

Warszawa, 11.06.2026 r.

Prof. dr hab. inż. Michał Boćkowski

Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr. inż. Rafała Bartoszewicza

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

przygotowanej na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod opieką naukową prof. dr. hab. inż. Roberta Kudrawca oraz dr. inż. Artura Hermana

### 1. Informacje ogólne i charakter rozprawy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Rafała Bartoszewicza pt. *Beyond Lead: Pressure-Induced Electronic Tunability and Excitonic Control in 2D Tin and Copper Metal Halide Perovskites* dotyczy aktualnego i bardzo istotnego zagadnienia współczesnej fizyki półprzewodników oraz inżynierii materiałów optoelektronicznych, jakim jest zrozumienie i kontrola właściwości elektronowych oraz ekscytonowych bezołowiowych, dwuwymiarowych hybrydowych perowskitów halogenkowych.

Praca została przygotowana w języku angielskim. Ma charakter rozprawy eksperymentalnej, opartej na powiązanych tematycznie wynikach publikacyjnych, uzupełnionych obszernym wprowadzeniem teoretycznym, rozdziałem metodologicznym oraz syntetycznym podsumowaniem. Przedmiotem badań są wybrane dwuwymiarowe perowskity halogenkowe zawierające cynę i miedź, analizowane w funkcji temperatury oraz ciśnienia hydrostatycznego. Rozprawa obejmuje 160 stron, zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów, część wprowadzającą, opis metod eksperymentalnych, cztery części publikacyjne, podsumowanie, bibliografię oraz aneks dokumentujący dorobek publikacyjny i konferencyjny Doktoranta.

Już na wstępie należy stwierdzić, że rozprawa podejmuje problem naukowy o dużym znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym. Klasyczne perowskity ołowiowe należą do najlepiej rozpoznanych materiałów dla fotowoltaiki, detekcji promieniowania i optoelektroniki, jednak

ich toksyczność oraz ograniczona stabilność chemiczna stanowią poważną przeszkodę dla zastosowań. Poszukiwanie alternatyw opartych na jonach  $\text{Sn}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  jest zatem kierunkiem nie tylko modnym, ale przede wszystkim naukowo i technologicznie uzasadnionym. Doktorant dobrze identyfikuje tę lukę badawczą i formułuje pracę wokół pytania, czy miękkość sieci krystalicznej, zwykle traktowana jako problem materiałów perowskitowych, może stać się użytecznym stopniem swobody w projektowaniu właściwości optoelektronicznych.

## 2. Cel pracy i oryginalność problemu badawczego

Główna hipoteza rozprawy została sformułowana jasno i przekonująco. Autor zakłada, że miękkość sieci krystalicznej hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych, zależna od składu chemicznego, struktury warstwowej i rodzaju kationów, determinuje konkurencję pomiędzy poszerzaniem pasma elektronowego a energią relaksacji sieci. Konkurencja ta wpływa na ewolucję przerwy energetycznej, stabilność ekscytonów samouwięzionych oraz mechanizmy lokalizacji nośników pod wpływem kompresji.

Tak postawiony problem badawczy uważam za oryginalny i dobrze dobrany. Nie sprowadza się on do prostego pomiaru przesunięcia krawędzi absorpcji lub maksimum fotoluminescencji, ale dotyczy głębszej relacji między strukturą krystaliczną, sprzężeniem elektron-fonon, zmianą nakładania orbitali oraz lokalizacją ekscytonów. W rozprawie wyraźnie widać, że Autor rozumie złożoność zjawisk zachodzących w miękkich, warstwowych półprzewodnikach i nie próbuje redukować ich do jednego prostego mechanizmu.

Na uznanie zasługuje również fakt, że ciśnienie hydrostatyczne zostało potraktowane jako „czysty” parametr termodynamiczny, pozwalający zmieniać odległości międzyatomowe i kąty wiązań bez konieczności wprowadzania nieporządku chemicznego. Jest to szczególnie ważne w materiałach perowskitowych, w których niewielkie modyfikacje strukturalne mogą prowadzić do dużych zmian właściwości optycznych. W tym sensie rozprawa wnosi istotny wkład do fizyki miękkich półprzewodników i do badań nad materiałami reagującymi na bodźce zewnętrzne.

## 3. Struktura pracy i zastosowane metody badawcze

Struktura rozprawy jest logiczna i właściwa dla pracy doktorskiej o charakterze publikacyjnym. Rozdział pierwszy przedstawia podstawy fizyczne hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych, ze szczególnym uwzględnieniem roli redukcji wymiarowości, elastyczności oktaedrow, sprzężenia spin-orbita, sprzężenia elektron-fonon oraz zjawiska samouwięzienia ekscytonów. Rozdział drugi zawiera opis metod eksperymentalnych, w tym spektroskopii



odbiciowej, transmisyjnej i fotoluminescencyjnej, pomiarów temperaturowych, techniki wysokociśnieniowej z wykorzystaniem komory z kowadłami diamentowymi oraz procedur kalibracji ciśnienia.

Część metodologiczna zasługuje na bardzo wysoką ocenę. Doktorant wykorzystał komplementarne techniki spektroskopowe, dzięki czemu mógł porównywać informacje pochodzące z absorpcji, odbicia i fotoluminescencji. Pomiary prowadzone były w szerokim zakresie temperatur i ciśnień, co pozwoliło oddzielać efekty wynikające z rozszerzalności cieplnej, sprzężenia elektron-fonon oraz kompresji mechanicznej. Szczególnie wartościowe jest połączenie komory z kowadłami diamentowymi z kriostatem helowym oraz wykorzystanie fluorescencji rubinu do kalibracji ciśnienia.

Bardzo pozytywnie oceniam dbałość o kontrolę warunków eksperymentalnych. Próbkę były przechowywane i przygotowywane w atmosferze argonu, przy bardzo niskiej zawartości tlenu i wilgoci, co ma zasadnicze znaczenie dla materiałów podatnych na degradację. Autor omawia również dobór medium przenoszącego ciśnienie, procedury zamykania komory kowadeł diamentowych (z ang. diamond anvil cell; DAC), geometrię pomiaru i sposoby minimalizowania efektów niehydrostatycznych.

Za szczególnie cenne uważam systematyczne określenie granic hydrostatyczności medium Daphne 7575 w funkcji temperatury. Autor wykazał, że medium to zachowuje charakter hydrostatyczny do około 5,3 GPa w temperaturze pokojowej, natomiast granica ta znacząco spada wraz z obniżaniem temperatury. Wykorzystanie poszerzenia i rozszczepienia linii fluorescencji rubinu jako kryterium oceny hydrostatyczności świadczy o dużej świadomości eksperymentalnej Doktoranta. W badaniach wysokociśnieniowych tego rodzaju kwestie decydują o wiarygodności interpretacji wyników.

#### **4. Najważniejsze wyniki naukowe**

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam przede wszystkim wykazanie bardzo silnego ciśnieniowego strojenia przerwy energetycznej w dwuwymiarowych perowskitach cynowych. W układach jodkowych zawierających cynę Autor uzyskał współczynniki ciśnieniowe sięgające około  $-187 \text{ meV/GPa}$ . Jest to wynik bardzo znaczący i, w mojej ocenie, jeden z centralnych rezultatów całej rozprawy. Tak duża czułość przerwy energetycznej na ciśnienie nie tylko poszerza wiedzę o fizyce tych materiałów, ale wskazuje również na potencjalne zastosowania w wysokoczułych optycznych sensorach ciśnienia.



Drugim bardzo ważnym wynikiem jest analiza zachowania związku  $(4\text{FPEA})_2\text{SnBr}_4$ , w którym zaobserwowano rozdzielenie odpowiedzi emisji bliskiej krawędzi pasma oraz emisji ekscytonów samouwięzionych. Emisja bliska krawędzi pasma przesuwana się pod wpływem kompresji ku niższym energiom, natomiast emisja związana z ekscytonami samouwięzionymi wykazuje przesunięcie ku wyższym energiom. Jest to obserwacja nietrywialna i bardzo interesująca z punktu widzenia fizyki ekscytonów, ponieważ wskazuje, że kompresja nie działa jedynie poprzez proste zwiększenie nakładania orbitali, ale zmienia także krajobraz energetyczny lokalizacji nośników, stabilizację małych polaronów i relaksację sieci.

Trzecim ważnym elementem rozprawy jest porównanie termochromizmu i piezochromizmu w perowskitach miedziowych  $(\text{PMA})_2\text{CuX}_4$ , gdzie  $\text{X} = \text{Cl}$  lub  $\text{Br}$ . Autor pokazuje, że choć zmiana temperatury i przyłożenie ciśnienia mogą prowadzić do przesunięć widmowych w podobnym kierunku, to mechanizmy odpowiedzialne za te efekty są zasadniczo różne. Rozszerzalność cieplna i kompresja mechaniczna nie powinny być traktowane jako proste, wzajemnie odwracalne perturbacje. Jest to istotny wniosek metodologiczny i fizyczny, ważny także dla szerszej interpretacji danych literaturowych dotyczących perowskitów.

Czwartym osiągnięciem jest samo zbudowanie spójnego obrazu zależności pomiędzy miękkością sieci, kompresją, strukturą elektronową i lokalizacją ekscytonów. Rozprawa nie jest przypadkowym zbiorem pomiarów wykonanych na kilku materiałach, lecz konsekwentną próbą odpowiedzi na pytanie, kiedy miękka sieć sprzyja delokalizacji nośników, a kiedy prowadzi do relaksacji lokalnej i samouwięzienia ekscytonów. W tym sensie praca ma wyraźny wymiar koncepcyjny.

## 5. Dorobek publikacyjny i samodzielność Doktoranta

Dorobek publikacyjny związany z rozprawą oceniam bardzo wysoko. Wyniki wchodzące w skład pracy zostały przedstawione w artykułach opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych, takich jak *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *ACS Materials Letters* oraz *Journal of Materials Chemistry C*, a także w pracy udostępnionej jako preprint. Ponadto Doktorant posiada dodatkowe publikacje niezwiązane bezpośrednio z rozprawą, co świadczy o jego aktywności naukowej i dobrym osadzeniu w środowisku badawczym.

Z treści rozprawy wynika, że mgr inż. Rafał Bartoszewicz odegrał zasadniczą rolę w zaplanowaniu i wykonaniu pomiarów optycznych, analizie danych, opracowaniu procedur wysokociśnieniowych, interpretacji wyników oraz przygotowaniu materiału publikacyjnego. Jednocześnie praca korzysta ze współpracy z grupami zajmującymi się syntezą materiałów oraz



analizą obliczeniową. Taki model prowadzenia badań jest typowy dla współczesnej fizyki materiałów i nie umniejsza wkładu Doktoranta; przeciwnie, pokazuje jego zdolność do pracy w interdyscyplinarnym zespole i do integrowania wyników pochodzących z różnych źródeł.

W mojej ocenie rozprawa w pełni potwierdza, że Doktorant posiada bardzo dobrą wiedzę teoretyczną w reprezentowanej dyscyplinie, potrafi samodzielnie prowadzić zaawansowane badania eksperymentalne oraz umie krytycznie interpretować złożone dane spektroskopowe.

## 6. Uwagi krytyczne

Rozprawa jest pracą bardzo dobrą, miejscami znakomitą, jednak recenzja powinna wskazać również elementy wymagające doprecyzowania.

Po pierwsze, część podsumowująca mogłaby być nieco bardziej rozbudowana. Przy pracy opartej na kilku artykułach szczególnie ważne jest syntetyczne wskazanie, które wnioski mają charakter uniwersalny dla badanych dwuwymiarowych perowskitów bezołowiowych, a które są specyficzne dla konkretnego składu chemicznego, rodzaju halogenku lub typu kationu organicznego. Autor taką syntezę przedstawia, ale moim zdaniem mogłaby ona zostać rozwinięta w formie bardziej ilościowego porównania wszystkich badanych materiałów.

Po drugie, pewnego doprecyzowania wymaga fragment dotyczący alternatywnych mediów ciśnieniowych. Autor słusznie zauważa, że gazy szlachetne, takie jak He i Ar, mogą zapewniać bardzo dobre warunki w eksperymentach w kowadłach diamentowych, jednak w przypadku argonu należy pamiętać, że w temperaturze pokojowej zestala się on przy stosunkowo niskim ciśnieniu. Powyżej tej wartości argon powinien być traktowany nie jako ciekłe medium hydrostatyczne, lecz raczej jako miękkie medium quasi-hydrostatyczne. Uwaga ta nie podważa wyników pracy, ponieważ w przedstawionych badaniach użyto medium Daphne 7575, którego ograniczenia Autor sam bardzo starannie scharakteryzował. Warto jednak, aby w finalnej wersji rozprawy sformułowanie dotyczące argonu było bardziej precyzyjne.

Powyższe uwagi nie zmieniają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy.

## 7. Ocena końcowa i wniosek

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Rafała Bartoszewicza stanowi oryginalne, wartościowe i bardzo dobrze udokumentowane osiągnięcie naukowe. Autor podjął ważny problem badawczy, zastosował zaawansowane i właściwie dobrane metody eksperymentalne, uzyskał wyniki o dużym znaczeniu poznawczym oraz przedstawił ich spójną interpretację fizyczną. Szczególnie wysoko oceniam bardzo duże współczynniki ciśnieniowego strojenia przerwy energetycznej w perowskitach cynowych, analizę ekscytonów samouwięzionych w

warunkach kompresji oraz systematyczne podejście do problemu hydrostatyczności w pomiarach wysokociśnieniowych.

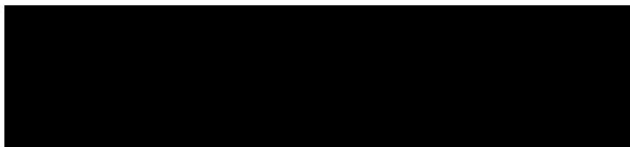
Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Rafała Bartoszewicza pt. *Beyond Lead: Pressure-Induced Electronic Tunability and Excitonic Control in 2D Tin and Copper Metal Halide Perovskites* spełnia wymagania określone w art. 187 ust. 1–3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydata w reprezentowanej dyscyplinie, potwierdza jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

W związku z powyższym wnoszę do właściwej Rady Dyscypliny Naukowej Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Rafała Bartoszewicza i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

### **8. Wniosek o wyróżnienie rozprawy**

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy rozprawy, aktualność i znaczenie podjętej tematyki, oryginalność uzyskanych wyników, znakomity warsztat eksperymentalny, jakość dorobku publikacyjnego oraz wyraźny wkład Doktoranta w rozwój badań nad bezołowiowymi dwuwymiarowymi perowskitami halogenkowymi, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Rafała Bartoszewicza.

Wniosek ten uzasadniam w szczególności tym, że rozprawa wykracza poza standardowe wymagania stawiane pracom doktorskim. Zawiera wyniki o wysokiej oryginalności, w tym jedne z największych raportowanych współczynników ciśnieniowego strojenia przerwy energetycznej w badanej klasie materiałów, dostarcza nowego spojrzenia na stabilność ekscytonów samouwięzionych pod wpływem kompresji oraz pokazuje, że miękkość sieci krystalicznej może być traktowana jako funkcjonalny parametr projektowania właściwości optoelektronicznych. W mojej ocenie rozprawa stanowi bardzo istotny wkład w rozwój fizyki półprzewodników perowskitowych i w pełni zasługuje na wyróżnienie.



prof. dr hab. inż. Michał Boćkowski