

Warszawa 27.07.2026

Politechnika Wrocławska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Wyb. Wyspiańskiego 27

50-370 Wrocław

Recenzja Pracy Doktorskiej mgr. Rafała Bartoszewicza pt. ***Beyond Lead: Pressure-Induced Electronic Tunability and Excitonic Control in 2D Tin and Copper Metal Halide Perovskites,***”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. ***Beyond Lead: Pressure-Induced Electronic Tunability and Excitonic Control in 2D Tin and Copper Metal Halide Perovskites,*** autorstwa mgr. Rafała Bartoszewicza, podejmuje aktualną tematykę badań nad bezołowiowymi, dwuwymiarowymi hybrydowymi perowskitami organiczno-nieorganicznymi (HOIPs). Szczególną uwagę poświęcono materiałom zawierającym kationy cyny (Sn^{2+}) i miedzi (Cu^{2+}), które są rozważane jako perspektywiczne materiały dla nowoczesnych zastosowań optoelektronicznych. Głównym celem pracy było zbadanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego i temperatury na strukturę elektronową, szerokość przerwy energetycznej oraz właściwości ekscytonowe badanych materiałów, a także określenie znaczenia miękkości sieci krystalicznej dla kształtowania ich właściwości optoelektronicznych.

Podstawę badań stanowi hipoteza, zgodnie z którą miękkość sieci krystalicznej determinuje konkurencję pomiędzy poszerzaniem pasma elektronowego a relaksacją sieci, decydując o zmianach przerwy energetycznej oraz stabilności ekscytonów samouwięzionych pod wpływem ciśnienia. W celu jej weryfikacji opracowano kompleksową metodologię eksperymentalną obejmującą spektroskopię transmisyjną, refleksyjną oraz fotoluminescencyjną prowadzoną w szerokim zakresie temperatur (20–320 K) i ciśnień hydrostatycznych dochodzących do około 11 GPa. Istotnym osiągnięciem było opracowanie metodyki pomiarów wykorzystującej zintegrowany układ komory diamentowej i kriostatu helowego oraz przeprowadzenie szczegółowej charakterystyki medium transmitującego ciśnienie Daphne 7575 w warunkach niskotemperaturowych.

Trzy spośród czterech prac stanowiących podstawę rozprawy zostały opublikowane w renomowanych, recenzowanych czasopismach międzynarodowych wydawnictw ACS i Royal Society of Chemistry (The Journal of Physical Chemistry Letters, ACS Materials Letters oraz Journal of Materials Chemistry C). Czwarta praca ma status preprintu w serwisie arXiv. Nie wpływa to na ocenę rozprawy, jednak należy zauważyć, że przedstawione w niej wyniki nie zostały jeszcze zweryfikowane w standardowym procesie recenzji naukowej. Wykazano, że dwuwymiarowe perowskity cynowe wykazują rekordowo wysoką czułość przerwy energetycznej na ciśnienie, opisaną ciśnieniowym współczynnikiem przerwy energetycznej dochodzącym do -187 meV/GPa , znacząco przewyższającym wartości notowane dla analogicznych materiałów ołowiowych.

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość efektywnego strojenia właściwości elektronowych tych materiałów oraz ich potencjalne zastosowanie w wysokoczułych optycznych sensorach ciśnienia. Badania bromkowego perowskitu cynowego wykazały odmienne zachowanie ekscytonów swobodnych i samouwięzionych podczas kompresji, umożliwiając zaproponowanie mikroskopowej interpretacji mechanizmów lokalizacji ekscytonów i powstawania małych polaronów. Z kolei analiza perowskitów miedziowych pozwoliła wykazać i zinterpretować różnice pomiędzy wpływem temperatury i ciśnienia na właściwości optyczne oraz stabilność strukturalną badanych materiałów, wskazując na odmienny wpływ obu czynników na oddziaływanie elektron–fonon.

Uzyskane rezultaty wskazują, że ciśnienie hydrostatyczne stanowi skuteczne narzędzie kontrolowania właściwości elektronowych i ekscytonowych bezołowiowych dwuwymiarowych perowskitów. Rozprawa wnosi istotny wkład do fizyki półprzewodników oraz badań nad materiałami funkcjonalnymi, pokazując, że miękkość sieci krystalicznej, często postrzegana jako ograniczenie materiałowe, może być traktowana jako regulowany stopień swobody w projektowaniu adaptacyjnych materiałów i urządzeń optoelektronicznych nowej generacji.

Rozprawa doktorska sprawia bardzo dobre wrażenie. Jest logicznie skonstruowana, napisana przejrzystym językiem i prezentuje wysoki poziom merytoryczny. Na podkreślenie zasługuje również dorobek publikacyjny Doktoranta wykraczający poza prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej, obejmujący współautorstwo prac opublikowanych w renomowanych, recenzowanych czasopismach międzynarodowych wydawnictw ACS, Royal Society of Chemistry, American Physical Society, AIP Publishing oraz Nature Portfolio. Publikacje te

potwierdzają aktywność naukową Doktoranta oraz jego zdolność do prowadzenia badań na poziomie odpowiadającym standardom uznanych czasopism o zasięgu międzynarodowym.

Obowiązkiem recenzenta jest jednak wskazanie kilku uwag i zastrzeżeń, które – w mojej ocenie – nie wpływają na ogólną pozytywną ocenę rozprawy.

1. Uwaga dotycząca struktury rozprawy. Konstrukcja rozprawy mogłaby zostać nieco udoskonalona. Autor przechodzi bezpośrednio od ogólnego omówienia klasy materiałów do opisu metod eksperymentalnych, natomiast charakterystyka poszczególnych badanych związków pojawia się dopiero w kolejnych publikacjach. Zamieszczenie na końcu Rozdziału 1 lub na początku Rozdziału 2 krótkiego podrozdziału przedstawiającego wszystkie badane materiały, uzasadniającego ich wybór oraz wskazującego ich najważniejsze właściwości ułatwiłoby czytelnikowi orientację przed analizą wyników. Ponadto, choć wymagane ustawowo streszczenie w języku polskim zostało zamieszczone w rozprawie, nie zostało uwzględnione w spisie treści ani jednoznacznie włączone do jej struktury. Z redakcyjnego punktu widzenia bardziej przejrzystym rozwiązaniem byłoby umieszczenie streszczenia w spisie treści jako integralnego elementu rozprawy.

2. Strona 27. Autor szczegółowo omawia rolę kationów Sn^{2+} i Cu^{2+} jako alternatyw dla ołowiu w perowskitach hybrydowych, natomiast pomija inne intensywnie badane układy bezołowiowe, oparte m.in. na Ge^{2+} , Bi^{3+} czy Sb^{3+} . Ponadto stwierdzenie sugerujące brak wcześniejszych badań wysokociśnieniowych dla perowskitów cynowych wydaje się zbyt kategoryczne. W literaturze można znaleźć prace poświęcone wpływowi ciśnienia hydrostatycznego na właściwości optyczne i strukturalne wybranych perowskitów Sn. Odniesienie się do tych publikacji z określeniem na czym polega nowość przedstawionych badań stanowiłoby kolejną wartość dodaną przedmiotowej rozprawy.

3. Rozdział 2.4.3 (Diamond Anvil Cell Configuration). Autor stwierdza, że w przypadku komór diamentowych typu *screw-driven DAC* regulacja ciśnienia wymaga każdorazowo ogrzania układu do temperatury pokojowej, ponownego schłodzenia oraz wykonania pomiaru. Sformułowanie to jest zbyt kategoryczne. Opisana procedura dotyczy wielu klasycznych konstrukcji śrubowych, jednak nie wszystkich. Istnieją rozwiązania umożliwiające regulację ciśnienia *in situ* również w komorach śrubowych, bez konieczności pełnego cyklu ogrzewania i chłodzenia. Niewątpliwą zaletą komory membranowej pozostaje natomiast możliwość zdalnej i precyzyjnej regulacji ciśnienia gazem, ograniczenie drgań mechanicznych oraz łatwiejsza realizacja pomiarów w niskich temperaturach.

4. Rozdział 2.4.4 (Pressure Medium). Autor wskazuje, że brak systemu do ładowania gazowych mediów ciśnieniowych uzasadniał zastosowanie oleju Daphne 7575, określając tę decyzję jako „optimal compromise”. Z oceną tą nie mogę się zgodzić. Z mojego wieloletniego doświadczenia w prowadzeniu eksperymentów wysokociśnieniowych wynika, że w przypadku precyzyjnych badań spektroskopowych prowadzonych pod ciśnieniem zastosowanie gazowego medium ciśnieniowego powinno być traktowane jako standard eksperymentalny, a nie rozwiązanie opcjonalne. Jest to szczególnie istotne podczas badań miękkich, dwuwymiarowych materiałów warstwowych, takich jak badane w rozprawie perowskity, w których nawet niewielkie naprężenia ścinające mogą wpływać na obserwowane właściwości optyczne oraz ich interpretację.

Tym bardziej zaskakuje fakt, że Autor poświęca znaczną część rozdziału analizie utraty hydrostatyczności oleju Daphne 7575, wskazując na ograniczenia tego medium, a następnie wykorzystuje je we wszystkich niskotemperaturowych pomiarach stanowiących podstawę rozprawy. W mojej ocenie argument, że brak odpowiedniej aparatury uzasadniał taki wybór, nie jest w pełni przekonujący. W laboratorium prowadzącym systematyczne badania wysokociśnieniowe warto rozważyć wyposażenie umożliwiające stosowanie gazowych mediów ciśnieniowych, które stanowią obecnie standard w precyzyjnych badaniach spektroskopowych. W mojej ocenie wybór medium Daphne 7575 stanowi najgorszy element części eksperymentalnej rozprawy i jest jednocześnie najpoważniejszym zastrzeżeniem przedstawionym w niniejszej recenzji. Nie podważa to wartości naukowej uzyskanych wyników, jednak zastosowanie gazowego medium ciśnieniowego pozwoliłoby ograniczyć wpływ naprężeń niehydrostatycznych i zwiększyłoby wiarygodność ilościowej analizy zmian właściwości optycznych badanych materiałów.

5. Rozdział 2.4.3 (Closing Diamond Anvil Cell). Autor podaje, że przed zamknięciem komory sprawdzano równoległość diamentów pod mikroskopem optycznym, nie wyjaśnia jednak, według jakiego kryterium oceniano poprawność ich ustawienia. Z punktu widzenia odtwarzalności eksperymentu zamieszczenie w opisie krótkiej informacji o sposobie weryfikacji równoległości zwiększyłoby wartość metodologiczną rozprawy.

6. Rozdział 2.4.5 (Pressure Calibration Procedure). Autor podaje, że ciśnienie wyznaczano na podstawie przesunięcia linii fluorescencyjnej R_1 rubinu z wykorzystaniem kalibracji Shen. Warto byłoby krótko uzasadnić wybór właśnie tej skali ciśnienia. W literaturze wysokociśnieniowej powszechnie stosowane są również kalibracje Piermariniego i Mao,

dlatego jedno–dwa zdania wyjaśniające, czy wybór kalibracji Shen wynikał z zakresu badanych ciśnień, większej dokładności tej skali czy też chęci zachowania zgodności z najnowszą literaturą, zwiększyłyby przejrzystość metodologiczną pracy.

7. Rozdziału 3.1. W opisie wkładu Autora do pierwszej publikacji stwierdzono: „The author designed and executed the experimental plan for combined pressure- and temperature-dependent optical spectroscopy, optimizing measurement conditions and data acquisition using the existing HP setup. All high-pressure PL and transmission measurements were performed by the author. Particular attention was devoted to establishing and validating hydrostatic conditions to ensure reliable determination of intrinsic pressure coefficients.”

Jednocześnie w materiałach uzupełniających do tej samej publikacji Autor pisze: „Daphne 7575 is not strictly hydrostatic at low temperatures, and its ability to maintain hydrostatic conditions decreases significantly with both temperature reduction and pressure increase. However, while Daphne 7575 does not remain fully hydrostatic at high pressures and low temperature, it maintains quasi-hydrostatic conditions, owing to its relatively low shear strength and soft solidification behavior.”

W mojej ocenie oba stwierdzenia nie są w pełni spójne. Skoro zastosowane medium ciśnieniowe nie zapewnia pełnej hydrostatyczności w całym zakresie prowadzonych eksperymentów, określenie „establishing and validating hydrostatic conditions” wydaje się zbyt daleko idące. Bardziej precyzyjne byłoby stwierdzenie, że przeprowadzono ocenę stopnia hydrostatyczności zastosowanego medium oraz oszacowano jego wpływ na uzyskane wyniki. Takie sformułowanie lepiej odzwierciedlałoby rzeczywiste ograniczenia zastosowanej metody eksperymentalnej i zwiększałoby przejrzystość metodologiczną pracy.

8. Podsumowanie. Autor wskazuje na potencjalne zastosowanie badanych materiałów jako wysokoczułych optycznych sensorów ciśnienia. Wniosek ten wydaje się interesujący, jednak w przedstawionej rozprawie nie został on zweryfikowany poprzez badania parametrów użytkowych potencjalnego sensora i dlatego należałoby go traktować bardziej jako perspektywę dalszych badań.

9. Bibliografia została przygotowana bardzo obszernie i obejmuje aktualną literaturę przedmiotu. Zauważyłem jednak kilka uchybień redakcyjnych, obejmujących powtórzenie

tych samych publikacji pod różnymi numerami (m.in. pozycje 76 i 138, 100 i 131, 105 i 119 oraz 146 i 148), a także niejednolity sposób zapisu niektórych nazw chemicznych i danych bibliograficznych. Uchybienia te mają charakter wyłącznie redakcyjny i nie wpływają na wartość merytoryczną rozprawy.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego z zakresu fizyki półprzewodników i materiałów funkcjonalnych oraz fizyki wysokich ciśnień. Autor wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań eksperymentalnych, krytycznej analizy uzyskanych wyników oraz ich właściwej interpretacji w świetle aktualnego stanu wiedzy. Uzyskane rezultaty wnoszą istotny wkład do badań nad bezołowiowymi dwuwymiarowymi perowskitami hybrydowymi oraz wskazują nowe kierunki ich dalszego rozwoju i potencjalnych zastosowań.

Przedstawione uwagi mają charakter przede wszystkim dyskusyjny, metodologiczny i redakcyjny. Nie podważają one wartości naukowej uzyskanych wyników ani zasadniczych wniosków rozprawy. Mam nadzieję, że ich omówienie podczas publicznej obrony przyczyni się do interesującej dyskusji naukowej oraz dalszego dopracowania przedstawionej metodyki badań.

W mojej ocenie rozprawa doktorska mgr. Rafała Bartoszewicza spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z późn. zm.). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr. Rafała Bartoszewicza do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

 Podpisano przez/ Signed by:
HENRYK
TEISSEYRE
Data/ Date: 28.07.2026 11:22
mSzafir