



WYDZIAŁ FIZYKI  
I INFORMATYKI  
STOSOWANEJ  
Uniwersytet Łódzki



Łódź, dnia 01.03.2024

**dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ**  
**Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego**  
Uniwersytet Łódzki  
ul. Pomorska 149/153  
90-236 Łódź  
pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl

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

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Pauliny Płochockiej-Maude (Politechnika Wrocławska, Francuska Akademia Nauk w Tuluzie) oraz dr hab. Łukasza Kłopotowskiego (Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk), mgr inż. Miriam Karpińska podejmuje tematykę związaną z badaniami ekscytonów w heterostrukturach dichalkogenków metali przejściowych z dwuwymiarowymi perowskitami. W moim odczuciu badania omówione w dysertacji są interesujące a eksperymenty zostały dobrze przemyślane i przeprowadzone w systematyczny sposób. Z informacji zawartych w rozprawie wynika, iż pani Miriam Karpińska jest współautorką 4 prac z czego w dwóch jest pierwszym Autorem. Doktorantka prezentowała również swoje wyniki na 4 konferencjach z czego na jednej w formie prezentacji ustnej. Warto tu podkreślić, że za jedno z wystąpień posterowych została uhonorowana Nagrodą dla Młodego Naukowca.

Dysertacja liczy 133 strony i napisana została w języku angielskim. Podzielona została ona na siedem rozdziałów oraz wstęp i spis literatury zawierający 303 pozycje piśmiennicze. Rozłożenie treści na poszczególne rozdziały jest dobrze wyważone i czytelnik jest stopniowo wprowadzany w tematykę pracy, metodologię pomiarową i w końcu w same badania eksperymentalne. W rozdziale pierwszym Autorka przedstawia wstęp teoretyczny, który jest niezmiernie istotny aby poprawnie zrozumieć główną część pracy. W rozdziale drugim Doktorantka omówiła zagadnienia związane z preparatyką próbek, a w rozdziale trzecim skupiła się na opisie wykorzystanych technik pomiarowych. Rdzeń pracy zawarty jest w rozdziałach od czwartego do szóstego. W rozdziale czwartym opisane zostały badane próbki to jest  $WS_2$  pokryte cienką warstwą perowskitu PEPI (w skrócie PEPI/ $WS_2$ ; gdzie PEPI to  $PEA_2PbI_4$ , a PEA to fenyloetyloamoniak) oraz  $MoSe_2$  z PEPI (PEPI/ $MoSe_2$ ), a także  $MoSe_2$  z BAPI (BAPI/ $MoSe_2$ ; gdzie BAPI to  $BA_2PbI_4$ , a BA to butyloamoniak). Układ hybrydowy dichalkogenku z perowskitem był dodatkowo zabezpieczony przez warstwy hBN. W rozdziale piątym Autorka skupiła się na opisie przeprowadzonych badań spektroskopowych dla układu PEPI/ $WS_2$  a w rozdziale szóstym na porównaniu własności spektroskopowych dla PEPI/ $MoSe_2$  oraz BAPI/ $MoSe_2$ . Rozdział siódmy poświęcony został krótkiemu podsumowaniu całej pracy.

+48 42 635 56 87

Pomorska 149/153, 90-236 Łódź

kfcs@fis.uni.lodz.pl

wfis.uni.lodz.pl

Stronę formalną przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam dobrze. Praca jest bardzo estetyczna a rysunki dobrej jakości i czytelne. Bardzo mi się podobało, że te z nich, które zostały zaczerpnięte ze źródeł zewnętrznych posiadają stosowne podpisy i Autorka uzyskała zgodę wydawcy na ich reprodukcję. Język używany w pracy jest poprawny a drobne błędy nie wpływają na generalnie bardzo pozytywny odbiór treści.

W trakcie lektury dostrzegłem kilka drobnych uchybień wymienionych poniżej:

- Czy w równaniu 1.5 (str. 5) indeks przy jednej z mas nie powinien wynosić  $h$ ?
- W zasadzie aby równanie 1.6 (str. 5) było zgodne z równaniem 1.1 przy uwzględnieniu warunku 1.3 wartość  $r$  powinna być modułem.
- Wzór 1.11 (str. 6) wydaje mi się być zapisany z błędem (brakuje czynnika  $h^*c$ ).
- Czasami w pracy zdarzają się dwa rysunki zgrupowane razem (np. 1.4 i 1.5 na stronie 12, 1.15 i 1.16 na stronie 22, 2.3 i 2.4 na stronie 34) – być może ich połączenie w jeden rysunek nieznacznie poprawiłoby wygląd strony, na której takie rysunki się znajdują.
- Niekiedy w pracy dostrzec można potencjalnie mylnie dobrane słowa jak na przykład na stronie 13 przy opisie „zagnieżdżenia pasm” (bands nesting) Autorka wspomina, że różnica energii pasm dla pewnego zakresu wektorów falowych jest pomijalna (neglect) gdy tymczasem pewnie powinno być, że stała (constant).
- Zdarza się również, że poprzez zastosowanie pojedynczego przyimka zmienia się znaczenie wynikające ze zdania. Dla przykładu w pierwszym akapicie podrozdziału 1.4.2 (str. 25) Autorka napisała: „(...) efficient charge transfer (CT) to a material with lower energy VBM (transfer of holes) or CBM (transfer of electrons)” gdy tymczasem pewnie powinno być „efficient charge transfer (CT) from a material with lower energy VBM (transfer of holes) or to lower energy CBM (transfer of electrons)”.
- W opisie produkcji kryształów PEPI na stronie 35 Autorka używa dwóch jednostek temperatury. Wydaje mi się, że lepiej by było gdyby jednostki zostały ujednolicone w obszarze całej pracy.
- Na rysunku 2.7c (str. 37) strzałka wskazująca na górne warstwy hBN pokazuje dolną warstwę widoczną na rysunku 2.7a.
- W równaniu 3.3 (str. 45) brakuje domknięcia nawiasu.
- W podrozdziale 3.2 (str.47) Autorka odnosi się do rysunku 3.1 (str. 40) używając odniesień do kolorowych prostokątów – zabrakło mi tu wykorzystania liczb rzymskich, którymi na tym rysunku poszczególne fragmenty aparatury zostały oznaczone.
- Na stronach 69 i 70 (ale także 85 dla układów z  $\text{MoSe}_2$ ) Autorka użyła niefortunnych określeń (skrótów myślowych) wskazujących na wykonanie obliczeń PDOS wzdłuż jednej linii gdy tymczasem pewnie miała na myśli, że to zależności dyspersyjne zostały obliczone wzdłuż tej linii.
- Na rysunku 5.5b (str. 73) pokazane zostały stosunki  $T/X_A$ : 26 wartości dla  $\text{WS}_2$  oraz 7 wartości dla PEPI/ $\text{WS}_2$  gdy tymczasem treść pracy sugeruje, że tych wartości powinno być 28 i 10 (lub po odrzuceniu ekstremów 26 i 8). Być może doszło do omyłki i jeden punkt pomiarowy dla PEPI/ $\text{WS}_2$  został błędnie usunięty. Mam również wątpliwości co do określenia wartości średniej dla hybrydy (przerywana czarna linia) – czy została ona poprawnie narysowana?
- Na rysunku 5.3 (str. 71) Autorka pokazała widma PL a na rysunku 5.5b (str. 73) statystyczny rozkład stosunków pików  $T/X_A$ . Dane z rysunku 5.3 wydają się odbiegać od wartości średnich pokazanych na 5.5b. Być może lepiej byłoby pokazać takie widma, dla których omawiany stosunek jest bardziej zbliżony do wartości średnich.

Merytoryczną stroną pracy oceniam na dobrą. Autorka pracując nad rozprawą wykonała serię pomiarów spektroskopii optycznej trzech próbek – układów hybrydowych dichalkogenku metalu przejściowego ( $WS_2$ ,  $MoSe_2$ ) z cienkimi warstwowymi perowskitami PEPI i BAPI. Próbka PEPI/ $WS_2$  została wykonana na Uniwersytecie Groningen, próbka PEPI/ $MoSe_2$  w Weizmann Institute of Science oraz Uniwersytecie w Regensburgu, a BAPI/ $MoSe_2$  na Uniwersytecie Oxford oraz Uniwersytecie w Regensburgu przez współpracowników Autorki. Mimo, że nie zostało to ujęte w rozprawie domyślam się, że z wielu przebadanych próbek Autorka zdecydowała się wybrać tylko trzy aby ograniczyć rozmiar pracy doktorskiej a jednocześnie wskazać istnienie transferu ładunku między warstwami w układzie hybrydowym, a także potencjalnego transferu energii w układach PEPI/ $WS_2$  i BAPI/ $MoSe_2$ .

Materiał zawarty w dysertacji jest bardzo bogaty i stanowi kompletną całość co zresztą widać po opublikowanych przez Autorkę artykułach. Wiele aspektów związanych z pracą jest opartych o obliczenia teoretyczne, dzięki którym możliwe było określenie krawędzi pasm walencyjnych i przewodnictwa, a tym samym opracowanie diagramów energetycznych dla badanych heterostruktur. Mimo, że obliczenia te nie zostały przeprowadzone przez Autorkę to warto podkreślić, że wykonane one zostały dla imponująco dużej ilości atomów. Wskazuje to na próbę dokładnej symulacji badanych układów jak i również na potężną moc obliczeniową, która musiała być wykorzystana do ich przeprowadzenia. Mimo, że nie stanowią one pracy doktorantki w doskonały sposób uzupełniają materiał eksperymentalny opisany w rozprawie.

Chciałbym tu podkreślić, że pomiary wykonane przez doktorantkę są bardzo dokładne i przeprowadzone w bardzo skrupulatny sposób. W rozdziale piątym Autorka pokazuje, że dla układu hybrydowego w warstwie  $WS_2$  koncentracja wzbudzonych elektronów jest większa niż dla odizolowanego  $WS_2$  co jest skutkiem transferu dziur do PEPI i wskazuje na obecności transferu ładunku w tym układzie. Doktorantka pokazała również dowody na obecność transferu energii z PEPI do  $WS_2$  o wydajności około 12%. Ta część pracy bardzo mi się podobała ponieważ połączyła w niej Autorka eksperyment z obliczeniami, a co więcej wskazała na obecność dwóch mechanizmów transferu w jednym układzie hybrydowym.

Z kolei w kolejnym rozdziale Autorka przeprowadziła szereg eksperymentów na innym dichalkogenku –  $MoSe_2$  w układzie hybrydowym z dwoma perowskitami o tym samym rdzeniu  $PbI_4$  ale o innych grupach organicznego separatora (PEPI i BAPI). W eksperymentach tych pokazuje, że poprzez zmianę separatora można wyłączyć kanał związany z przekazem energii, który nie występuje dla PEPI. Jest to w moim odczuciu bardzo istotny wynik, który pokazuje, że poprzez odpowiednią inżynierię materiałową możliwe jest kontrolowanie własności optycznych układów hybrydowych wykonanych w oparciu o dichalkogenki metali przejściowych i perowskity.

Warto nadmienić, że omówione w rozdziałach pięć i sześć wyniki oraz ich analiza zostały opublikowane przez Autorkę odpowiednio w ACS Applied Materials and Interfaces oraz Nanoscale – czasopismach o wysokim współczynniku wpływu co jednoznacznie świadczy o ich ważności dla środowiska naukowego.

W trakcie lektury przedstawionej do recenzji pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, które wymienione są poniżej:

- Symbol  $r_{2D}$  jest niezdefiniowany przy opisie równania 1.14 (str. 15). Czy jest on definiowany przez równanie 1.3 (str. 5)? Jeśli tak to stwierdzenie o odwrotnej proporcjonalności potencjału oddziaływania elektronu i dziury w zależności od ich odległości wydaje się błędne (ostatni akapit na stronie 15) ze względu na okresowość funkcji Bessla i Struve'a oraz ujemne wartości potencjału.
- Uważne porównanie obrazów pokazanych na rysunku 2.7 (str. 37) wskazuje na przemieszczanie się warstwy PEPI w trakcie wykonywania heterostruktury. Czy może to generować naprężenia w warstwie MoSe<sub>2</sub> lub jej degradację (mechaniczne rozdzieranie), a tym samym wpływać na uzyskane wyniki?
- Bazując na danych pokazanych na rysunku 5.3 (str. 71) Autorka na 72 stronie podaje stosunki pól pod maksimami T i X<sub>A</sub> (T/ X<sub>A</sub>) i dla WS<sub>2</sub> raportuje stosunek 1.7, a dla układu hybrydowego 3.4. Jak dużym błędem obarczone jest to szacowanie w przypadku układu hybrydowego, które może wynikać z słabo zarysowanych obu maksimów na krzywej PL.
- Jakie może być źródło anizotropii sygnału PL dla WS<sub>2</sub> zwizualizowanego na mapie pokazanej na rysunku 5.4 (str. 72)? Autorka podkreśla również, że dla WS<sub>2</sub> wybrane zostało jedynie 28 widm spełniających warunek dokonania pomiaru w odległości 1 μm od krawędzi. Wydaje się, że może być więcej widm spełniających ten warunek. Czy były jakieś dodatkowe uwarunkowania, które spowodowały wybór tych konkretnych widm do dalszej analizy?
- Na rysunku 5.5b (str. 73) pokazane zostały stosunki T/X<sub>A</sub>. Autorka zdecydowała się usunąć wartości ekstremalne – z czego wynika taka decyzja? Jakie są błędy pomiarowe dla obliczonych stosunków maksimów T i X<sub>A</sub> (T/ X<sub>A</sub>) raportowanych na stronie 72?
- Z czego może wynikać różnica w położeniu maksimów na widmach reflektancji dla MoSe<sub>2</sub> widoczna na rysunku 6.4a i 6.4b (str. 88)?
- Jaki może być powód zmniejszonej intensywności ekscytonu międzywarstwowego IX widoczny na mapie z rysunku 6.9a (str. 92) w jej centralnej części?
- Na rysunkach 6.15 (str. 98) oraz 6.16 (str. 99) pokazany został wpływ energii lasera na położenie komponentów ekscytonu międzywarstwowego IX. Czy zmiany te były odwracalne czy też wynikają z degradacji próbki?

## Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Miriam Karpińskiej związana jest z badaniem własności optycznych układów hybrydowych dichalkogenków metali przejściowych z cienkimi warstwami perowskitów. Rozprawa przygotowana przez mgr inż. Miriam Karpińską stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wskazuje jednoznacznie o dogłębnej wiedzy w dyscyplinie oraz o zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i moją jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Miriam Karpińskiej spełnia warunki stawiane przez artykuł 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dziennik Ustaw z 2020 roku pozycja 85, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony rozprawy.

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ

