zależności widm fotoluminescencji i odbicia stanowią treść drugiego artykułu (P2), który został opublikowany w czasopiśmie **ACS Materials Letters** (IF – 8,6, 20 punktów ministerialnych). W tym materiale zaobserwowano ujemny współczynnik ciśnieniowy przerwy energetycznej o jeszcze większej wartości bezwzględnej sięgającej 187 meV/GPa w temperaturze pokojowej. Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej wykazały, że utrzymuje on stabilną fazę ortorombową do około 1,6 GPa, po czym następuje strukturalne przejście fazowe. Nie dokonano jednak identyfikacji wysokociśnieniowej struktury krystalicznej TMA_2SnI_4 .

Pomiary fotoluminescencji i odbicia w funkcji temperatury, przeprowadzone w ciśnieniu atmosferycznym, wykazały odwracalne przejście fazowe w temperaturze około 180 K pomiędzy dwiema odmianami struktury ortorombowej. Poniżej 100 K obok linii widmowej związanej z ekscytonem swobodnym zaobserwowano szerszą linię ekscytonową o niższej energii, co zinterpretowano jako efekt silnego sprzężenia elektron-fonon i tworzenie polaronów. Ponadto zauważono, że w niskich temperaturach ciśnienie indukuje dodatkowe stany emisyjne, prawdopodobnie związane z polaronowymi kompleksami ekscytonowymi. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że TMA_2SnI_4 jest dobrym kandydatem do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych reagujących na ciśnienie i zmiany temperatury.

W trakcie obrony Doktorant powinien odnieść się do następującej kwestii:

- komentując Rys.2(a) stwierdzono, że pomiary widm dla cykli chłodzenia i ogrzewania wykonano w celu śledzenia histerezy termicznej, a na Rys. 2(c) widać różnice w temperaturze przejścia fazowego w obydwu cyklach pomiarowych. Czy Doktorant jest pewien, że obserwowane efekty nie wynikają z braku równowagi termicznej pomiędzy komorą a czujnikiem wynikającego ze zbyt krótkiego oczekiwania na jej osiągnięcie po zmianie temperatury w kriostacie?

Trzeci artykuł (P3) włączony do rozprawy został opublikowany w otwartym serwisie arXiv. W związku z tym nie został on poddany recenzji, co niestety widać po wyrażnie większej liczbie błędów w jego treści (np., poza błędami gramatycznymi, osie rzędnych na Rys. 3 a-h są nieprawidłowo opisane: zamiast „Normalized Photoluminescence” powinno być „Pressure”, znaki współczynników ciśnieniowych na Rys. 5 są nieprawidłowe) i nieco spekulatywnym charakterze interpretacji bardzo ciekawych i nieoczywistych wyników. W artykule tym przedstawiono wyniki ciśnieniowych pomiarów fotoluminescencji perowskitu $(4\text{FPEA})_2\text{SnBr}_4$ przeprowadzonych podobnie jak w poprzednich badaniach w 4 różnych temperaturach: 40K, 120 K, 200 K i 300 K. Analogicznie jak poprzednio, stwierdzono liniowe zmniejszanie się przerwy energetycznej ze wzrostem ciśnienia (mierzonej poprzez położenie linii luminescencji ekscytonów swobodnych), jednak w tym przypadku wartości współczynników ciśnieniowych zmieniają się niemonotonicznie wraz z temperaturą: w 40 K i 300 K są one równe -138 meV/GPa, natomiast w 120 i 200 K wynoszą odpowiednio -114 meV/K i -128 meV/GPa. Niestety nie skomentowano tej nietypowej zależności temperaturowej, być może dlatego, że skupiono się na jeszcze bardziej nietypowym zachowaniu innej zaobserwowanej szerokiej linii luminescencji, przypisanej emisji ekscytonów samouwięzionych, widocznej w niskich temperaturach, o intensywności rosnącej wraz ze wzrostem ciśnienia. Linie te wykazały dodatnie i również zależne od temperatury współczynniki ciśnieniowe, równe 18 meV w temperaturze 120 K oraz 65 meV w 40 K. Przeciwnie zachowanie ciśnieniowe ekscytonów swobodnych i samouwięzionych wytłumaczono poprzez ich odmienne pochodzenie fizyczne: podczas gdy emisja ekscytonów swobodnych podąża za położeniem krawędzi pasm, emisja ekscytonów samouwięzionych odzwierciedla głębokość lokalnego potencjału relaksacji sieci. Porównawcze badania $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$ nie wykazały obecności STE w tym materiale, co wytłumaczono kluczową rolą sztywności sieci i ekranowania dielektrycznego w stabilizacji ekscytonów samouwięzionych.

Jednym z problemów technicznych stwierdzonych przez Autorów pracy jest nakrywanie się luminescencji STE i rubinu użytego jako czujnika ciśnieniowego. W takiej sytuacji sugerowałabym użycie innego czujnika o luminescencji w innym zakresie widmowym. Przykłady takich czujników można znaleźć w literaturze, np. w publikacji Y. R. Shen, T. Gregorian, W. B. Holzapfel, *High Pressure Research* 5, 73 (1991).

Ponadto, podobnie jak w przypadku pierwszego artykułu, zgodnie z opisem wkładu własnego do tego artykułu Doktorant pod kierunkiem promotora sformułował cel badawczy, przeprowadził wszystkie pomiary optyczne w funkcji temperatury i ciśnienia, przeprowadził analizę danych, sporządził wszystkie rysunki i spisał manuskrypt, nie pozostawiając zbyt wiele przestrzeni dla

pozostałych 7 współautorów. W związku z tym podobnie uważam, że dla jasności warto było krótko opisać, na czym polegał wkład pozostałych współautorów do przedstawionej pracy.

W trakcie obrony Doktorant powinien odnieść się do następującej kwestii:

- Główne linie fotoluminescencji w badanych perowskitach są nazywane w pierwszej publikacji E1, w drugiej „free exciton” (FX), a w trzeciej „near band edge exciton” (NBE). Jak Doktorant uzasadnia te różnice w nazewnictwie?

Czwarta publikacja (P4) ukazała się w czasopiśmie **Journal of Materials Chemistry C** (IF – 5,1, 140 punktów ministerialnych). W mojej opinii jest to najciekawsza, ale i najbardziej kontrowersyjna publikacja wchodząca w skład rozprawy. Dotyczy ona badań perowskitów miedziowych $(\text{PMA})_2\text{CuBr}_4$ oraz $(\text{PMA})_2\text{CuCl}_4$. Przedstawiając analizę porównawczą termochromizmu i piezochromizmu tych materiałów pokazano, że zarówno temperatura, jak i ciśnienie wywołują znaczące zmiany koloru polegające na przesunięciu ku czerwieni, z czego wynika zupełnie nieoczywisty wniosek, że rozszerzalność cieplna oraz ściskanie mechaniczne oddziałują na krajobraz elektronowo-fononowy badanych materiałów w zasadniczo różny sposób. Jak słusznie stwierdzono w dyskusji wyników, temperaturowe i ciśnieniowe zmiany przerwy energetycznej w badanych perowskitach są złożonym zagadnieniem i znaczącą rolę może odgrywać w nich oddziaływanie elektron/ekscyton-fonon, jednak wyjaśnienie tego efektu wymaga głębszych badań, w tym badań teoretycznych. W zupełności zgadzam się z tą konkluzją i bardzo żałuję, że prezentowane wyniki doświadczalne nie zostały wsparte głębszą analizą teoretyczną obserwowanych efektów. Ponadto moje duże zastrzeżenia i niezgodę na prezentację tak interesujących wyników budzi przedstawianie zmian w przerwie energetycznej w nanometrach, które nie są jednostką energii, lecz jednostką odwrotności energii, w związku z czym **małe** wartości w nanometrach kojarzą się raczej z **dużymi** wartościami energii i podawanie różnic wielkości energetycznych w nanometrach jest bardzo mylące i trudne do porównań. Czytanie i analiza tak przedstawionych danych są bardzo utrudnione.

W trakcie obrony Doktorant powinien odnieść się do następujących kwestii:

- Wartości skośnej przerwy energetycznej $(\text{PMA})_2\text{CuBr}_4$ oraz $(\text{PMA})_2\text{CuCl}_4$ wynikające z wykresów przedstawionych na Rys. 1 oraz ich dyskusja w tekście publikacji wydają się zamienione: omawiana w tekście przerwa energetyczna $(\text{PMA})_2\text{CuBr}_4$ jest mniejsza niż $(\text{PMA})_2\text{CuCl}_4$, natomiast z Rys. 1 wynikają odwrotne relacje, wskazując na zamianę danych na rysunku. Proszę o skomentowanie tych sprzeczności.
- Wyjaśnienie rozbieżności wartości przerwy energetycznej $(\text{PMA})_2\text{CuBr}_4$ wyznaczonej w przedstawionych badaniach oraz w literaturze jest niefizyczne: bez względu na to, czy absorpcja d-d zachodzi w zakresie podczerwonym, czy jakimkolwiek innym, elektrony z powłoki 3d bromu uczestniczą w tworzeniu przerwy energetycznej perowskitu i nie można ich pomijać w omawianiu termo- i piezochromizmu badanych materiałów. Proszę o wyjaśnienie takiego podejścia prezentowanego w tej publikacji.
- Grubość metalowej uszczelki tworzącej komorę dla próbek wymieniona na str. 118 wynosi 50 μm , natomiast grubość próbki wkładanej do komory wynosi od 30-40 μm (str. 116) do 50 μm (str. 115), co oznacza, że podczas pomiarów ciśnieniowych próbka mogła być poddana raczej

ciśnieniom jednoosiowym niż hydrostatycznym. Proszę o skomentowanie tych danych.

Czwarty rozdział dysertacji stanowi podsumowanie przeprowadzonych badań. Na początku tego rozdziału mgr inż. Rafał Bartoszewicz umieścił tabelę z zebranymi współczynnikami ciśnieniowymi w temperaturze 300 K ($\alpha_{300K}(p)$) oraz współczynnikami temperaturowymi ($\alpha(T)$) energii przerwy energetycznych wybranych hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych, pochodzącymi z literatury i wyników własnych. Uważam to za bardzo dobry pomysł i wartość dodaną rozprawy. Niestety, tabela 4.1 zawiera kilka błędów polegających na złych znakach współczynników $\alpha(T)$ dla $(PMA)_2CuCl_4$ i $(PMA)_2CuBr_4$ oraz współczynników $\alpha_{300K}(p)$ dla $(PEA)_2PbBr_4$ i $(PEA)_2PbI_4$. Błędy w znakach zatarły fakt, że we wszystkich zebranych danych literaturowych znaki współczynników ciśnieniowych i temperaturowych są przeciwne, co oznacza, że w tych materiałach zarówno cieplne, jak i mechaniczne zmiany odległości międzyatomowych w sieci krystalicznej wpływają w taki sam sposób na zmianę przerwy energetycznej i jedynym wyjątkiem w zebranej w Tabeli 4.1 grupie hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych są przebadane przez Doktoranta $(PEA)_2PbBr_4$ i $(PEA)_2PbI_4$, co jest przecież ważnym wynikiem omawianym w rozprawie.

W dalszej części podsumowania Doktorant przedstawił zwięźle i przejrzysto najważniejsze wyniki uzyskane w wyniku realizacji pracy doktorskiej. Do tych wyników należy przede wszystkim:

- kompleksowa charakterystyka własności strukturalnych i optycznych materiałów o ekstremalnej czułości na przyłożone ciśnienie, liniowej w dużym zakresie ciśnień, co może znaleźć zastosowanie w nowej generacji precyzyjnych optycznych czujników ciśnienia;
- znalezienie klasy materiałów, w których rozszerzalność cieplna sieci krystalicznej oddziałuje na strukturę elektronowo-fononową w inny sposób niż ściskanie mechaniczne;
- postawienie śmiałej tezy, że w niektórych materiałach ciśnienie może jednocześnie zamykać przerwę energetyczną i wzmacniać potencjał lokalizacyjny samouwięzionych ekscytonów, jakkolwiek w mojej opinii obserwowane efekty wymagają dalszych badań eksperymentalnych wspartych analizą teoretyczną (np. pomiarów czasowo rozdzielonych w funkcji ciśnienia i/lub temperatury).

W końcowej części podsumowania Doktorant omawia ambitne plany przyszłych badań zainspirowanych wynikami niniejszej rozprawy i wskazuje wiele ciekawych możliwości zarówno pod kątem badań podstawowych, jak i potencjalnych zastosowań technologicznych.

Rozprawę kończy wspomniany już spis literatury, który stanowi uzupełnienie referencji wymienionych w załączonym cyklu publikacji oraz opis osiągnięć naukowych Autora, do których oprócz publikacji wchodzących w skład rozprawy należy pięć kolejnych pozycji opublikowanych w recenzowanych czasopiśmie z listy filadelfijskiej, a także uczestnictwo w międzynarodowej konferencji naukowej.

Podsumowując przedstawione wyniki badań i oryginalność rozwiązania problemu naukowego przez Doktoranta stwierdzam, że rozprawa prezentuje systematyczną analizę wybranej klasy bezołowiowych, dwuwymiarowych hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych w której połączono szczegółowe badania strukturalne i optyczne w celu ich kompleksowej charakterystyki. W mojej opinii istotnym osiągnięciem pracy jest wykazanie, że miękkość sieci

krystalicznej, zwykle postrzegana jako wada materiałów perowskitowych, może stanowić dodatkowy stopień swobody umożliwiający kontrolowanie ich właściwości optoelektronicznych. Takie ujęcie problemu świadczy o dojrzałości naukowej autora oraz umiejętności formułowania szerszych wniosków wykraczających poza analizę pojedynczych wyników eksperymentalnych.

Uwagi ogólne

Przedłożona do recenzji rozprawa jest logiczna i przemyślana. Zgromadzony i zanalizowany materiał doświadczalny zaprezentowany w rozprawie uważam za bardzo cenny i ważny. Praca została wykonana rzetelnie, zawiera nowe, dobrze zaplanowane badania eksperymentalne i ich szczegółową analizę. Warto podkreślić, że przedstawione rezultaty mają zarówno znaczenie poznawcze, jak i aplikacyjne.

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w postaci trzech publikacji znajdujących się w bazie Web of Science oraz jednego nierecenzowanego preprintu w otwartym serwisie arXiv. We wszystkich tych publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem oraz autorem korespondencyjnym (w pierwszej z nich wraz z Promotorem), co dobrze świadczy o jego naukowej dojrzałości i samodzielności. Na całkowity dorobek Doktoranta składa się w sumie 9 publikacji znajdujących się w bazie Web of Science. Według danych z tej bazy z dnia 29. VII. 2026 r. liczba cytowań tych publikacji była równa 28 (26 bez samocytowań), a indeks Hirscha opublikowanych prac = 3, co dobrze świadczy o wartości dorobku Doktoranta, zważywszy na fakt, że ukazały się one w ostatnich 3 latach.

Podsumowując, do mocnych stron Rozprawy należą:

- logiczna konstrukcja pracy – od przedstawienia podstaw teoretycznych, poprzez szczegółowy opis metod eksperymentalnych, prezentację wyników w postaci publikacji, do podsumowania i przedstawienia planów na przyszłość,
- opracowanie oraz wykorzystanie stanowiska umożliwiającego prowadzenie pomiarów wysokociśnieniowych w szerokim zakresie temperatur,
- kompleksowy zakres badań analizowanych materiałów,
- sposób interpretacji wyników: Doktorant nie poprzestaje na przedstawieniu zależności eksperymentalnych, lecz podejmuje próbę ich wyjaśnienia w oparciu o fizykę oddziaływań elektron-fonon, zmiany szerokości pasma oraz procesy lokalizacji ekscytonów.

Jednakże można też wskazać pewne niedociągnięcia, jak np.:

- sposób dyskusji wyników: Doktorant stosunkowo rzadko odnosi się do wyników innych grup badawczych, mimo że sam wskazuje, że literatura dotycząca wpływu ciśnienia hydrostatycznego na właściwości perowskitów zawiera liczne rozbieżności - bardziej krytyczne porównanie własnych rezultatów z wcześniejszymi doniesieniami pozwoliłoby jeszcze lepiej podkreślić oryginalność przeprowadzonych badań,
- w podsumowaniu wyników Doktorant koncentruje się przede wszystkim na ich znaczeniu

poznawczym, natomiast stosunkowo niewiele miejsca poświęca ograniczeniom przeprowadzonych badań: interesujące byłoby przedstawienie bardziej szczegółowej dyskusji dotyczącej stabilności badanych materiałów i ograniczeń wynikających z zastosowanych technik eksperymentalnych.

Podczas obrony Doktorant powinien odnieść się do następujących pytań:

- W jakim stopniu uzyskane zależności ciśnieniowe można uogólnić na inne grupy dwuwymiarowych perowskitów bezołowiowych?
- Jakie są, zdaniem Doktoranta, największe bariery praktycznego wykorzystania badanych materiałów w rzeczywistych urządzeniach optoelektronicznych?

Uwagi te mają jednak charakter dyskusyjny i nie umniejszają zasadniczej wartości rozprawy.

Uwagi szczegółowe i uwagi o charakterze redakcyjnym

Rozprawa została napisana w sposób zrozumiały i czytelny. Mam tylko niewielkie zastrzeżenia do edytorskiej strony rozprawy i dbałości o poprawność językową, jakkolwiek nie wpływa to na jej wartość merytoryczną. Poniżej podaję kilka przykładów:

- 1) na str. III w streszczeniu w języku polskim wkradła się kalka językowa: zamiast „medium transmitującego ciśnienie” powinno być „ośrodek przenoszący ciśnienie”,
- 2) na str. 17, 19-21 i dalej: Tabela 2.1, Rys. 2.1 – 2.3 i kilka dalszych rysunków nie są cytowane w tekście,
- 3) na str. 30: zamiast „ $\Delta\lambda$ - is the measured wavelength” powinno być „ λ - is the measured wavelength”,
- 4) str. 50: niepewności pomiarowe podaje się z dokładnością do dwóch, a nie trzech cyfr znaczących,
- 5) na str. 51: referencja [8] w Supporting Information nie odpowiada treści, której powinna dotyczyć i nie zawiera informacji o ośrodkach przenoszących ciśnienie,
- 6) na str. 83: sformułowanie „The STE emission at 40 K displays a what is positive pressure coefficient...” jest niegrammatyczne,
- 7) str. 115, Rys. S9 i S10 : zamiast „Wavelength” powinno być „Wavelength”,
- 8) w wielu pozycjach w spisie literatury nazwy perowskitów pisane są jako ciąg małych liter i cyfr, np. „mh₂pbb₄” [103], „cspbb₃” [104, 163, 164, 166], „mapbclxbr_{3-x}” [165] itd.

Te uchybienia i poczynione uwagi nie umniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej całej rozprawy. Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Rafała Bartoszewicza „*Beyond Lead: Pressure-Induced Electronic Tunability and Excitonic Control in 2D Tin and Copper Metal Halide Perovskites*” prezentuje wymagany ustawą poziom naukowy i stanowi oryginalne oraz wartościowe osiągnięcie naukowe Doktoranta. Wykazał się on bardzo dobrą znajomością fizyki badanych

materiałów, umiejętnością samodzielnego prowadzenia zaawansowanych badań eksperymentalnych oraz interpretacji uzyskanych wyników. Rozprawa wnosi istotny wkład do badań nad bezołowiowymi perowskitami halogenkowymi oraz dostarcza nowych informacji dotyczących mechanizmów odpowiedzialnych za wpływ ciśnienia i temperatury na ich właściwości elektronowe i ekscytonowe.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę wszystkie aspekty osiągnięć mgr inż. Rafała Bartoszewicza w konkluzji stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska p.t. *„Beyond Lead: Pressure-Induced Electronic Tunability and Excitonic Control in 2D Tin and Copper Metal Halide Perovskites”* spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tekst jednolity: Dz.U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.). Na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Rafała Bartoszewicza do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.