

Prof. dr hab. Włodzimierz Jaskólski
Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Sadeckiej
Optical Properties of Correlated Electrons in Two-Dimensional Crystals

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Sadeckiej, przygotowana pod kierunkiem profesorów Pawła Hawrylaka i Arkadiusza Wójśa, to dzieło imponujące. Na ponad 150 stronach i z zacytowaniem ponad pięciuset artykułów naukowych autorka prezentuje teorię struktury energetycznej oraz własności optycznych dwuwymiarowych układów van der Waalsowskich. Robi to w niezwykle szczegółowy sposób prezentując jednocześnie cały szereg uzyskanych wyników obliczeń numerycznych. Rozprawa opiera się częściowo na siedmiu publikacjach autorstwa lub współautorstwa doktorantki, które ukazały się w latach 2022-2025 w takich czasopismach jak *Nano Letters*, *Physical Review B*, *Nanomaterials* i *Acta Physica Polonica A*. W przygotowaniu są też dwie kolejne publikacje, w których doktorantka jest pierwszą autorką. Rozprawa wpisuje się w intensywnie rozwijany obecnie obszar badawczy, ze względu na poszukiwanie zastosowań badanych układów w technologiach kwantowych i fotonicznych.

Rozprawa składa się z pięciu rozdziałów. W pierwszym, *Introduction*, autorka dokonuje przeglądu kryształów i układów 2D. Najpierw grafenu i grafenu dwuwarstwowego, następnie dichalkogenków metali przejściowych oraz ich heterostruktur, a także kropek kwantowych wytworzonych w oparciu o w/w kryształy. Doktorantka opisuje ich właściwości elektronowe i optyczne, dokonuje porównań z układami półprzewodnikowymi, wskazuje na możliwości jakie dają te struktury w zastosowaniach. Przywołuje prace eksperymentalne w tej dziedzinie, zwraca uwagę na subtelne, unikatowe efekty fizyczne i wskazuje na potrzebę ich poprawnego opisu teoretycznego. Do rozdziału tego mam jedną uwagę. Na str. 3 doktorantka pisze "*Charge carriers in graphene [...] exhibit a linear energy-momentum relationship, leading to relativistic quantum phenomena such as the quantum Hall effect (QHE)...*". W rzeczywistości QHE nie jest efektem relatywistycznym, w sensie konieczności użycia relatywistycznej mechaniki kwantowej do jego wyjaśnienia.

Rozdział drugi, *Methodology*, najdłuższy ze wszystkich, stanowi fundamentalną część rozprawy. Rozdział ten jest popisem wiedzy doktorantki na temat metod teoretycznych i obliczeniowych, niezbędnych w dalszym opisie badanych struktur. Najpierw omówiona zostaje teoria funkcjonałów gęstości (DFT); dalej metoda ciasnego wiązania (TB) - rozpisana szczegółowo na przykładzie grafenu, a następnie

modele bezmasowych (w grafenie) i masywnych (np. w dichalkogenkach) fermionów Diraca (mDF) - jako przybliżenia Hamiltonianu metody TB w pobliżu stożków dolinowych. W kolejnym kroku autorka opisuje jak w tych modelach opisać wpływ prostopadłego pola magnetycznego. Centralne miejsce w rozdziale zajmuje opis oddziaływania kulombowskiego między elektronami, w szczególności w układach 2D i w obecności pola magnetycznego. Rozważania przeprowadzone są w formalizmie drugiej kwantyzacji i w reprezentacji liczby obsadzeń. Czytelnik zostaje zapoznany z metodą oddziaływania konfiguracji z naciskiem na problem obliczania elementów macierzowych oddziaływania kulombowskiego między elektronami. Sporo uwagi poświęcone zostaje następnie efektowi ekranowania, w szczególności modelowi Rytova-Keldysha. Ostatnie dwa podrozdziały poświęcone są opisowi wzbudzeń w kryształach 2D. Autorka wyprowadza równania Bethego-Salpetera, najpierw dla neutralnych ekscytonów, a następnie dla trionów. Ostatnia część tego rozdziału poświęcona jest opisowi właściwości optycznych. Na gruncie modelu mDF i półklasycznego formalizmu oddziaływania z kołowo spolaryzowanym światłem, skupia się najpierw na detalicznym wyprowadzeniu reguł wyboru dla litych kryształów heksagonalnych, także w obecności pola magnetycznego. Na koniec przedstawia formalizm elektrycznego momentu dipolowego jako podejścia odpowiedniego dla przestrzennie ograniczonych nanostruktur, np. dla kropek kwantowych. Tu trochę szkoda, że autorka nie skomentowała faktu, że oba podejścia, tzn. $\vec{p} \cdot \vec{A}$ - prowadzące do tzw. formuły prędkościowej i $\vec{E} \cdot \vec{r}$ - czyli formuły długościowej, są w zasadzie równoważne. Dwie drobne uwagi do tego rozdziału: (1) w podrozdziale 2.2.2 nie znalazłem opisu w jaki sposób znajduje się współczynniki rozwinięcia $D_j^{(i)}$ w równaniu (2.85), (2) powszechnie używana (w fizyce atomowo-molekularnej i w chemii kwantowej) nomenklatura dla całek kulombowskich i wymiennych to $\langle ij|ij \rangle$ i $\langle ij|ji \rangle$; podczas gdy ta używana przez autorkę w podrozdziale 2.2.1 – z zamienionymi w „ket” symbolami ij - może być myląca.

Kolejne trzy rozdziały poświęcone są odpowiednio: właściwościom optycznym kropek kwantowych definiowanych elektrostatycznie w grafenie dwuwarstwowym, magnetoekscytonom w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych oraz elektrycznym i optycznym własnościom kropek kwantowych na heterostrukturach $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$. Oprócz sporej ilości formalizmu i wyprowadzonych formuł (które zostały użyte w numerycznych implementacjach) rozdziały te zawierają także wyniki obliczeń wykonanych dla różnych przybliżeń teorii, z solidną ich interpretacją.

Rozdział trzeci, *Optical Properties of Gated Bilayer Graphene Quantum Dots*, rozpoczyna się sekcją 3.1.1, definiującą hamiltonian TB dla bramkowanego grafenu dwuwarstwowego (BLG), która to sekcja pasowałaby, moim zdaniem, raczej do rozdziału 2. Autorka wprowadza tu przybliżenie „trigonal warping” (TW) oraz definiuje kropkę kwantową (BLG QD) przez dodanie do hamiltonianu potencjału uwięzienia o kształcie wolnozmiennnej, ekranowanej funkcji Gaussowskiej. Pracując w bazie funkcji Blocha, rozwiązanie zagadnienia własnego sprowadza się do

diagonalizacji macierzy potencjału uwięzienia. Rezultaty obliczeń dla stanów jednocząstkowych wskazują na rolę efektu TW, a obliczenia elementów macierzowych pozwalają określić które przejścia VB-CB będą najbardziej intensywne. Jednak opis tych efektów wraz z rysunkiem 3.3 na str.91 pozostawia wiele do życzenia. Opisy paneli pod rysunkiem nie zgadzają się z opisem w tekście; symbole przejść na rysunkach (a) i (c) nie są w pełni kompatybilne z symbolami w tekście rozprawy. Ten moim zdaniem „mały bałagan” wymaga wyjaśnienia. W dalszej części rozdziału 2. autorka analizuje rezultaty obliczeń dla ekscytonów i trionów z włączaniem kolejnych efektów: oddziaływania kulombowskiego, poprawek na energię samo-oddziaływania oraz korelacji elektronowej. Analiza widm wzbudzenia wskazuje na istnienie szeregu ciemnych, nisko-energetycznych ekscytonów, które wg. autorki mogłyby być wykorzystane jako magazyny fotonów. W przypadku trionów te niskoenergetyczne stany ulegają „rozjaśnieniu” co przypisywane jest efektowi TW. Na koniec przeprowadzona zostaje analiza widm emisji w funkcji temperatury. Autorka sugeruje, że przesuwanie się wraz z temperaturą maksimów emisji i zmiana ich jasności wskazuje na możliwe zastosowania BLG QD jako przestrajalnych źródeł pojedynczych fotonów.

W rozdziale 4, *Optical Response of TMDC Monolayers in High Magnetic Field*, obliczenia dla neutralnych i naładowanych magnetoekscytonów w warstwie MoSe₂ przeprowadzone są w oparciu o prezentowany w rozdziale 2 model mDF skonstruowany, jak się domyślam, w oparciu o parametry uzyskane z obliczeń DFT dla MoSe₂ (E_g , Δ_{SOC}^{CB} , Δ_{SOC}^{VB}). Autorka prezentuje bogactwo wyników i ich interpretację. W obliczeniach uwzględniany jest i analizowany wpływ wielu efektów, takich jak energia samo-oddziaływania, oddziaływanie elektron-dziura oraz efekty korelacji elektronowej. Te ostatnie okazują się mieć szczególny wpływ na widma emisji domieszkowanych kryształów. Wszystkie wyniki są bardzo interesujące, ale szczególnie istotna jest zgodność wyników z danymi eksperymentalnymi dla magnetoekscytonowych widm emisji w funkcji gęstości ładunku. Kilka drobnych uwag dotyczących redakcyjnej strony tego rozdziału: (1) w opisie pod rys. 4.4 przydałoby się objaśnienie kolorów, (2) w ostatnim akapicie na str. 116 chodzi chyba o Fig. 4.8 a nie 4.7?

Rozdział 5, *Electrically Tunable MoSe₂/WSe₂ Heterostructure-Based Quantum Dots*, zawiera niemal w całości teorię i wyniki obliczeń zaprezentowane wcześniej w bardzo obszernej (20 stronicowej) pracy (nr.7 [248]) o tym samym tytule, opublikowanej w marcu tego roku w Physical Review B. Mgr Sadecka jest pierwszą autorką tej pracy i z oświadczenia zawartego w rozprawie wynika, że jej wkład w powstanie publikacji był dominujący. Nieco dziwi fakt, że publikacja ta nie została w tym rozdziale ani razu zacytowana. Przedstawiono tu najpierw bazującą na modelu ciasnego wiązania teorię struktury elektronowej dwuwarstwowych heterostruktur TMDC, a następnie wykorzystano ją do przeprowadzenia obliczeń dla elektrostatycznie definiowanych kropek kwantowych w takich układach. W oparciu o wyniki obliczeń metodą DFT dla

heterostruktury $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ zostaje najpierw przeprowadzona orbitalno-spinowo-warstwowa (OSW) dekompozycja i analiza funkcji Kohna-Shama. W następnym kroku na bazie 11 orbitali konstruowana jest macierz hamiltonianu TB dla pojedynczej warstwy z pełnym uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita (SOC); jest ona następnie odpowiednio transformowana, żeby zapewnić poprawną budowę macierzy TB dla heterostruktury. Ostateczny model jest 44-wymiarowy i oparty na 35 parametrach. Optymalizacja parametrów pozwala uzyskać bardzo dobrą zgodność przebiegu niskoenergetycznych pasm w IBZ z wynikami DFT. Porównanie wkładów OSW wypada nieco słabiej, ale jest ciągle zadawalające. Autorka prezentuje też uproszczony model TB, polegający m.in. na pozostawieniu w macierzy TB tylko parzystych (ze względu na orbitalne indeksy bazy jednocząstkowej) bloków sprzężenia międzywarstwowego. Prowadzi to do redukcji liczby orbitali i parametrów metody (do 31). Macierz TB jest następnie uzupełniana o wkłady odpowiadające obecności zewnętrznego, prostopadłego pola elektrycznego. Przeprowadzone obliczenia ponownie dają dobrą zgodność z wynikami metody DFT, jednak model TB nie opisuje poprawnie efektu odpychania się w punkcie K niektórych stanów pasma walencyjnego. Co ciekawe, uproszczony model TB w znacznym stopniu odzwierciedla to odpychanie i lepiej niż pełen model TB opisuje zależność od pola przerwy energetycznej w warstwie MoSe_2 . Szkoda, że autorka nie pokusiła się o głębszą analizę tego intrygującego rezultatu. Rozdział kończy się prezentacją wyników obliczeń dla kropki kwantowej na heterostrukturze $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ definiowanej gaussowskim potencjałem uwięzienia. Najciekawszym rezultatem jest tu zaobserwowana zmiana lokalizacji stanów elektronowych pomiędzy dolinami K i Q w funkcji polaryzacji przyłożonego pola elektrycznego. Możliwość dolinowego strojenia stanów elektronowych zewnętrznym polem elektrycznym może mieć duże znaczenie dla „valleytroniki” i w konsekwencji dla kwantowego przetwarzania informacji. Mam jeszcze dwie drobne uwagi do tego rozdziału: (1) profil gaussowskiego potencjału uwięzienia byłby znacznie lepiej odzwierciedlony na rysunku 5.6 b) gdyby posłużono się cieniowaniem tylko jednego koloru; (2) na rysunku 5.2 (lub wcześniej na rys. 4.2) przydałby się *inset* obrazujący IBZ i rozmieszczenie punktów Γ , K, Q i M.

Rolą recenzenta jest potwierdzenie spełniania przez rozprawę warunków zawartych w Art. 87 Ustawy „*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*”. Zgodnie z tym co napisałem powyżej, rozprawa dowodzi znakomitej wiedzy teoretycznej kandydatki zarówno jeśli chodzi o fizykę ciała stałego, optykę i fizykę nanostruktur, jak też umiejętności biegłego posługiwania się zaawansowanym aparatem matematycznym oraz narzędziami numerycznymi niezbędnymi do wykonywania zaawansowanych obliczeń. Długa jest lista problemów naukowych, których oryginalne rozwiązanie znajduje się recenzowanej rozprawie. Są to m.in.: (i) rozwinięcie i wykorzystanie modelu mDF do zbadania elektronowych i magnetoptycznych właściwości dichalkogenków metali przejściowych, (ii) rozwinięcie i zastosowanie nowatorskich przybliżeń na gruncie metody oddziaływania konfiguracji do obliczeń efektów wielociałowych w materiałach 2D oraz ich numeryczna implementacja, (iii)

wyprowadzenie i zastosowanie równania Bethgo-Salpetera do opisu efektów ekscytonowych w układach dwuwymiarowych, (iv) wyprowadzenie i zastosowanie w obliczeniach reguł wyboru dla sieci heksagonalnych, (v) rozwinięcie modelu TB dla heterostruktur TMDC w polu elektrycznym.

Rozprawa z dużym nadmiarem spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe kryteria niezbędne do uzyskania w oparciu o nią stopnia doktora nauk fizycznych. Z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy. Uzasadnieniem dla tego wniosku jest, po pierwsze, wprowadzenie i zaimplementowanie przez doktorantkę zaawansowanego formalizmu pozwalającego na wiarygodny opis właściwości van der Waalsowskich układów dwuwymiarowych, które są obecnie w centrum zainteresowania technologii kwantowych i fotonicznych. Po drugie, wybitny poziom merytoryczny rozprawy - benedyktyńskiej pracy włożonej w opis teorii elektronowej i magneto-optycznej kryształów 2D, co może stanowić podstawę dla przyszłego wydania książkowego.

Toruń, 08.08.2025