



Jacek A. Majewski

+48-22-5532924; jacek.majewski@fuw.edu.pl

ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Warszawa, 14 lutego 2021

Recenzja pracy doktorskiej pana mgr Macieja Bieńka

Rozprawa doktorska pana mgr Macieja Bieńka zatytułowana **“Electronic and optical properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide crystals”** (w wolnym tłumaczeniu recenzenta na język polski - „Elektronowe i optyczne własności dwu-wymiarowych kryształów dichalkogenków metali przejściowych”) przedstawia wyniki teoretycznych obliczeń energii ekscytonów w mono-warstwach dwusiarczku molibdenu oraz dwusiarczku wolframu, należących do obszernej rodziny związków TMX_2 (gdzie TM oznacza metal przejściowy, a X chalcogenek grupy 16 według IUPAC (lub VI według Mendelejewa)). Badanie ekscytonowych wzbudzeń optycznych w MoS_2 oraz WS_2 , jak również w innych dwu-wymiarowych materiałach rodziny TMX_2 stanowi obecnie gorący temat w fizyce materii skondensowanej i nanotechnologii, intensywnie badany eksperymentalnie i teoretycznie w najlepszych laboratoriach na świecie. W *Rozprawie* przedstawiono nowatorską metodologię teoretyczną pozwalającą na przewidzenie widma ekscytonowego w materiałach TMX_2 na podstawie podstawowych praw fizycznych rządzących światem oddziałujących elektronów. Ze względu na wagę i trudność problemu, wskazanie ścieżki teoretycznej pozwalającej na ilościowe przewidywanie energii widm ekscytonowych jest bardzo poważnym osiągnięciem *Rozprawy*. Zanim przedstawię szczegółową jej analizę, chciałbym podkreślić, że jest to wyśmienita, zasługująca na wyróżnienie, praca doktorska zawierająca nowe i interesujące wyniki oraz wnosząca znaczący wkład do teorii materii skondensowanej.

Rozprawa powstała w dwóch instytucjach naukowych, w Politechnice Wrocławskiej oraz na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Ottawie, gdzie Doktorant odbywał staże naukowe.

Rozprawa została napisana w języku angielskim, jest starannie zredagowana, zawiera dobre ilustracje i bogatą bibliografię. Oczywiście w tak obszernej pracy trudno jest uniknąć pewnych nieścisłości, jak nieliczne literówki, powtórzenia wyrazu, czy (zdaniem recenzenta) brak rodzajnika w wielu miejscach, i w paru przecinka. To mnie trochę dziwi, skoro rodzajniki występują w tekście artykułu doktoranta (Physical Review B z 2020 roku), który zasadniczo pokrywa się z rozdziałem 3 *rozprawy*.. Ponieważ i tak nie ma już szansy poprawienia tekstu nie będę tych naprawdę nielicznych uchybień przytaczał tutaj. Za to chciałbym wskazać, że w wielu

wypadkach format przedstawionych rysunków jest tak mały, że powoduje nieczytelność przedstawionych na nich objaśnień (przynajmniej dla mnie). Tutaj możliwość oglądania rysunków w wyżej wymienionym artykule w PRB była bardzo pomocna.

Pozwolę sobie wskazać kilka 'błędów drukarskich' w równaniach. I tak, we wzorze (2.2) mamy $m_p = \pm 0$, więc \pm można by opuścić; w równaniu (2.3) ostatnia składowa spinora powinna być $\varphi_{1,1}$, a nie $\varphi_{1,-1}$; w równaniu (2.10) i innych macierz H ma index M (np. H_{M-X_2}), podczas gdy w innych równaniach występuje Mo zamiast M (np. równania (2.11) i (2.23)); w równaniu (3.1) powinien pojawić się znak iloczynu zamiast sumy; w równaniu (3.18) definiującym harmoniki sferyczne $Y_{L\mu}$ po prawej stronie występuje tylko indeks m . Te nieliczne przypadki, nawet jeżeli mogłyby wpływać na estetykę tekstu, w żaden sposób nie wpływają na jego zrozumienie. Wszystkie wywody doktoranta dotyczące w końcu skomplikowanej teoretycznej materii są sformułowane bardzo jasno i zrozumiale, co powoduje, że *Rozprawę* czytałem z dużą przyjemnością.

Rozprawa zawiera sześć zasadniczych części: wstęp, elektronowe wartości mono warstw TMX_2 , teoria ekscytonów i własności optyczne TMX_2 , elektrycznie wyindukowane kropki kwantowe w MoS_2 , podsumowanie i plany na przyszłość, oraz obszerny, zawierający 11 podrozdziałów uzupełnienia. Niezwykle obszerna bibliografia obejmująca 780 pozycji literaturowych, podanych niezwykle starannie, z pełną listą autorów, tytułem pracy, jak również, gdzie możliwe, z adresem DOI, uzupełnia dzieło.

We wstępie do *Rozprawy* doktorant przedstawia aktualny stan badań eksperymentalnych i teoretycznych materiałów TMX_2 , ze szczególnym uwzględnieniem MoS_2 oraz WS_2 . Na 19 stronach czytelnik otrzymuje, niezwykle dokładny, aktualny stan badań tych materiałów, obejmujący 743 pozycje literatury. Cały opis istniejącej literatury jest niezwykle dobrze ustrukturyzowany tematycznie, co nadaje mu encyklopedyczny charakter. W całej mojej karierze naukowej nie spotkałem rozprawy doktorskiej, która przedstawiła by stan wiedzy w dziedzinie, której jest poświęcona, tak dokładnie. To jest wielkie osiągnięcie doktoranta, które jednocześnie pokazuje wyraźnie znaczenie badanych materiałów oraz zaangażowanie ośrodków badawczych w ich badanie.

Rozdział 2 zawiera opis konstrukcji hamiltonianu w metodzie ciasnego wiązania (ang. tight-binding, T-B) do opisu pasma walencyjnego i przewodnictwa w MoS_2 (WS_2), procedury opartej o strukturę elektronową obliczoną standardowymi metodami teorii funkcjonału gęstości (ang. density functional theory - DFT). Struktura pasmowa mono-warstwy MoS_2 (WS_2) została policzona korzystając z ogólnie dostępnego 'pseupotencjałowego' kodu numerycznego *Abinit*. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń DFT ustalono, że dla opisu pasma walencyjnego i przewodnictwa wystarczy uwzględnić, minimalną bazę 6 orbitali, w skład której wchodzi 3 rozszczepione w symetrii trygonalnej stany $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , i d_{z^2} , powłoki 4d atomu Mo (5d w przypadku W) oraz 3 zhybrydyzowane stany powłoki 3p dwóch atomów siarki. Jako

orbitale atomowe T-B wybrano orbitale Slatera, których parametry ustalono na podstawie rozkładu ładunku wokół atomów otrzymanego z rachunków DFT, a następnie przeprowadzono wyliczenia i dopasowanie elementów macierzowych hamiltonianu T-B. Ze względu na wybraną zhybrydowaną bazę procedura określenia parametrów hamiltonianu T-B jest skomplikowana. Została przeprowadzona z dużą dbałością o szczegóły i dokładnie opisana (techniczne szczegóły zostały zawarte w uzupełnieniu). W skonstruowanym 6×6 hamiltonianie T-B uwzględniono elementy hoppingowe pomiędzy najbliższymi i drugimi sąsiadami. Cała przeprowadzona procedura konstrukcji hamiltonianu T-B jest interesująca i nie jest standardową procedurą stosowaną do ustalenia hamiltonianu T-B. Pasma otrzymane z rozwiązania 6×6 hamiltonianu T-B dokładnie reprodukuje relacje dyspersyjne w całej strefie Brillouina dla pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa otrzymane z rachunków DFT. Doktorant uwzględnia również wpływ oddziaływania spin-orbita na strukturę elektronową, dodając odpowiednie 'on-site' parametry opisujące oddziaływanie SOI w hamiltonianie T-B. Zastosowane przybliżenie w metodzie DFT przewiduje, że wierzchołek pasma walencyjnego w punkcie K jest 8 meV poniżej wierzchołka w punkcie Gamma, a uwzględnienie SOI odwraca ten trend. Moim zdaniem taka różnica w energiach jednoelektronowych leży w granicach błędów przybliżonych metod DFT, i użycie innego funkcjonału energii wymiany i korelacji, czy innego pseudopotencjału, mogłoby prowadzić do innego względnego położenia wierzchołka pasma walencyjnego w punktach K i Gamma (np. *Journal of Physics: Conf. Series* **877**, 012026 (2017)). Nie jest podane w pracy, jak było uwzględniane SOI (przypuszczam, że przez wybranie odpowiedniej opcji w 'inpucie' do kodu *Abinit*), a moje doświadczenie pokazuje, że rozbieżności w rozszczepieniach spinowych pasm wywołane przez SOI otrzymane w różnych pakietach są właśnie rzędu paru meV.

W podsumowaniu, bardzo wysoko oceniam jakość teorii przedstawionej w rozdziale 2. Doktorant zaprezentował tutaj również opanowanie solidnego warsztatu teoretycznego. Jedyne pytanie jakie mi się nasuwa, to czym był spowodowany wybór funkcji Slatera jako orbitali w metodzie T-B, a nie funkcji Gaussa. Teoretyczne rozważania w części 3 rozprawy, wymagają obliczenia całek typu transformata Fouriera, a te dla orbitali Gaussa liczy się dużo łatwiej.

Rozdział 3 *Rozprawy*, stanowiący jej zasadniczą część, zawiera teorię ekscytonów w materiałach TMX_2 . W dużej mierze materiał przedstawiony w tym rozdziale pokrywa się z wcześniejszą publikacją (*Phys. Rev. B* **101**, 125423 (2020)) i stanowi, zdaniem recenzenta, największe osiągnięcie *Rozprawy*. Książkowa definicja hamiltonianu dla problemu ekscytonu została wyspecyfikowana dla bazowych stanów jednoelektronowych pasma walencyjnego i przewodnictwa, zadanych przez rozwiązania modelu T-B, opisanego w rozdziale 2. To trudne zadanie teoretyczne zostało wykonane z wielką starannością i bardzo przejrzysto udokumentowane w rozdziale 3 i uzupełnieniach. Dokładność obliczeń teoretycznych też została dokładnie zweryfikowana. Opracowana teoria dostarcza przewidywań wzbudzeń ekscytonowych w MoS_2 , które wykazują bardzo dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi. Co więcej, na bazie opracowanej teorii można wyprowadzić szereg uproszczonych schematów obliczeniowych, które rzucają światło na mechanizmy fizyczne rządzące postacią ekscytonowego

widma energetycznego. Doktorant dyskutuje również wpływ różnych modeli ekranowania w dwuwymiarowym układzie na widmo ekscytonów. Teoria pokazuje również wyraźnie, że nie tylko stany elektronów i dziur, odpowiednio, scharakteryzowane przez wektory k w pobliżu minimum i maksimum pasm określają energie Rydberg'owskiej serii stanów, ale również wkłady od wektorów falowych k wewnątrz strefy Brillouin'a (tzn. odległych od punktów ekstremalnych) mają duże znaczenie. W szczególności stany wewnątrz strefy Brillouin'a, obok ekranowania, mogą wpływać na odstępstwa Rydberg'owskiej serii w materiałach TMX_2 od serii wodorowej. W rozumieniu recenzenta, opracowana teoria otwiera możliwości analizy innych efektów ważnych dla pełnego zrozumienia optycznych wzbudzeń w materiałach TMX_2 , takich jak, rozpraszanie elektronów na ekscytonach (czy naładowane ekscytony - triony), efekty fononowe, plazmonowe i polarytonowe, czy nawet możliwość analizy dynamiki ekscytonów, oczywiście kosztem większego nakładu numerycznego. Opracowana teoria mogła by być również zastosowana do opisu układów niskowymiarowych materiałów TMX_2 , takich jak taśmy, kropki, czy lateralne i wertykalne heterostruktury.

Na koniec omawiania rozdziału 5 chciałbym skomentować sposób opisu stanów elektronowych w przypadku uwzględnienia oddziaływania spin-orbita. Wiadomo, że operator spinu nie komutuje z operatorem oddziaływania spin-orbita, a co za tym idzie spin elektronu nie jest dobrą liczbą kwantową, i w układzie z oddziaływaniem spin-orbita nie można wprowadzić jednego kierunku spinu. Niestety, szczególnie w pracach doświadczalnych, jest nagminnym zwyczajem oznaczanie dwóch spinowo rozszczepionych stanów jako stany 'spin up' lub 'spin down', podczas gdy należałoby mówić o jednej czy drugiej komponencie Kramers'owskiego dubletu, w którym spiny 'up' i 'down' są wymieszane. Oczywiście można to potraktować jako problem semantyczny, ale w tak dobrej pracy teoretycznej spodziewałbym się chociaż powyższej wzmianki.

W krótkim rozdziale 4 został zawarty opis stanów elektronowych w elektrycznie wygenerowanych kropkach kwantowych materiałów TMX_2 (tzn., z parabolicznym potencjałem ograniczającym; ang. confinement potential) otrzymany na podstawie hamiltonianu T-B wprowadzonego w rozdziale 2. Materiał zawarty w tym rozdziale przedstawia interesujące cechy jednoelektronowego widma kropki kwantowej, szczególnie stanów związanych z punktem Q strefy Brillouina. Cały rozdział można traktować, jako demonstrację możliwości modelu T-B przedstawionego w rozdziale 2 do opisu struktur niskowymiarowych.

W rozdziale 5 doktorant zawarł podsumowanie najważniejszych osiągnięć Rozprawy, oraz plany przyszłych zamierzeń badawczych obejmujących opracowanie teorii GW wzbudzeń jednoelektronowych, badanie roli efektów rozpraszania elektron-fonon, czy dalsze zbadanie stanów kropkowych pochodzących od punktu Q strefy Brillouin'a i opracowanie analogii do stanów kwarkowych w modelu standardowym fizyki cząstek elementarnych.

Rozdział 6 stanowią uzupełnienia, gdzie przedstawiono techniczne aspekty obliczeń w teorii opisanej w rozdziałach 2 i 3. Uzupełnienia zawierają też ciekawe uproszczone modele, czy wyniki obliczeń dla taśm MoS_2 , i generalnie stanowią ważne uzupełnienie pracy.

Ogólnie, oceniam *Rozprawę* jako zdecydowanie wyróżniającą się. W opinii recenzenta, przedstawiona *Rozprawa* stanowi duże osiągnięcie badawcze Doktoranta. Doktorant wykazał się umiejętnością sprawnego posługiwania się różnymi metodami teoretycznymi, umiejętnością krytycznej oceny otrzymanych wyników, dobrą znajomością badanego zagadnienia, i jest w stanie wskazać nowe perspektywy badań. *Rozprawa* zawiera nowe wartościowe wyniki, pogłębia znacząco znajomość mechanizmów wzbudzeń ekscytonowych w niezmiernie ważnej klasie materiałów dwuwymiarowych. Zdaniem recenzenta przedstawiona *Rozprawa* całkowicie spełnia wymagania ustawy i jednoznacznie kwalifikuje Doktoranta do otrzymania stopnia doktora. W związku z tym **wnoszę o dopuszczenie pana mgr Macieja Bieńka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Opisane w rozprawie wyniki badań zostały przedstawione w 7 publikacjach o obiegu międzynarodowym. Pan Maciej Bieńka jest również współautorem 4 publikacji dotyczących warstw bizmutu nie będących przedmiotem rozprawy. W sumie stanowili to wyróżniający się dorobek publikacyjny. Siedem opublikowanych prac (lista na stronach 15-16) już stanowiłoby podstawę do nadania stopnia doktora. Tym bardziej należy docenić pracę Doktoranta w zredagowanie szczegółowej monografii dającej szczegółowy i jednolity opis teorii ekscytonów w materiałach dwu-wymiarowych. Powstała praca będzie niezwykle użyteczną pomocą dla innych badaczy pragnących udoskonalić teorię ekscytonów. Również jakość stworzonych teorii przedstawionych w *Rozprawie*, jak również wyników osiągniętych z ich zastosowaniem, ich kompleksowość, dogłębność analizy, ich znaczenie dla przyszłych aplikacji, pozwala mi na stwierdzenie, że *Rozprawa* stanowi niezwykle istotny wkład nie tylko w teorię ekscytonów w półprzewodnikowych materiałach dwu-wymiarowych, ale ogólnie w teorię materii skondensowanej, a zastosowana metodyka badań może być wzorcem dla studiów wzbudzeń ekscytonowych w innych materiałach. W związku z powyższym **wnoszę o wyróżnienie niniejszej Rozprawy.**

Z poważaniem



Prof. dr hab. Jacek A. Majewski