

Kraków dn. 9.08.2024r.

Recenzja rozprawy doktorskiej p. Martynty Zuzanny Patery
pt. *Atomistyczna teoria własności widmowych kropek kwantowych
definiowanych fazą krystaliczną*

Rozprawa, przygotowana pod opieką promotora dr hab. Michała Zielińskiego na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu, opisuje modelowanie stanów ekscytonowych w kropkach kwantowych wytworzonych w drucie kwantowym InP o strukturze krystalicznej wurcytu na segmencie drutu o strukturze blendy cynkowej. Kropki kwantowe zdefiniowane przez zmianę struktury krystalicznej w InP charakteryzuje uwięzienie, które w literaturze określane jest jako typu drugiego. Kropki powstają w wyniku skoku dna pasma przewodnictwa oraz szczytu pasma walencyjnego na złączu faz krystalicznych w ten sposób, że elektrony wiązane są wewnątrz segmentu o strukturze blendy cynkowej, a dziury usuwane są z tego obszaru. Ze względu na separację dziur i elektronów ekscytony charakteryzuje stosunkowo długi czas życia. W pracach doświadczalnych raportowane są przejścia z rekombinacją dwóch fotonów w kaskadzie, co jest interesujące ze względu na możliwość produkcji fotonów o splątanych polaryzacjach. Temat rozprawy doktorskiej jest ciekawy i mieści się w obszarze aktualnych prac badawczych prowadzonych na świecie oraz wcześniejszej aktywności naukowej promotora.

Rozprawa mieści się na 96 stronach z literaturą i dzieli na 7 rozdziałów w tym krótkie „wprowadzenie” i „wnioski”. Rozdział 2 pt. „Podstawy teoretyczne” wyjaśnia w sposób przystępny stosowane w badaniach podejście ciasnego wiązania dla kryształów i nanostruktur, oddziaływanie spin-orbita, strukturę krystaliczną oraz metodę oddziaływania konfiguracji. Rozdział 3 pt „Szczegóły modelu” opisuje drut kwantowy z segmentem fazy blendy cynkowej oraz opisuje strukturę krystalograficzną obydwu faz, najbliższe otoczenie jonu i jego konsekwencje dla parametrów ciasnego wiązania oraz strukturę złącza faz wurcytu oraz blendy cynkowej. Następnie opisana jest struktura pasmowa kryształów każdej z faz oraz parametryzacja złącza dla odtworzenia eksperymentalnego przesunięcia pasm. W rozdziale pokazano wzory dla metody oddziaływania konfiguracji w

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. +48 12 617 2951, +48 12 633 3740, fax +48 12 634 00 10



drugiej kwantyzacji oraz wyjaśniono używany przez autorkę pracy sposób wyliczania dipolowego elementu przejścia dla rekombinacji elektronu i dziury. W pracy użyto optymalizacji pola sił walencyjnych Keatinga dla wyznaczenia położeń jonów. Zoptymalizowane położenia jonów wprowadzane są do parametrów hamiltonianu ciasnego wiązania (wzory Slatera-Kostera dla kątów oraz skalowanie Harrisona dla odległości). Ponadto praca opisuje parametryzację pola krystalicznego oraz wbudowanego do obszaru kropki wewnętrznego pola elektrycznego wynikającego z polaryzacji fazy wurcytu, których wprowadzenie jest postępowaniem uzyskanym w ramach tego doktoratu.

W rozdziale 4 „metoda pola samouzgodnionego” Doktorantka opisuje sposób przygotowania bazy jednocząstkowej do metody oddziaływania konfiguracji. Standardowe podejście, w ramach którego do bazy bierze się stany nieoddziałujących nośników, nie jest optymalne dla nanostruktur typu drugiego dlatego, że stany własne dziury zdelokalizowane są po całym segmencie wurcytowym daleko od złącza, na których są w rzeczywistości wiązane przez oddziaływanie z uwięzionym w kropce elektronem. Zbieżność metody ze względu na liczbę stanów dziurowych jest powolna i zależy od długości segmentu wurcytowego. Doktorantka przygotowała bazę do obliczeń oddziaływania konfiguracji diagonalizując stany własne hamiltonianu Hartree, z uwzględnieniem oddziaływania od drugiego nośnika. Metoda zbiega się po kilku iteracjach, a jej użycie jest z pewnością dobrym pomysłem, ze względu na możliwość ograniczenia liczby elementów bazowych do rachunku dwuciałowego i uwolnienie się od długości części wurcytowej jako parametru istotnie ważnego dla rachunku. Zbieżność bazy oddziaływania konfiguracji jest wyraźnie poprawiona (Rysunek 4.4).

Rozdział 5 pt „antywiązący charakter stanu podstawowego w kropkach kwantowych definiowanych fazą krystaliczną” bada dublet stanów ekscytonowych związanych z parą najwyższych energetycznie stanów dziurowych tworzonych przez podwójne złącze występujące w strukturze. Podwójne złącze dla dziury tworzy sztuczną molekułę, a dwa najwyższe stany dziurowe mają różny charakter w sensie sztucznego wiązania kowalencyjnego. Autorka odnosi się do znanych z wcześniejszych badań dziurowego antywiążącego stanu podstawowego w podwójnej kropce kwantowej. W poprzednich badaniach stany dziurowe były zbudowane w przeważającej części ze składowej ciężkodziurowej, dla której sprzężenie tunelowe między kropkami jest słabe. Silniejsze sprzężenie występuje dla składowej



lekkodziurowej, która w stanie podstawowym tworzy orbital wiążący powodując promocję antywiążącego, dominującego stanu ciężkodziurowego do stanu podstawowego (stany lekkodziurowe i ciężkodziurowe mają przeciwną symetrię dla układu dwóch identycznych kropek). W obecnej pracy doktorantka identyfikuje te stany w ramach ekscytonu obserwując aktywność optyczną dwóch najniższych stanów. Stan z antywiązącą dziurą ma niską aktywność optyczną. Charakter stanu ujawnia się również w badaniu wpływu przesunięcia pasma walencyjnego na widmo dziurowe. Nasuwa się pytanie czy mechanizm tworzenia antywiążącego stanu jest tutaj podobny do podwójnych kropek kwantowych czy inny? Antywiążący stan podstawowy pojawia się dla kropek płaskich o dużej średnicy. Czy możliwe jest proste wyjaśnienie tego efektu?

Doktorantka wskazała, że odkształcenia w układzie wynikające z różnych stałych sieci obydwu faz zmieniają w sposób istotny energie stanów ekscytonowych oraz optyczną aktywność linii związanych z obydwoma najwyższymi energetycznymi stanami dziurowymi. Doktorantka pokazuje, że zjawisko można rozumieć jako efekt mieszania stanu wiążącego i antywiążącego. Efekt opisany jest przez prosty model w części 5.3.1. Ważna z punktu widzenia eksperymentu [Bavinck i inni, Nano Lett 16 1081 2016] jest struktura podwójnego pików ekscytonowego wynikająca z rozszczepienia stanu dziurowego, w tym względna intensywność pików związana z mieszaniem stanów dziurowych.

Rozdział szósty zatytułowany jest „Wpływ pola krystalicznego i spontanicznej polaryzacji w kropkach kwantowych definiowanych fazą krystaliczną”. Pole krystaliczne wprowadzane jest przez modyfikację energii diagonalnej orbitali p_x, p_y na jonach w fazie wurcytu. Autorka pokazuje, że efektem jest obniżenie energii pasma dziur lekkich, które są źródłem światła o polaryzacji wzdłuż drutu. Przy dużej wartości parametru pola krystalicznego fotony z rekombinacji produkowane są z polaryzacją w płaszczyźnie złącza (rysunek 6.2). Rysunek 6.2 pokazuje we wstawce rozszczepienie energii dwóch najniższych stanów ekscytonowych. Różnica wykazuje silne oscylacje przy wprowadzeniu pola, tj. przy jego niskich wartościach. Autorka tłumaczy, że oscylacje te są wynikiem zmian kolejności stanów dziurowych, którą silnie reagują na obecność nawet małego pola krystalicznego. Zasadne wydaje się być pytanie, na ile skoki w rozszczepieniu linii ekscytonowych są wynikiem fizyki układu, a na ile wynikiem metody rachunkowej, która wprowadza ustaloną

liczbę stanów dziurowych do bazy. Pojedynczy stan wpadający lub wypadający z bazy może prowadzić do podobnych skoków szacowanej energii ekscytonu.

Efekt polaryzacji elektrycznej fazy wurcytu powoduje pojawienie się wbudowanego pola elektrycznego w fazie blendy cynkowej. Autorka opisuje wpływ tego pola na stany dziurowe. Silne pole zrywa sprzężenie między obydwoma złączami i prowadzi do rozszczepienia par stanów ekscytonowych, które pod jego nieobecność bliskie są degeneracji. Dla układów, w których stan podstawowy pod nieobecność wbudowanego pola elektrycznego ma charakter wiążący, spontaniczna polaryzacja powoduje pojawienie się niezerowych wartości elementów dipolowych przejścia dla obydwu stanów. Dla układów z antywiązącym stanem podstawowym polaryzacja powoduje pojawienie się niezerowego elementu dipolowego w stanie podstawowym kosztem wyzerowania elementu dipolowego dla stanu wzbudzonego.

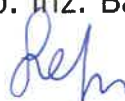
Rozprawa przygotowana jest starannie. Nie zauważyłem wielu usterek redaktorskich. Wzór na całki kulombowski (2.8) zawiera błąd w numeracji elektronów.

Rozprawa dokumentuje wiedzę doktorantki z zakresu fizyki oraz modelowania nanostruktur i zjawisk ekscytonowych w szczególności. Doktorantka opanowała zaawansowane narzędzia modelowania nanostruktur w podejściu atomistycznym opracowane w grupie promotora rozprawy. Doktorantka ma wkład w rozszerzenie metodyki przez zastosowanie pomysłu na przygotowanie bazy obliczeniowej dla nanostruktur typu drugiego z uwzględnieniem oddziaływania elektron-dziura przez wstępny rachunek samouzgodniony dla hamiltonianu podobnego do hamiltonianu Hartree. Wykorzystując rozwinięte podejście autorka rozszerzyła prace, które wcześniej promotor prowadził na temat kropek kwantowych indukowanych fazą w drutach InP o efekty odkształceń, pola krystalicznego oraz spontanicznej polaryzacji dla stanów jednocząstkowych oraz dla stanów ekscytonu. Rozszerzenie wcześniejszego modelowania o te efekty stanowiło rozwiązanie problemu nakowego, który spełnia przesłanki art. 17.2 Uchwały 28/2023 Senatu UMK. Wyniki są istotne dla modelowania struktur oraz zjawisk, które są obserwowane doświadczalnie. Wyniki badań w kontekście naprężeń opublikowano w PRB jako letter i wyróżniono etykietą „editors suggestion” (PRB 106, L041405, 2022). Wyniki badań w związku z polem krystalicznym i spontanicznej

polaryzacji w Scientific Reports (12, 15561 (2022)). W obydwu artykułach doktorantka jest pierwszym autorem, a promotor drugim. Dorobek publikacyjny nie jest bardzo bogaty, ale nie zmienia to mojej pozytywnej opinii o rozprawie.

Moim zdaniem rozprawa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Szkolnictwie Wyższym i Nauce oraz Uchwałę nr 28 Senatu Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z 2023 roku i jej artykuły 17 i 18 w szczególności.

prof. dr hab. inż. Bartłomiej Szafran



Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

