



UNIwersytet Warszawski

Prof. dr hab. Andrzej Wyszomółek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: Andrzej.Wyszomolek@fuw.edu.pl

Warszawa, 7 marca 2024

**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”**

Rozprawa doktorska mgr Miriam Karpińskiej obejmuje badania struktur (stosów) złożonych z materiałów warstwowych (kryształów 2D) zwanych czasem NonoLego. Jest to bardzo aktualny nurt światowych badań w obszarze nanotechnologii zainicjowany przez odkrycia związane z grafenem. Stosy warstw materiałów o różnych właściwościach (metalicznych, półprzewodnikowych, izolujących, nadprzewodzących) dostarczają unikatowych możliwości w zakresie konstrukcji urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych nowej generacji. Układy składające się z warstw związanych oddziaływaniami Van der Waalsa pozwalają uniknąć problemów typowych dla metod epitaksjalnych, wynikających z niedopasowania stałych sieciowych tworzących je elementów. Z zastosowaniami warstw kryształów 2D wiąże się jednak szereg pytań zakresu fizyki podstawowej dotyczących procesów w nich zachodzących, np. zjawiska przekazu wzbudzenia pomiędzy poszczególnymi warstwami w stosie. W swojej rozprawie mgr Miriam Karpińska podjęła się badań transferu wzbudzeń pomiędzy monowarstwami dichalkogenków metali przejściowych (WS_2 , $MoSe_2$) oraz dwuwymiarowych hybrydowych perowskitów organicznie-nieorganicznych, zawierających fenyloaminę (PEA) o wzorze sumarycznym PEA_2PbI_4 (w skrócie PEPI) oraz butyloaminę (BA) o wzorze sumarycznym BA_2PbI_4 (w skrócie BAPI). Oba użyte perowskity 2D wykazują strukturę Ruddlesdena-Poppera. Jest bardzo interesujące, że takie struktury tworzą naturalne studnie kwantowe (warstwy nieorganiczne), w których bariery tworzone są przez warstwy organiczne. Dobierając liczbę warstw nieorganicznych można uzyskać studnie o różnej szerokości, a zatem różną separację energetyczną poziomów elektronowych i dziurowych. Można więc w ten sposób sterować energią wzbudzeń ekscytonowych w szerokim zakresie energii. Taki układ wydaje się być bardzo wdzięcznym obiektem badań procesów transferu wzbudzeń pomiędzy dichalkogenkami metali przejściowych a perowskitami. Aktualny stan wiedzy na temat tych procesów jest ciągle bardzo ograniczony. W tym kontekście bardzo interesujące jest zbadanie, czy w takim modelowym systemie za transfer wzbudzenia odpowiada transfer ładunku (ang. CT), nieradiacyjny proces transferu energii (rezonansowy proces Foerstera – FRET czy też proces Dexter). Eksperymentalne rozróżnienie tych mechanizmów jest bardzo trudne. Badania przeprowadzone przez mgr Miriam Karpińską wskazują, że odpowiednio dobierając warstwy dichalkogenków oraz perowskitów można tymi procesami sterować. Dostarczają one nowych,

interesujących informacji o procesach transferu wzbudzenia w strukturach hybrydowych złożonych z dichalkogenków metali przejściowych oraz perowskitów i stanowią znaczący wkład w rozwój dyscypliny naukowej nauki fizyczne. Za najbardziej interesujący wynik uważam wykazanie, że przy odpowiednim ułożeniu pasm w strukturach warstwowych złożonych z monowarstw dichalkogenków z perowskitami 2D możliwe jest jednoczesne występowanie transferu ładunku (CT) oraz nieradiacyjnego transferu energii (ET), a przy odpowiednim doborze komponentów w stosie dominującym procesem jest transfer ładunku.

Rozprawa składa się z 7. rozdziałów uzupełnionych bibliografią. Każdy z rozdziałów jest poprzedzony krótkim streszczeniem. Bardzo podoba mi się ten pomysł - ułatwia czytanie i przyswojenie treści zawartych w rozprawie.

Rozdział 1 zawiera wprowadzenie do tematu pracy, w którym przybliżone zostały zagadnienia ważne z punktu widzenia podjętych badań. Omówione zostały właściwości ekscytonów w półprzewodnikach i strukturach dwuwymiarowych (2D) z uwzględnieniem specyficznych cech ekscytonów w kryształach warstwowych. Zwięźle przedstawione zostały właściwości optyczne monowarstw dichalkogenków metali przejściowych (TMD) i perowskitów 2D. Przedstawiono różnice pomiędzy głównymi mechanizmami transferu wzbudzeń w heterostrukturach van der Waalsa. Jest to bardzo ważne z punktu widzenia całej rozprawy. Mam tylko drobną uwagę dotyczącą nomenklatury związanej z opisem poziomów energetycznych w studniach zobrazowanych schematycznie na rys. 1.17. Nie nazywałbym względnej zmiany energii stanów elektronowych i dziurowych wynikającej z kwantyzacji, zmianą przerwy energetycznej, nawet jeśli mówilibyśmy o przerwie ekscytonowej. Być może jednak czegoś nie zrozumiałem i prosiłbym o wyjaśnienie tej kwestii.

W rozdziale 2 przedstawiono opis wzrostu monowarstw WS_2 metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz syntezę kryształów perowskitów PEPI i BAPI. Przedstawione zostały poszczególne etapy przygotowania heterostruktur PEPI/ WS_2 , PEPI/ $MoSe_2$ oraz BAPI/ $MoSe_2$. We wstępie do tego rozdziału mgr Miriam Karpińska wskazała grupy i osoby, które wytworzyły badane struktury złożone z perowskitów i monowarstw dichalkogenków metali przejściowych. Warto podkreślić, że mamy tu do czynienia z wiodącymi na świecie ośrodkami. W strukturach używano zarówno płatków eksfoliowanych z komercyjnych kryształów hBN (HQ Graphene) oraz materiału hodowanego w National Institute for Materials Science w Japonii. Czy ten wybór był podyktowany specyficznymi właściwościami kryształów hBN z tych dwóch źródeł?

W rozdziale 3 przedstawiono układy eksperymentalne do spektroskopii optycznej, które zostały zastosowane do zbadania właściwości heterostruktur: do pomiarów fotoluminescencji, odbicia światła, ekscytacji fotoluminescencji oraz pomiarów luminescencji rozdzielonej czasowo. Zaprezentowano przykładowe widma uzyskiwane przy użyciu każdej z metod, ze zwróceniem uwagi na szczegóły techniczne. Ważnym elementem tego rozdziału było wyznaczenie przestrzennej zdolności rozdzielczej układu do mapowania luminescencji oraz odbicia, co ma kluczowe znaczenie w analizie transferu wzbudzeń pomiędzy warstwami perowskitów i monowarstw dichalkogenków metali przejściowych, które nakładały się w pewnym ograniczonym obszarze.

W rozdziale 4 zaprezentowane zostały wyniki spektroskopowe dla przejść ekscytonowych w warstwach tworzących struktury, w których badano transfer wzbudzeń. Wykorzystano do tego celu metodę odbicia światła (RL) oraz fotoluminescencji (PL).

Szczegółowa analiza uzyskanych widm pozwoliła na zidentyfikowanie stanów ekscytonowych w obszarach, których materiały składowe miały kontakt jedynie z hBN oraz w obszarach, w których warstwy perowskitowe i dichalkogenkowe się przykrywały. Rozdział ten stanowi bardzo dobre przygotowanie do prezentacji i analizy wyników transferu wzbudzeń prezentowanego w kolejnych rozdziałach. Szczególnie istotne wydaje mi się zidentyfikowanie redystrybucji nośników pomiędzy poszczególnymi warstwami, oparty o analizę widm luminescencji i odbicia, w którym zaobserwowano linie związane z ekscytonami naładowanymi. Ich obecność przekonująco wyjaśniono dokładniej w kolejnych rozdziałach jako efekt specyficznego układu energii wierzchołków pasma walencyjnego (faworyzującego transfer dziur) oraz układu minimów pasma przewodnictwa, który blokuje transfer elektronów pomiędzy warstwami tworzącymi strukturę. Mam pytanie dotyczące rys. 4.1. Można odnieść wrażenie, że warstwa PEPI wykazuje pewne niejednorodności (jasne plamki). W przypadku warstwy BAPI (rys. 4.10) takich niejednorodności nie widać. Czy te niejednorodności są charakterystyczne dla wszystkich struktur z PEPI? Czy wiadomo jakiego rodzaju są to niejednorodności i jaki mają one wpływ na właściwości optyczne warstw PEPI?

W rozdziale 5. przedstawiono teoretyczne i eksperymentalne badania właściwości optoelektronicznych heterostruktur PEPI/WS₂. Zaprezentowane wyniki pokrywają się w dużej mierze z publikacją z 2021 roku w ACS Applied Materials & Interfaces (200 pkt. na Liście ministerialnej), w której mgr Miriam Karpińska jest pierwszą autorką. Artykuł był już cytowany 7 razy, co dobrze świadczy o jego znaczeniu dla społeczności naukowej. Rozdział 5. rozpoczyna się od analizy teoretycznej układu pasm w strukturze PEPI/WS₂ na podstawie obliczeń przeprowadzonych na Politechnice Drezdeńskiej. Analiza wyników pomiarów przestrzennych map luminescencji oraz pobudzania luminescencji, przeprowadzonych w niskiej temperaturze, pozwoliły Kandydatce do stopnia doktora na wykazanie, że w badanej strukturze PEPI/WS₂, dzięki specyficznemu układowi pasm możliwe jest współistnienie transferu wzbudzenia poprzez transfer ładunku (CT) jak również transfer energii (ET). Bardzo ważnym elementem tego rozdziału są pomiary pobudzania luminescencji, które jasno wskazują na występowanie rezonansowego transferu energii za pośrednictwem stanu podstawowego ekscytonów w PEPI oraz stanów wzbudzonych (X_B) ekscytonów w WS₂. Jest to bardzo ładny przykład wnikliwej analizy rezultatów spektroskopowych uzyskanych przy użyciu różnych metod eksperymentalnych i ich odniesienia do przewidywań teoretycznych.

Mam pytanie dotyczące analizy danych. Na rys. 5.5 przedstawiono wyniki badań stosunku intensywności emisji odpowiadającej rekombinacji trionu w stosunku do intensywności emisji związanej z ekscytonem neutralnym w obszarze WS₂ bez kontaktu z warstwą perowskitu oraz w części gdzie warstwy się przykrywają. Statystyczna analiza wyników wskazuje, że średnie wartości względnej intensywności emisji trionowej są większe dla obszaru z przekrywającymi się warstwami, niż dla warstw będących w kontakcie jedynie z hBN, jednak byłoby dobrze pokazać jak wyglądają dopasowania całego widma dla skrajnych sytuacji – tzn. z minimalną i maksymalną wartością stosunku intensywności emisji trion/ekscyton neutralny. Jak takie porównanie wygląda dla punktów o dużej intensywności np. w takim jak można dostrzec na mapie luminescencji przedstawionej na rys. 5.4, w okolicy położenia $x=19 \mu\text{m}$, $y = 15 \mu\text{m}$. To dałoby czytelnikowi przekonanie, że procedura dopasowania tak złożonego widma jest właściwa. Kolejne pytanie dotyczy obserwacji wzrostu natężenia linii L2 w WS₂ w pobliżu płatka PEPI. Jaki mógłby być powód, że widzimy podobne

wzmocnienie (rys. 5.9 (c)) również w warstwie BN. Czy to może być efekt transferu nośników pomiędzy obszarem krawędziowym płátka PEPI i warstwami BN?

W rozdziale 6 przedstawiono teoretyczne i eksperymentalne badania optyczne heterostruktur PEPI/MoSe₂ i BAPI/MoSe₂, które charakteryzują się innym układem pasm niż stopy PEPI/WS₂. Podobnie jak w rozdziale 5, również tu ważnym elementem analizy są obliczenia teoretyczne DFT wykonane na Politechnice Dreźnieńskiej. W przypadku tej struktury dominującym efektem jest transfer ładunku (CT). Prowadzi to do utworzenia ekscytonów skośnych o emisji przesuniętej ku czerwieni, potwierdzonych przy użyciu pomiarów czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji. Te ostatnie wskazują dobitnie, że długoczasowa emisję w tym obszarze jest rzeczywiście związana z ekscytonami skośnymi, w których rekombinujące nośniki znajdują się w różnych warstwach. Skośny charakter potwierdzają również otrzymane zależności energii emisji skośnej od mocy pobudzenia. Wyniki przedstawione w tej części rozprawy zostały opublikowane w czasopiśmie *Nanoscale* w roku 2022 (140 pkt. na Liście ministerialnej), a mgr Miriam Karpińska jest pierwszą autorką artykułu, który był już cytowany 8 razy. To bardzo dobry wynik świadczący o dobrym przyjęciu pracy przez środowisko naukowe.

Mam do tej części pytanie. Znaczące wydłużenie czasu rekombinacji powinno skutkować zwiększoną drogą dyfuzji ekscytonów skośnych poza obszar wzbudzenia. Czy wykonane zostały mapy przestrzenne dla większego obszaru próbki, przy ustalonej pozycji plamki lasera? One mogłyby potwierdzić, emisję z obszaru znacznie większego niż bezpośrednio pobudzany światłem lasera. Z punktu widzenia uzyskania kondensatu Bosego-Einsteina ważne jest osiągnięcie dużej koncentracji ekscytonów skośnych. Czy próbowano oszacować koncentrację ekscytonów w badanych strukturach, przy maksymalnej wykorzystywanej w eksperymentach mocy pobudzenia (np. stosując model kondensatora płaskiego)?

W ostatnim rozdziale pt. *Conclusions and outlook* mgr Miriam Karpińska zwięźle podsumowała najważniejsze wyniki rozprawy i zaproponowała dalsze kierunki badań. Nie ulega dla mnie wątpliwości, że sterowanie procesami transferu wzbudzenia pomiędzy składnikami struktury złożonej warstw materiałów 2D jest bardzo interesującym zagadnieniem, nie tylko z punktu widzenia zrozumienia procesów fizycznych zachodzących w tych układach ale również z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Jako rozszerzenie projektu Kandydatka do stopnia doktora proponuje zbadanie wpływu temperatury na procesy transferu wzbudzenia, które powinny pomóc odróżnić wkład procesów FRET oraz procesu Dexter'a o obserwowanej eksperymentalnie emisji światła. Chciałbym się dowiedzieć czego konkretnie Kandydatka spodziewa się po tych pomiarach? Podobnie jestem ciekaw jak pomiary pobudzenia luminescencji z wykorzystaniem światła spolaryzowanego pomogłyby w odróżnieniu różnych efektów transferu (CT, ET)?

Oprócz dwóch prac, bezpośrednio związanych z rozprawą doktorską, mgr Miriam Karpińska opublikowała jeszcze dwa artykuły w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej (obie posiadające po 140 pkt. na Liście ministerialnej). Wszystkie artykuły Kandydatki do stopnia doktora były cytowane dotychczas 19 razy (bez autocytowań) co pozwoliło na osiągnięcie mgr Miriam Karpińskiej indeksu $h=3$. Jest to bardzo dobry wynik, biorąc pod uwagę, że publikacje pochodzą z lat 2020-2023.

Mgr Miriam Karpińska zaprezentowała wyniki swoich badań w ramach jednego referatu pt. „Mechanism of electronic coupling in hybrid transition metal dichalcogenide-2D perovskite heterostructures” na konferencji nanoGE Spring Meeting 2022 oraz trzech plakatów prezentowanych na międzynarodowych konferencjach naukowych. Na konferencji Optics of Excitons in Confined Systems OECS17 otrzymała nagrodę Young Resercher Award za prezentację plakatu. Oznacza to, że potrafi dobrze prezentować swoje wyniki.

Mgr Miriam Karpińska wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia rozprawy. Są to oryginalne artykuły opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych, dobrze dobrane do poruszanych zagadnień.

Przechodząc do podsumowania uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Miriam Karpińskiej spełnia wymagania Art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z póź. zm). Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w zakresie dyscypliny naukowej nauki fizyczne. Kandydatka umiejętnie stosuje zaawansowane techniki eksperymentalne i efektywnie korzysta z różnorodnych metod analizy danych pomiarowych. Potrafi samodzielnie zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o istniejące modele teoretyczne. W mojej opinii osiągnęła poziom dojrzałego naukowca, który pozwala jej podjąć samodzielnie pracę naukową. Wnoszę więc o dopuszczenie mgr Miriam Karpińskiej do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową wyników uzyskanych przez mgr Miriam Karpińską, potwierdzoną dwoma publikacjami w bardzo dobrych czasopismach naukowych oraz to, że doktorantka była w nich pierwszą autorką i wniosła do nich dominujący wkład w postaci badań spektroskopowych stanowiących ich kluczowy element powyższych prac, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.



