

I N S T Y T U T F I Z Y K I T E O R E T Y C Z N E J
U N I W E R S Y T E T W A R S Z A W S K I
UL. PASTEURA 5, 02-093 WARSZAWA

prof. dr hab. Witold Bardyszewski
Instytut Fizyki Teoretycznej
Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 5, 00-681 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr Katarzyny Sadeckiej
pt.: “Optical Properties of Correlated Electrons in Two-Dimensional Crystals”

W ciągu ostatnich 20 lat zanotowano znaczny postęp metod wytwarzania i charakteryzacji grafenu i innych materiałów warstwowych. Szczególną pozycję w tej grupie materiałów zajmują dichalkogenki metali przejściowych z uwagi na prostą przerwę energetyczną. Rozprawa mgr Katarzyny Sadeckiej ma charakter teoretycznej analizy struktur tego typu na poziomie atomistycznym z uwzględnieniem sprzężenia między elektronami w ramach metody oddziaływania konfiguracji za pomocą modelowania komputerowego. Powstała ona pod opieką profesora Arkadiusza Wójcisa z Politechniki Wrocławskiej i profesora Pawła Hawrylaka z Uniwersytetu w Ottawie. Jest ona napisana w języku angielskim, zawiera 158 stron poprzedzonych 27 stronami materiałów wstępnych zawierających między innymi streszczenie (również w wersji polskiej), oświadczenie oryginalności oraz krótkie podsumowanie treści rozprawy. Praca jest podzielona na sześć rozdziałów, z których pierwsze dwa mają charakter wstępny i odnoszą się do przedmiotu i metod badawczych, a następne trzy zawierają główne wyniki rozprawy. Na końcu umieszczono krótkie podsumowanie, dodatek matematyczny i bibliografię zawierającą 505 pozycji. Oświadczenie oryginalności obejmuje listę artykułów Doktorantki opartych na wynikach rozprawy z omówieniem jej roli w ich powstaniu. Lista ta zawiera 9 artykułów naukowych, z których 7 zostało już opublikowanych w znaczących czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym takich, jak *Nanomaterials*, *Nano Letters* i *Physical Review B*. W czterech przypadkach Doktorantka jest pierwszą autorką.

Rozdział pierwszy zawiera ogólną charakterystykę badanych materiałów i zjawisk w nich zachodzących. Przedmiotem badania są heksagonalne materiały warstwowe oraz struktury kwantowe na ich bazie. Pierwsza grupa materiałów obejmuje grafen jedno i dwuwarstwowy z uwzględnieniem topologicznych własności struktury pasmowej oraz podstawowych mechanizmów sprzężenia z fotonami. Drugą grupę materiałów stanowią dichalkogenki metali przejściowych, ze szczególnym naciskiem na związki molibdenu i wolframu z siarką i selenem. Rozważania koncentrują się na wzbudzeniach optycznych tych materiałów oraz roli zaburzeń zewnętrznych, jak też efektów

uwieżenia nośników w kropkach kwantowych. Z uwagi na symetrię odwrócenia czasu analizowane materiały wykazują ciekawe własności wywołane sprzężeniem spin-orbita, szczególnie istotnym w dichalkogenkach metali przejściowych. Ten rozdział ma charakter przeglądowy i zawiera liczne odniesienia do bieżącej literatury przedmiotu.

Rozdział drugi, najobszerniejszy ze wszystkich, zawiera szczegółowy opis podejścia teoretycznego zastosowanego w rozprawie. Zgodnie z tytułem, główny wysiłek koncentruje się na własnościach optycznych badanych obiektów z uwzględnieniem efektów wielociałowych poczynając od analizy ekranowania oddziaływania kulombowskiego po analizę wzbudzeń ekscytonowych. Z uwagi na wysoki stopień złożoności badanych obiektów zastosowano strategię kolejnych przybliżeń. Widma jednoelektronowe uzyskiwane są w ramach formalizmu funkcjonału gęstości Kohna-Shama. Obliczenia *ab initio* stanowią podstawę do wyznaczania orbitali typu Slatera stojących u podstawy metody ciasnego wiązania. Przedstawiony elementarny przykład wyznaczania struktury grafenu metodą ciasnego wiązania jest pożytecznym punktem odniesienia do dyskusji podobnych struktur heksagonalnych. Notabene wydaje się, że w równaniu (2.38) w przytoczonym przykładzie warunek sumowania $\vec{R}'_A \neq \vec{R}_B$ jest nadmiarowy skoro A i B oznaczają odrębne podsieci. W kolejnym stadium przybliżenia stosuje się dwupasmowy model typu $\vec{k} \cdot \vec{p}$, który tutaj ze względu na kontekst nazywa się modelem masywnych fermionów Diraca. Model ten z powodzeniem oddaje najważniejsze własności struktury pasmowej w okolicy przerwy energetycznej w punktach K i K' i pozwala na stosunkowo proste uwzględnienie niezbyt silnych pól magnetycznych. Nie mniej zastanowiło mnie, że na tym etapie przy opisie wpływu pola magnetycznego na stany elektronowe pominięto sprzężenia Zeemana ze spinem, które na szczęście pojawia się później w rozdziale czwartym.

Szczególnie interesujący jest fragment poświęcony oddziaływaniu elektron-elektron w kryształach dwuwymiarowych. Przedstawiono specyfikę oddziaływania kulombowskiego rozpatrywanego w ramach metody ciasnego oraz w obecności silnego pola magnetycznego. Sporo uwagi poświęcono dyspersji przestrzennej ekranowania w ramach tak zwanego modelu Rytova-Keldysha, aczkolwiek nie wydaje się, aby ten akurat model miał duże zastosowanie w dalsze części pracy, może z wyjątkiem dodatku. Najciekawsza i najważniejsza jest prezentacja równania typu Bethe-Salpetera mającego opisać korelacje elektronowe i elektronowo-dziurowe w procesach międzypasmowych przejść optycznych. Zaproponowana hybrydowa metoda Hartree-Focka wprowadza zarówno renormalizację przerwy poprzez człony wymiany jak też poprawki wierzchołkowe. Model jest hybrydowy w tym sensie, że użyte orbitale ciasnego wiązania uzyskane w wyniku rachunków w ramach funkcjonału gęstości zawierają już w sobie informację o wymianie i korelacji z innymi elektronami, przynajmniej na poziomie zastosowanego przybliżenia. Zastosowanie nieekranowanego oddziaływania kulombowskiego w wyrażeniu na energię własną budzi obawy o przeszacowanie poprawek do przerwy energetycznej. Jest to być może punkt do dyskusji, ale nie zmieniony pozostaje fakt, że takie sformułowanie równań Bethe-Salpetera ma ogromną zaletę: pozwala na elementarny opis

sprężenia wzbudzeń ekscytonowych (neutralnych i naładowanych) z promieniowaniem elektromagnetycznym, również w obecności kwantującego pola magnetycznego. W tym przypadku drobne pytanie wiąże się z równaniem (2.192): jaki jest sens indeksu $\vec{q}$ po prawej stronie równania? Indeks ten nie występuje w równaniu (2.193). Omawiany rozdział stanowi znakomity pomost do drugiej części rozprawy zawierającej oryginalne wyniki uzyskane przez Doktorantkę.

Rozdział trzeci omawia własności optyczne bramkowanych kropek kwantowych w dwuwarstwowym grafenie. Zgodnie z ogólną strategią, bazę obliczeń atomistycznych stanowią orbitale niezaburzonej warstwy. Wpływ zewnętrznego, prostopadłego pola elektrycznego jest uwzględniony poprzez odpowiednią modyfikację elementów macierzowych w hamiltonianie ciasnego wiązania. Pole elektryczne otwiera przerwę energetyczną, a struktura pasmowa wykazuje symetrię trygonalną (trigonal warping), co ma istotny wpływ na stany jednoelektronowe w potencjale wiążącym kropki. Widmo jednoelektronowe kropki kwantowej otrzymano w oparciu o ekranowany potencjał wiążący. Nie jest dla mnie do końca jasne, jak ten potencjał został wygenerowany. Na końcu strony 87 wspomniano o wykonanym rachunku *ab initio*, ale nie podano na czym on polegał w tym przypadku. Nie mniej otrzymany potencjał efektywny prezentuje się dość realistycznie. Widmo elektronowe kropki otrzymane z uwzględnieniem ekranowania oraz efektów związanych z trygonalną symetrią pasm stanowi podstawę do obliczeń własności optycznych z udziałem oddziaływania między nośnikami. Okazuje się, że zarówno w przypadku ekscytonów jak i trionów międzydolinowe oddziaływanie sprężenie kulombowskie prowadzi do ujawnienia struktury subtelnej związanej z dodatkowym, dolinowym stopniem swobody. Przy tej okazji warto zaznaczyć, że rysunek 3.3b ma przypuszczalnie błędne oznaczenia osi współrzędnych. W przypadku neutralnych ekscytonów występuje seria niskoenergetycznych ciemnych wzbudzeń poniżej progu absorpcji. Mogą one wpływać na kinetykę rekombinacji. Z kolei w widmie emisyjnym trionów pojawia się charakterystyczne widmo odzwierciedlające rozszczepienie najniższego poziomu trionu. Skala rozszczepienia pozwala na kontrolę widma za pomocą temperatury. Najważniejsze wyniki tego rozdziału to

- opracowanie metody obliczeniowej jednoelektronowego widma bramkowanej kropki w podwójnej warstwie grafenu w poprzecznym polu elektrycznym,
- ujawnienie struktury subtelnej niskoenergetycznej części widma ekscytonów i trionów oraz analiza przejść optycznych z ich udziałem,
- wykazanie pasma „ciemnych” stanów ekscytonowych poniżej głównego maksimum absorpcji.

Kolejny rozdział (czwarty) koncentruje się na optycznych własnościach monowarstw dichalkogenków metali przejściowych w silnym polu magnetycznym na przykładzie dwusiarczku molibdenu. Efekty związane z polem magnetycznym są w tym przypadku modelowane w przybliżeniu masy efektywnej uwzględniającym cztery pasma (z uwzględnieniem spinu) sparametryzowane na gruncie obliczeń w ramach funkcjonału gęstości. Do najważniejszych wyników tej części należy uwzględnienie wpływu oddziaływania kulombowskiego w silnym polu magnetycznym zarówno na

widma jednoelektronowe poprzez poprawki energii własnej, jak też widma wzbudzeń ekscytonów neutralnych i naładowanych (trionów). Obliczenia wykazały, że podstawowy stan ekscytonu ma charakter spinowo-dozwolony, co kłóci się z intuicją, wg której oddziaływanie wymienne elektron-dziura powinno „pchać” poziom singletowy do góry. Autorka kładzie tę sprzeczność na karb niedoskonałości przybliżenia $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Bardzo interesujący fragment dotyczy widma magneto-ekscytonów przy zapełnieniu $\nu = 1$ pasma przewodnictwa. W ramach zastosowanego modelu udało się opisać sprzężenie ekscytonów z niskoenergetycznymi wzbudzeniami wewnątrzpasmowymi mające fundamentalny wpływ na wzbogacenie widma ekscytonowego w wyniku pojawienia się rozlicznych „satelitów”. Analiza takiego widma może dostarczyć cennych informacji na temat wzbudzeń gazu elektronowego w reżimie kwantowego efektu Halla. Kolejny interesujący wynik dotyczy charakterystycznego, schodkowego kształtu widma trionów powiązanego z wypadkowym momentem pędu. Nasuwają się drobne uwagi dotyczące notacji i edycji: lewa strona równania 4.3 nie powinna zależeć od $\vec{r}$ i $\vec{r}'$ bowiem prawa strona zawiera całki względem tych zmiennych, z kolei w równaniu 4.4 występuje nadmiarowy czynnik $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$. Na dole str. 116 podano błędny odnośnik do rysunku 4.7 zamiast do 4.8(?). Na rysunkach 4.8 i 4.11 brak oznaczenia paneli.

Rozdział piąty dotyczy strojonych elektrycznie kropek kwantowych na bazie heterostruktur warstwowych $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. W stosunku do poprzednich części rozprawy, mamy tu do czynienia ze znacznie bardziej złożonym układem. Ważnym wynikiem tego rozdziału jest stworzenie modelu ciasnego wiązania na bazie obliczeń *ab initio* z uwzględnieniem spinu i sprzężenia między warstwami. Model ten umożliwia stosunkowo proste włączenie pola elektrycznego, co zresztą zostało starannie zweryfikowane przez obliczenia metodą funkcjonału gęstości. Uwzględnienie potencjału wiążącego kropki wymagało dalszego uproszczenia modelu ciasnego wiązania. Podstawowym wynikiem tego rozdziału jest wykazanie, że zmiany pola elektrycznego o niewielkiej amplitudzie pozwalają manipulować widmem elektronowym kropki przesuwając stan podstawowy w paśmie przewodnictwa z punktu K do punktu Q.

Recenzowaną rozprawę oceniam bardzo wysoko, zarówno pod względem formalnym jak i merytorycznym. Logiczny układ i poprawny język sprawia, że czyta się ją z przyjemnością. Poza drobnymi usterkami wymienionymi powyżej, nie zauważyłem poważnych niedociągnięć. Doktorantka podjęła się bardzo ambitnego zadania stworzenia komputerowego modelu własności optycznych nanostruktur na bazie heksagonalnych materiałów warstwowych - grafenu i dichalkogenków metali przejściowych. Zaproponowana strategia składa się z trzech zasadniczych etapów. W pierwszym kroku wykonuje się możliwie precyzyjne obliczenia struktury pasmowej niezaburzonych warstw i na tej podstawie konstruuje się modele jednoelektronowe typu ciasnego wiązania czy też typu przybliżenia masy efektywnej. Następnie, na poziomie przybliżenia jednoelektronowego uwzględniane są efekty związane z zewnętrznymi zaburzeniami przez pola magnetyczne i elektryczne oraz uwięzieniem nośników w potencjale kropki kwantowej. W ostatniej fazie wprowadza się ponow-

nie oddziaływanie między nośnikami, determinujące kształt widma optycznego wyznaczonego w ramach równania typu Bethe-Salpetera. Wszystkie te etapy zostały zrealizowane w doktoracie w odniesieniu do trzech reprezentatywnych układów: kropki kwantowej w dwuwarstwowym grafenie w prostopadłym polu elektrycznym, monowarstwy typowego dichalkogenku metali przejściowych czyli MoSe_2 w reżimie kwantowego efektu Halla, oraz kropki kwantowej w warstwowej heterostrukturze $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. Realizacja tego planu wymagała od Doktorantki opanowania złożonych metod modelowania układów wielu ciał. Niewątpliwym osiągnięciem jest udowodnienie, że taka strategia prowadzi do sensownych wyników ilościowych i jednocześnie umożliwia intuicyjne zrozumienie zjawiska absorpcji i emisji promieniowania w badanej klasie materiałów. Do najciekawszych wyników zaliczyłbym:

- wyznaczenie struktury subtelnej w trionu w kropce kwantowej w dwuwarstwowym grafenie,
- analizę widma magneto-ekscytonowego w MoSe_2 w reżimie kwantowego efektu Halla,
- zbadanie wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na strukturę pasmową kropki kwantowej na bazie heterostruktury $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa spełnia wymagania zwyczajowe stawiane pracom doktorskim oraz wypełnia wymogi ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tekst jedn. Dz. U. z 2023 r. poz. 742). Doktorantka wdrożyła realistyczny model widm optycznych w heksagonalnych warstwach krystalicznych z uwzględnieniem korelacji międzyelektrowej uzyskując oryginalne wyniki opublikowane w serii artykułów, w których powstaniu odegrała znaczącą rolę. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Katarzyny Sadeckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

prof. dr hab. Witold Bardyszewski

Warszawa, 12 sierpnia 2025 r.