



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Miriam Karpińskiej  
pt. „Energy transfer mechanisms in stacks composed of a monolayer  
transition metal dichalcogenide and a Ruddlesden-Popper 2D  
perovskite”**

Przedstawiona mi do zaopiniowania rozprawa doktorska pani mgr Miriam Karpińskiej dotyczy badań nad nową klasą heterostruktur półprzewodnikowych złożonych z dwuwymiarowych kryształów dichalkogenków metali przejściowych (*TMD – transition metal dichalcogenide*) oraz cienkich warstw perowskitów. Praca koncentruje się na zbadaniu możliwych mechanizmów transferu wzbudzenia optycznego pomiędzy poszczególnymi częściami takiego hybrydowego układu, gdyż mechanizmy te są wciąż mało poznane, a procesy im towarzyszące nie do końca zrozumiane. W tym celu Doktorantka korzysta z kilku komplementarnych metod spektroskopowych, wspartych także wynikami pomiarów mikroskopowych i obliczeń struktury pasmowej dostarczonymi przez zespoły współpracujące z zagranicznych ośrodków. Tematyka ta wpisuje się w jeden z najważniejszych nurtów badań naukowych ostatnich lat w zakresie fizyki ciała stałego dotyczących zrozumienia własności elektronicznych i optycznych kryształów dwuwymiarowych oraz bardziej złożonych struktur z nich wykonanych.

Praca obejmuje ponad 130 stron i napisana jest w języku angielskim. Rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem do tematyki rozprawy, w którym omówiono aktualny stan wiedzy w zakresie podjętych badań, zdefiniowano i umotywowano cele rozprawy, a następnie przedstawiono strukturę pracy. Rozdział pierwszy opisuje podstawy teoretyczne zjawisk ekscytonowych w półprzewodnikach oraz układach dwuwymiarowych, w tym szczególności tych na bazie dichalkogenków metali przejściowych oraz perowskitów, a także możliwych mechanizmów transferu ładunku i energii. Rozdział drugi opisuje technologię przygotowania struktur oraz budowę heterostruktur (HS) jakie wybrano do badań (próbki wykonane były w innych ośrodkach), łączących następujące kombinacje cienkiej warstwy perowskitu i monowarstwy dichalkogenku: PEPI/WS<sub>2</sub>, PEPI/MoSe<sub>2</sub> i BAPI/MoSe<sub>2</sub> (gdzie PEPI to PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, PEA - phenylethylammonium, a BAPI to BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, BA – butylammonium). Rozdział 3 natomiast zawiera opis metod i układów spektroskopowych jakie Kandydatka wykorzystwała w swoich badaniach: pomiary widm odbicia (RL) i fotoluminescencji (PL), także w postaci map przestrzennych, spektroskopia wbudzeniowa (PLE) oraz fotoluminescencja czasowo-rozdzielcza.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów  
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79  
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl  
www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614  
NIP: 896-000-58-51  
Bank Zachodni WBK S.A.  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Rozdział czwarty przedstawia wyniki podstawowej charakteryzacji optycznej wszystkich badanych struktur. Jego głównym celem było określenie najważniejszych przejść optycznych zachodzących w poszczególnych częściach struktur, tzn. w warstwie dichalkogenku, w warstwie perowskitu, oraz w części heterostruktury gdzie nałożono oba materiały. Do orientacji po powierzchni próbek o złożonej geometrii posłużyły obrazy z mikroskopu optycznego dostarczone przez partnerów technologicznych. Poprzez porównanie widm odbicia i fotoluminescencji z różnych obszarów możliwe było wskazanie przejść optycznych związanych każdą z części składowych. W obszarze przejść podstawowych w monowarstwach TMD widma zdominowane są przez emisję z ekscytonu A ( $X_A$ ) oraz trionu (T), gdzie w  $WS_2$  obserwuje się dodatkowo niskoenergetyczną linię związaną z emisją z ekscytonów związanych na defektach, której odpowiednika brak jest w widmach warstw  $MoSe_2$ . Wysokoenergetyczna część widm (powyżej 2.3 eV), czyli w obszarze przerwy wzbronionej badanych perowskitów, zdominowana jest przez absorpcję/emisję neutralnego ekscytonu w tych materiałach. Porównanie z widmami z obszaru HS pozwoliło zidentyfikować linie widmowe wynikające z połączenia obu materiałów oraz prawdopodobnego transferu nośników lub energii pomiędzy nimi, które to szczegółowo zostały przedyskutowane w dwóch kolejnych rozdziałach. Do tej części pracy miałabym następujące pytania, na które liczę, że Doktorantka będzie mogła udzielić odpowiedzi na obronie:

- Dlaczego linii trionowej dla  $WS_2$ , widocznej w PL, nie widać w widmie odbicia? Dla warstw  $MoSe_2$  jest ona widoczna zarówno w RL jak i w PL?
- Nie do końca zrozumiała jest procedura wyłonienia linii w widmie odbicia dla układu  $WS_2/PEPI$  (opis na str. 53, poniżej rys. 4.2) – szkoda, że poszczególne kroki nie zostały pokazane. Autorka pisze, że z powodu zmienności widma tła po powierzchni części hBN struktury nie był możliwy pomiar widma reprezentatywnego, aby poprawnie wyznaczyć kontrast odbicia (aczkolwiek analogiczne podejście było skuteczne dla próbek omówionych w rozdz. 4.3 i 4.4). Ale zaraz potem pisze, że jednak od widm zmierzonych w części HS odejmuje widmo tła. Jakie, jak wyznaczone?
- Nie jest jasnym jakie przyjęto kryterium wyboru dopasowywania widm PL krzywymi Gaussa lub Lorentza, szczególnie, że same dopasowania nie są zwykle pokazywane, aby czytelnik sam mógł ocenić ich poprawność. Często wydaje się, że kształt linii widmowych nie pasuje do wybranej funkcji dopasowania. Czy dla każdego przypadku przeprowadzono wpierw analizę poprawności dopasowania, aby dokonać właściwego wyboru? Autorka co prawda stara się sugerować, że w przypadkach bardziej niejednorodnych dopasowanie Gaussem będzie odpowiedniejsze (np. w części HS), co w ogólności jest podejściem właściwym, ale nie jest w tym



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska  
Wydział Podstawowych Problemów  
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79  
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl  
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51  
Bank Zachodni WBK S.A.  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



konsekwentna i nie wiadomo w jaki sposób to oceniła. Wydaje się, że wybór jest wyłącznie intuicyjny i dość losowy. Co prawda nie będzie mieć on znaczącego wpływu na uzyskane wyniki oraz wnioski z nich płynące, ale niesie jednak pewne konsekwencje merytoryczne. Dla przykładu, jeśli autentycznie część z widm jest poszerzona jednorodnie (funkcja Lorentza), co oznacza zaniedbywalne niejednorodności, to wartość poszerzenia powinna być definiowana promienistym czasem życia. Czy tak jest? W niektórych przypadkach trudno w to uwierzyć, np. dla warstw perowskitów, dla których widma zdają się być poszerzone gaussowsko, a dopasowywano pikiem Lorentza?

W kolejnych dwóch rozdziałach Autorka gromadzi szereg eksperymentalnych argumentów, wpartych wynikami obliczeń struktury pasmowej metodą DFT, na istnienie transferu nośników lub energii (poprzez mechanizm dipolowy) dla wszystkich badanych heterostruktur. Dla przypadku PEPI/WS<sub>2</sub> argumentacja ta oparta jest głównie o analizę względnych intensywności linii emisyjnych trionu i neutralnego ekscytynu, wyznaczonych dla różnych części struktury, wskazujących na transfer dziur z warstwy WS<sub>2</sub> do perowskitu (dokładniej do części PBI<sub>6</sub><sup>4+</sup> poprzez PEA<sup>+</sup>). Analogiczną analizę przeprowadzono potem także dla układów PEPI/MoSe<sub>2</sub> oraz BAPI/MoSe<sub>2</sub> z takimi samymi jakościowo wnioskami. Scenariusz ten jest też najbardziej prawdopodobnym z punktu widzenia obliczonej struktury energetycznej i układu krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego. Do tej części rezultatów nasuwa się pytanie na ile uzasadnione jest zaniedbanie ewentualnego transferu elektronów z PBI<sub>6</sub><sup>4+</sup> poprzez tunelowanie przez barierę energetyczną z PEA? Autorka pisze tylko, że uznaje ten proces za mało prawdopodobny, bez przytaczania argumentów ilościowych. Ale ta bariera ma grubość zaledwie ok. 1 nm. I co więcej, dla wszystkich właściwie struktur obecne są stany elektronowe w WS<sub>2</sub> lub MoSe<sub>2</sub> w zakresie energii dna pasma przewodnictwa w PBI<sub>6</sub><sup>4+</sup>. Zagadnienie więc sprowadza się do określenia prawdopodobieństwa rezonansowego tunelowania przez ultra cienką barierę PEA lub BA. Czy takie szacunki próbowano robić? Wydaje się też, że całkowicie pominięto możliwość wydajnego pułapkowania fotogenerowanych nośników np. na defektach powierzchniowych, na interfejsie, etc. Proces taki częściowo tłumaczyłby zaobserwowany spadek intensywności linii X<sub>A</sub> oraz T w części HS, niezależnie od występowania transferu, a gdyby był asymetryczny (bardziej wydajny dla jednego typu nośników), to również wpływałby na równowagę ładunkową.

Widma wzbudzeniowe w zakresie absorpcji w warstwie perowskitu (z detekcją na liniach T lub X<sub>A</sub> TMD), wskazują jednoznacznie na istnienie jeszcze innych mechanizmów transferu wzbudzenia, tym razem z perowskitu do TMD. Dla przypadku PEPI/WS<sub>2</sub> wskazano dwa takie kanały transferu. W obu wykluczono możliwość bezpośredniego transferu nośników, zarówno elektronów jak i dziur, na



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79  
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl  
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51  
Bank Zachodni WBK S.A.  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



podstawie niedogodności energetycznej wynikającej z układu krawędzi pasm (zaniedbując przy tym ponownie możliwości tunelowania elektronów) oraz identycznego niemal przebiegów widm PLE przy detekcji w T albo w  $X_A$ , sugerujących brak istotnych zmian w bilansie ładunkowym na skutek transferu. Dlatego też sugerowanym mechanizmem jest oddziaływanie typu dipol-dipol, gdzie jako bardziej prawdopodobny przy większych separacjach przestrzennych obu części układu wskazano mechanizm Förstera, wymagający jednakże rezonansu energetycznego. Pokazano, że jest on możliwy pomiędzy stanem podstawowym ekscytonu w PEPI i stanem wzbudzonym ekscytonu  $X_A$  w  $WS_2$ , oraz pomiędzy ekscytonem na stanie wzbudzonym w PEPI, a stanem podstawowym ekscytonu  $X_B$  w  $WS_2$ .

W odróżnieniu od poprzedniego przypadku, w układach PEPI/ $MoSe_2$  oraz BAPI/ $MoSe_2$ , w obszarach HS zaobserwowano dodatkowe, szerokie pasmo emisyjne poniżej linii  $X_A$  oraz T, które powiązano z formowaniem się ekscytonów skośnych przestrzennie (*IX – inetrlayer exciton*), powstających z elektronów mających swoje minimum energetyczne w warstwie  $MoS_2$  i dziur przetransferowanych do PEPI lub BAPI. Istotnym argumentem za taką interpretacją były wyznaczone czasy zaniku fotoluminescencji. Uzyskano skrócenie czasów zaniku dla linii trionu w obszarze HS w stosunku do TMD, sugerujące dodatkowy kanał strat nośników (jak ucieczka dziur do warstwy perowskitu) oraz bardzo długie czasy życia dla linii IX wynikające z separacji przestrzennej nośników i zmniejszonego przekrycia funkcji falowych. Formowanie się takich ekscytonów potwierdzono także w pomiarach PLE, zarówno przy pobudzaniu w stan podstawowy ekscytonu  $X_B$  w  $MoSe_2$  jak i w PEPI.

W widmach PLE struktury BAPI/ $MoSe_2$  (przy detekcji w zakresie przejścia IX) zaobserwowano także dodatkowy pik przy energii ok. 2.53 eV pasujący do energii stanu podstawowego ekscytonu w BAPI i ekscytonu C w TMD, co wskazuje na możliwość transferu typu dipolowego, analogicznie jak to miało miejsce dla PEPI/ $WS_2$ . Efektu takiego nie zaobserwowano dla PEPI/ $MoSe_2$ , gdyż tam nie występuje wymagana zgodność energetyczna. Autorka eksponuje ten przykład jako możliwość manipulowania mechanizmami transferu wzbudzenia poprzez wybór perowskitu z inną grupą organiczną.

Lektura tej części rozprawy nasuwa następujące wątpliwości:

- Dostrzec można pewną niekonsekwencję w interpretacji pików w PLE przy detekcji w IX w zakresie pobudzania w energie przejść optycznych w PEPI lub BAPI. Dla przejścia przy 2.53 eV w BAPI Autorka argumentuje za dipolowym mechanizmem transferu (z powodu możliwości istnienia odpowiedniego rezonansu energetycznego), a dla przejść, które nie mają swojego rezonansowego odpowiednika w  $MoSe_2$  (2.36 eV dla PEPI i 2.38 eV dla BAPI), sugeruje (pośrednio, bo nie pisze o tym wprost), że to transfer



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska  
Wydział Podstawowych Problemów  
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79  
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl  
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51  
Bank Zachodni WBK S.A.  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



nośników jest odpowiedzialny za formowanie się IX. Ale do tego niezbędne są elektrony po stronie MoSe<sub>2</sub> (fotogenerowane dziury pozostają w minimum energii po stronie PBI<sub>6</sub><sup>4-</sup>). Jak to wytłumaczyć bez możliwości tunelowania elektronów z PBI<sub>6</sub><sup>4-</sup> poprzez barierę separującą z PEA lub BA, przy równocześnie wykluczonym rezonansie dipolowym?

- Na ile uzasadnione jest uśrednianie uzyskanych dwóch czasów zaniku dla pasma IX? Wyjaśnienie różnych czasów i nieeksponencjalnego charakteru zaniku brzmi bardzo spekulacyjnie. Mogłoby to być związane z nakładaniem się pików emisyjnych oznaczonych jako 1 i 2. Pomocny mógłby być wtedy pomiar zaników czasowych PL dla tak dobranego okna spektralnego, aby zminimalizować efekt złożenia obu pików w odpowiedzi  $I_{PL}(t)$ , np. jedno okno detekcji przy ok. 1.4 eV, a drugie powyżej 1.55 eV. Czy autorka dysponuje danymi nt. dyspersji czasów zaniku w obszarze całego pasma IX?

Rozprawa zakończona jest krótkim podsumowaniem najważniejszych jej wyników wraz z perspektywą dalszych badań w tym zakresie i wykonania ewentualnych dodatkowych eksperymentów, które już wykroczyły poza jej zakres. Praca jest w ogólności napisana poprawnie merytorycznie i językowo, a trudne zagadnienia przedstawione przejrzysto i bardzo przystępnie. Autorka nie ustrzegła się jednak kilku drobnych niejasności technicznych lub usterek redakcyjnych, których przykłady z obowiązku recenzenta podaję poniżej;

- Autorka miała do dyspozycji dwa różne układy do pomiarów czasowo-rozdzielczych, różniące się rozdzielczością czasową, z których zresztą korzystała. Nie jest jednak jasnym dlaczego zaniki o dłuższych stałych czasowych (np. rzędu 500 ns) nie mogły zostać zmierzone na układzie o większej rozdzielczości czasowej? Konieczne byłoby jedynie zastosowanie tzw. pulse pickera, aby zmniejszyć stosownie częstotliwość repetycji.
- Swoją drogą ciekawe dlaczego autorka nie skorzystała z możliwości jakie daje kamera smugowa (a przynajmniej o tym nie napisała). Obserwacja ewolucji całych widm emisyjnych w czasie mogłaby rzucić dodatkowe światło na zachodzące procesy, w tym np. dynamikę mechanizmów transferu wzbudzenia.
- Przy opisie rys. 3.6 napisano, że wyznaczona szerokość impulsu to 70 ps, co nie przystaje w ogóle to szerokości wynikającej z wykresu?
- Str. 51, „The optical microscope studies ...” → “The optical microscopy studies ...”
- Str. 57, napisano „two high-energy peaks at 2.093 eV (L3) and at 2.135 eV (L4) are also observed in the PL spectrum on bare PEPI, as shown by the red arrow in Figure 4.4 (b).”. Ale na rys. 4.4 (b) widoczny jest w tym miejscu jeden szeroki pik.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska  
Wydział Podstawowych Problemów  
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79  
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl  
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51  
Bank Zachodni WBK S.A.  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



- W niektórych przypadkach przydałyby się pola niepewności pomiarowych na wykresach i oszacowania dokładności wyznaczanych współczynników, jak np. w przypadku zależności intensywności fotoluminescencji od mocy pobudzania, które przeważnie dały wykładniki zależności potęgowej niewiele różniące się od jedności. Czy oszacowano jaka jest niepewność ich wyznaczenia, uwzględniająca również dokładność danych określających współrzędne poszczególnych punktów na wykresach?

**W podsumowaniu chciałbym podkreślić, iż wymienione drobne wątpliwości merytoryczne, wynikające głównie z dociekliwości czytającego, ani też usterki redakcyjne, nie obniżają dużej wartości naukowej uzyskanych przez panią mgr Miriam Karpińską rezultatów, których część stała się podstawą dwóch publikacji w renomowanych czasopismach. Wnoszą one istotny wkład do tego obszaru badań, oraz przynoszą nową wiedzę nt. fizyki zjawisk związanych z transferem ładunku i energii w złożonych układach niskowymiarowych na bazie nowej klasy materiałów półprzewodnikowych. Dlatego też moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna. Rozprawa bez wątpienia stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a jej treść jednoznacznie potwierdza, że Kandydatka posiada także ugruntowaną ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauk fizycznych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Powyższe wypełnia wymogi określone w art. 187 ust. 1 i ust. 2 Ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.). Dlatego też z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie pani mgr Miriam Karpińskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.**



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów  
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79  
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl  
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51  
Bank Zachodni WBK S.A.  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434