

Wrocław, 1.09.2024

Prof. dr hab. Marcin Mierzejewski
Instytut Fizyki Teoretycznej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr. Martynty Zuzanny Patery pt.
“Atomistyczna teoria własności widmowych kropek kwantowych definiowanych fazą
krystaliczną”

Rozprawa doktorska Pani mgr. Martynty Patery analizuje strukturę elektronową oraz własności optyczne kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną zbudowanych z fosforu indu. Rozważania zostały przeprowadzone w oparciu o model ciasnego wiązania. Rozprawa oparta jest na dwóch pracach, które Autorka opublikowała wspólnie z promotorem rozprawy, Panem dr. hab. Michałem Zielińskim, prof. UMK. Najważniejsza z tych prac ukazała się w 2022 r. w *Physical Review B (Letter)* i została wyróżniona przez edytorów czasopisma jako *Editor's Suggestion*. Druga z prac została opublikowana w *Scientific Reports* w tym samym roku.

Opis własności kropek kwantowych w ramach modelu ciasnego wiązania ma swoje zalety i wady, podobnie jak ma to miejsce w przypadku każdego formalizmu wykorzystywanego w fizyce fazy skondensowanej. Model ten zawiera szereg parametrów, których wyznaczenie najczęściej nie jest proste. W szczególności, położenia poszczególnych atomów należy traktować jako dane wejściowe, które ustalane są w oparciu o wyniki eksperymentalne lub obliczenia z pierwszych zasad. Jednak pokonując te trudności otrzymujemy opis, który umożliwia stosunkowo proste i wiarygodne uwzględnienie wielu mechanizmów fizycznych. W recenzowanej rozprawie doktorskiej analizowany był wpływ oddziaływania spin-orbita, przesunięcia pasma walencyjnego, rozszczepienia pola krystalicznego, odkształceń sieci oraz spontanicznej polaryzacji na własności elektronowe i optyczne badanego układu. Najciekawsze wyniki rozprawy dotyczą sposobu uwzględnienia oddziaływań wielociałowych, co jak zawsze stanowi największe wyzwanie w teorii ciała stałego. Przygotowanie przejrzystego opisu badań, które uwzględniały tak wiele mechanizmów, z całą pewnością nie było proste, jednak rozprawa napisana została w sposób wyjątkowo ciekawy i przejrzysty. W dalszej części recenzji omówię drobne niejasności, które nie wpływają na bardzo wysoką ocenę strony redakcyjnej rozprawy. Jest ona świetnie skomponowana, kolejne kroki rozumowania są poparte przekonującą motywacją, a ich opis jest precyzyjny i jednocześnie czytelny. W mojej ocenie, struktura pracy oraz opis prowadzonych obliczeń jest bardzo silną stroną recenzowanej rozprawy.

Rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów i rozpoczyna ją krótki wstęp, w którym precyzyjnie wskazano cel prowadzonych badań. Celem tym jest zrozumienie mechanizmu, który jest odpowiedzialny za powstawanie struktury dwóch pików w widmie emisyjnych kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną. Kolejny rozdział wprowadza podstawowe pojęcia wykorzystywane w dalszej części rozprawy. W pierwszej części tego rozdziału zostały krótko

omówione bardzo elementarne zagadnienia dotyczące funkcji falowej elektronu w periodycznych sieciach oraz metoda ciasnego wiązania. W rozdziale tym omówione zostało także oddziaływanie spin-orbita oraz szereg zagadnień związanych z obecnością oddziaływań kulombowskich, a także sposób wyznaczania widm optycznych. Na rysunku 2.7 przedstawiony został wpływ oddziaływania spin-orbita na strukturę pasmową fosforu indu w fazie blendy cynkowej, jednak nie znalazłem informacji o tym, dla jakiej wartości tego oddziaływania uzyskano prezentowane wyniki. Zgaduję, że intencją Autorki było przedstawienie jedynie jakościowych zmian wynikających z obecności sprzężenia spin-orbita. W tej sytuacji warto było tę intencję wyrazić w sposób jednoznaczny. W rozdziale 2.4, w którym omówione zostały elementy macierzowe operatora kulombowskiego, wskazano, że bez utraty dokładności można zaniedbać wkłady trójcentrowe oraz czterocentrowe. Moim zdaniem brakuje przynajmniej krótkiego wyjaśnienia, które uzasadnia to stwierdzenie.

Trzeci rozdział rozprawy omawia szczegóły modelu opisującego kropki kwantowe definiowane fazą krystaliczną oraz wprowadza większość mechanizmów fizycznych, których znaczenie jest szczegółowo badane w dalszych rozdziałach. W pierwszej części podano strukturę krystalograficzną oraz strukturę pasmową fosforu indu w fazie blendy cynkowej oraz w fazie wurcytu. Omówiono większość szczegółów dotyczących konstrukcji hamiltonianu ciasnego wiązania z uwzględnieniem mechanizmów, które wymieniłem we wcześniejszej części recenzji, oraz podano sposób wyznaczania widma przejść optycznych w oparciu o złotą regułę Fermiego. Wyraźnie wskazane zostały parametry, których wartości nie zostały określone w literaturze na tyle precyzyjnie, aby można było prowadzić miarodajne obliczenia dla pojedynczych wartości tych parametrów. Autorka rozprawy podjęła bardzo rozsądną decyzję, że należy zbadać zachowanie układu rozpatrując w stosunkowo szeroki zakres ich możliwych wartości. W szczególności, obliczenia takie przeprowadzono dla rozszczepienia orbitali wynikającego z obecności pola krystalicznego oraz dla przesunięcia pasm walencyjnych. Dostrzegłem drobne niejasności w podrozdziale 3.3.1, w którym rozważany był operator jednocząstkowy (F). Nie jest dla mnie oczywiste, czy Autorka posługuje się bazą, w której elementy macierzowe tego operatora tworzą rzeczywistą macierz symetryczną, czy też jest to hermitowska macierz zespolona. Ta informacja byłaby pomocna w dokładnym prześledzeniu obliczeń, w których dokonywana jest transpozycja tych macierzy (wyrażenie na F_h u dołu strony 35).

Rozdział czwarty zawiera opis korelacji elektronowych. W mojej ocenie jest to koncepcyjnie najciekawsza część recenzowanej rozprawy. W pierwszej części tego rozdziału wyjaśniono powody, dla których stany jednocząstkowe wyznaczone z modelu ciasnego wiązania przy całkowitym zaniedbaniu oddziaływań elektron-dziura są bardzo niewygodną bazą do obliczeń wielociałowych. Bez uwzględnienia oddziaływań, najniższe leżące stany dziurowe są przestrzennie odseparowane od stanów elektronowych, co stanowi bardzo istotny problem przy obliczaniu własności ekscytonów. Im większy układ badamy, tym trudniejszy jest ten problem. Autorka zaproponowała, aby oddziaływania kulombowskie włączyć do modelu ciasnego wiązania w ramach samozgodnego podejścia typu średniego pola. Zbieżność uzyskuje się już po kilku iteracjach, a rozkłady gęstości kwazicząstek na rysunku 4.2 pokazują, że zaproponowane podejście faktycznie rozwiązuje problem przestrzennej separacji elektronów i dziur. Czytając ten rozdział zadałem sobie pytanie, czy połączenie samozgodnego pola średniego z metodą oddziaływania konfiguracji nie powoduje, że ten sam mechanizm fizyczny jest uwzględniany dwukrotnie na różnych etapach obliczeń. Problem ten został podniesiony dopiero w ostatnim akapicie tego rozdziału, a zamieszczony tam opis jest w mojej ocenie zbyt skromny. W szczególności nie wiem, że

zaproponowane podejście rozwiązuje ten problem w sposób ścisły czy jedynie w sposób przybliżony.

Kolejny, piąty rozdział zawiera omówienie wyników numerycznych uzyskanych przy pomocy omówionej wcześniej metody. Najciekawszy wynik dotyczy antywiążącego charakteru stanu podstawowego dziury co, jak pokazano na rysunku 5.4, ma miejsce dla kropek kwantowych o mniejszych średnicach i większych wysokościach. Wniosek ten został sformułowany w oparciu o obliczenia rekombinacji pary elektron-dziura. Pojawia się pytanie, czy tę nietypową własność można/warto potwierdzić prowadząc obliczenia innych wielkości fizycznych. W dalszej części rozdziału piątego badane było znaczenie przesunięcia pasma walencyjnego oraz odkształcenia sieci. Wartość przesunięcia pasma obarczona jest sporą niepewnością i może wpływać na stan podstawowy dziur. Jednak wniosek dotyczący antywiążącego charakteru stanu podstawowego pozostaje słuszny dla kropek o dostatecznie dużej wysokości. Wskazano też, że odkształcenia mogą powodować mieszanie się stanów wiążących i antywiązących, co prowadzi do pojawienia się struktury dwóch pików w ekscytonowym widmie optycznym, których wytłumaczenie było jednym z głównych celów recenzowanej rozprawy.

W przedostatnim, szóstym rozdziale analizowane było znaczenie dwóch kolejnych mechanizmów. Pokazano, że pole krystaliczne silnie modyfikuje stany dziurowe, które są zlokalizowane w fazie wurcytu, wpływając także na własności optyczne badanych kropek. Wyniki numeryczne pokazane na rysunku 6.1 i 6.2 zostały trafnie podsumowane w końcowej części podrozdziału 6.1: istotne jest uwzględnienie pola krystalicznego pomimo tego, iż nie znamy jego precyzyjnej wartości. Ostatnim badanym mechanizmem była spontaniczna polaryzacja, w przypadku której samozgodne podejście do oddziaływań kulombowskich wydaje się być szczególnie ważne. Spontaniczna polaryzacja, podobnie jak odkształcenia badane we wcześniejszym rozdziale, powoduje mieszanie się stanów dziurowych prowadząc do struktury dwóch pików w widmie optycznym.

Wszystkie rozdziały, w których omawiane były oryginalne wyniki Autorki, są zakończone zwięzłymi i trafnymi podsumowaniami najważniejszych wyników. Równie trafne i zwięzłe podsumowanie całej rozprawy znajduje się w ostatnim rozdziale. W podsumowaniu tym wspomniane zostały wyniki eksperymentalne dotyczące struktury podwójnej linii w widmach ekscytonowych kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną. W moim odczuciu brak dokładniejszego omówienia wyników eksperymentalnych jest jednym z nielicznych, lecz istotnym mankamentem tej świetnie napisanej rozprawy.

Nie mam wątpliwości, że rozprawa doktorska Pani mgr. Martyny Patery spełnia wszystkie warunki określone w art. 187 ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20.07.2018 r. W szczególności rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego dotyczącego opisu kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną w ramach modelu ciasnego wiązania. Rozprawa doktorska wskazuje także na dobrą ogólną wiedzę Autorki z zakresu teorii ciała stałego. Z tego powodu wnioskuję o przyjęcie rozprawy Pani mgr. Martyny Patery i dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Maciej Mirejch