UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE

INSTYTUT FIZYKI IM. MARIANA SMOLUCHOWSKIEGO
Zakład Teorii Materii Materii Skondensowanej i Nanofizyki

dr hab. Adam Rycerz

E-mail: rycerz@th.uj.edu.pl
WWW: http://th.if.uj.edu.pl/~adamr/

Kraków, 5 sierpnia 2017

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Dariusza Żebrowskiego pt. "Elektrostatyczne kropki kwantowe w strukturach grafenowych"

Recenzowana praca doktorska została wykonana w Katedrze Fizyki Komputerowej i Informatyki Stosowanej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszicza w Krakowie, a promotorem był prof. dr hab. inż. Bartłomiej Szafran. Przedmiotem badań teoretycznych opisanych w pracy była kwestia możliwości uwięzienia elektronów w nanostrukturach utworzonych z jedno- i dwuwarstwowego grafenu w taki sposób, aby powstałe układy wykazywały własności analogiczne z własnościami półprzewodnikowych kropek kwantowych, a w szczególności pozwalały na manipulacje ładunkowymi i spinowymi stopniami swobody uwięzionych elektronów za pośrednicwem zewnętrznych pól elektrycznych i magnetycznych. Warto nadmienić, że możliwość elektrostatycznego uwięzienia elektronów w układach grafenowych jest jedną z niespodzianek w powstałej wraz z odkryciem grafenu *relatywistycznej fizyce materii skondensowanej.* Rozwiązania relatywistycznych wersji elementarnych zagadnień mechaniki kwantowej, np. tzw. dirakowskiego atomu wodoru (tj. cząstki w kulombowskiej studni potencjału po zamianie operatora energii kinetycznej na dirakowskie $v_F \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, opisujące bezmasową cząstkę o spinie 1/2 w przestrzeni dwuwymiarowej; prędkość światła została zastąpiona prędkością Fermiego $v_F \approx 10^6$ m/s), wykazują całkowity brak stanów związanych [zob. Pereira i in., *Phys. Rev. Lett.* 99, 166802 (2007)]. Elektrostatyczne uwięzienie elektronów i tworzenie "sztucznych atomów" okazuje się jednak możliwe w obecności przerwy energetycznej, która pojawia się na skutek kwantowego efektu rozmiarowego w nanoukładach, lub też w obecności poprzecznego pola elektrycznego w grafenie dwuwarstwowym. Możliwe są także inne scenariusze otwierania przerwy energetycznej (chemiczna funkcjonalizacja grafenu, ułożenie na podłożu indukującym potencjał alternujący pomiędzy podsieciami, lub wręcz zamiana grafenu na jeden z nowoodkrytych półprzewodników dwuwymiarowych), jednak to właśnie dwa

wspomniane wcześniej scenariusze stanowią punkty wyjściowe badań opisanych w recenzowanej rozprawie. Taki wybór wydaje się najciekawszy zarówno z punktu widzenia zagadnień fundamentalnych jak i zastosowań praktycznych (np. w spintronice), gdyż inne metody otwierania przerwy energetycznej generują istotny wzrost nieporządku i liczby defektów w układzie, znacząco redukując średnią drogę swobodną nośników ładunku.

Praca doktorska mgr. Dariusza Żebrowskiego ma formę jednotematycznego zbioru czterech artykułów, opublikowanych w *Physical Review B* (prace A1 i A2, A4 przyjęta do druku) oraz w *Semicondutor Science and Technology* (praca A3) w latach 2013–2017. We wszystkich przypadkach mgr. Żebrowski jest pierwszym autorem publikacji, a jego wkład pracy — według załączonego oświadczenia promotora — miał charakter wiodący. Doktorant jest także współautorem trzech artykułów, które nie zostały włączone do recenzowanej rozprawy (po jednej pracy w *Journal of Physics: Condensed Matter*, *Semicondutor Science and Technology*, oraz *Physics Letters A*), oraz dziewięciu wystąpień konferencyjnych. Do rozprawy załączono także materiały uzupełniające, tj. streszczenie rozprawy, wstęp, syntetyczny opis stosowanych metod obliczeniowych, krótkie umówienia czterech artykułów (A1—A4), oraz podsumowanie, o łącznej objętości 25 stron.

Omówię teraz krótko główne wyniki prac A1—A4 stanowiących rozprawę.

W pracy A1, *Confined states in quantum dots defined within finite flakes of bilayer graphene: Coupling to the edge, ionization threshold and valley degeneracy,* Phys. Rev. B 88, 165405 (2013), postawiono zagadnienie możliwości uwięzienia elektronu, za pomocą zewnętrznego pola elektrostatycznego, w wybranym obszarze (o kształcie kołowym) większego płatka wyciętego z dwuwarstwowego grafenu. Uwięzienie realizowane jest za pomocą pola tak ukształtowanego, że różnica potencjałów pomiędzy warstwami grafenowymi (a zatem i przerwa energetyczna) znika wewnątrz wybranego obszaru, jest zaś niezerowa w pozostałej części płatka. Pokazano w szczególności, że dla płatków o kształcie trójkątnym, z krawędziami typu *armchair*, w widmie stanów jednocząstkowych układu pojawia się okno energetyczne, wewnątrz którego występują wyłącznie poziomy odpowiadające stanom uwięzionym wewnątrz wybranego obszaru. Taka sytuacja nie jest jednak typowa, zwykle (np. gdy płatek posiada zarówno krawędzie typu *armchair* jak i typu *zigzag*) poziomy odpowiadające stanom uwięzionym wewnątrz obszaru kołowego są przeplatane stanami z pozostałej części płatka. Dzieje się tak w szczególności dla płatków z krawędziami zawierającymi pary pięciokąt-siedmiokąt (*reconstructed edge*), które uważane są za stabilne energetycznie konfiguracje atomów w przypadku przecięcia płaszczyzny grafenowej wzdłuż linii *armchair*. W licznych przypadkach obserwowana jest jednak wyraźna separacja energetyczna stanów uwięzionych wewnątrz obszaru kołowego od pozostałych stanów,

co stanowi warunek konieczny realizacji operacji logicznych na ładunkowych lub spinowych stopniach swobody tak uwięzionych elektronów. W pracy A1 analizowano także zagadnienia: znoszenia degeneracji, związanych z obecnością dodatkowych (tzw. dolinowych) stopni swobody, stanów uwięzionych wewnątrz obszaru kropki; oraz przestrzennych symetrii funkcji falowych odpowiadających takim stanom.

Praca A2, *Charging graphene nanoribbon quantum dots,* Phys. Rev. B 92, 085307, (2015), prezentuje dyskusję numeryczną stanów kwantowych wąskich pasków grafenowych z krawędziami typu *armchair*, w przypadku których uwięzienie elektronów, w obecności zależnego od położenia (wzdłuż osi paska) zewnętrznego potencjału pułapkującego, jest możliwe dzięki pojawieniu się przerwy energetycznej będącej konsekwencją kwantowego efektu rozmiarowego. Autorzy rozważyli wersje układu z paskiem grafenowym o krawędziach równoodległych na całej długości, oraz z poszerzeniem w środkowej części, co było inspirowane wcześniejszymi pracami doświadczalnymi. Głównym wynikiem pracy A2 są diagramy fazowe opisujące stany ładunkowe tak definiowanych kropek kwantowych w zależności od kształtu potencjału pułapkującego oraz energii Fermiego. W obliczeniach uwzględniono oddziaływania elektron-elektron (na poziomie przybliżenia pola średniego) oraz nieporządek krawędziowy. Otrzymane diagramy fazowe wykazują jakościową zgodność odpowiednimi diagramami doświadczalnymi dla podobnych układów.

Kolejna praca A3, *Driven spin transitions in fluorinated single- and bilayer graphene quantum dots,* Semicond. Sci. Technol. 32, 065016 (2017), opisuje wpływ adatomów fluorowych, adsorbowanych na powierzchni grafenu, na dynamikę stanów kwantowych kropek zdefiniowanych elektrostatycznie w mono- i dwuwarstwowym grafenie. W obliczeniach uwzględniono różne wersje sprzężenia spin-orbita wprowadzanego przez adatomy fluorowe, które — na poziomie modelu ciasnego wiązania — wyrażają się poprzez lokalne zależności całek przeskoku od spinu elektronu, oraz inne czynniki, w tym tzw. spaczenie trójkątne dla grafenu dwuwarstwowego, które mogą mieć wpływ na badaną dynamikę stanów. Za główny wynik fizyczny pracy A3 uznać należy stwierdzenie, że koncentracja adotomów fluorowych na poziomie 0.5% jest wystarczająca, aby średni czas odwrócenia spinu w naprzemiennym polu elektrycznym był krótszy niż czas relaksacji (co stanowi warunek konieczny działania komórki pamięci spinowej na bazie kropki kwantowej). Zwraca uwagę fakt, że otrzymane w drodze obliczeń czasy przełączania dla grafenowych kropek kwantowych okazują się być kilkakrotnie krótsze od analogicznych czasów wyznaczonych dla konkurencyjnych układów.

Ostatnia praca A4, *Double quantum dots defined in bilayer graphene,* Phys. Rev. B (w druku), rozwija pomysł przedstawiony w pracy A1, i prezentuje dyskusję stanów kwantowych podwójnej kropki zdefiniowanej elektrostatycznie w płatku

dwuwarstwowego grafenu. Szczególna uwaga została skoncentrowana na widmach stanów dwucząstkowych, które wyznaczono dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego i separacji przestrzennej kropek. Dość nieoczekiwanie, stan podstawowy układu z małą separacją kropek (silne tunelowanie) okazuje się trypletem spinowym. Innym wynikiem przykuwającym uwagę jest także zasadnicza zgodność wyników otrzymanych w ramach podejścia atomistycznego (opartego na modelu ciasnego wiązania) z wynikami z przybliżenia ciągłego, co jest nieoczywiste dla struktur o rozmiarach kilku nanometrów.

Przystępując do oceny przedłożonej rozprawy należy podkreślić, że została ona przygotowana starannie, a dorobek naukowy doktoranta (łącznie 7 publikacji w dobrych czasopismach fizycznych) jest z pewnością ponadprzeciętny. W szczególności, w materiałach uzupełniających załączonych do rozprawy nie dostrzegłem żadnych błędów literowych lub językowych, a jedynym niedociągnięciem o charakterze edytorskim wydaje się niekonsekwentna notacja we wzorach (5), (6) i (7) opisujących różne wersje sprzężenia spin-orbita związanego z obecnością adatomu fluorowego: po lewej stronie każdego ze wzorów mamy element macierzowy, a zatem liczbę zespoloną, zaś po prawej - operator działający w przestrzeni Hilberta. Trzeba jednak zauważyć, że informacje zawarte w niepełna pięciostronicowym rozdziale “Stosowana metoda rachunkowa” są w wysokim stopniu lakoniczne, stanowią bardziej skrótowy opis rozważanych zagadnień niż faktycznie zastosowanych metod, i raczej nie ułatwią zrozumienia prac stanowiących rozprawę czytelnikowi słabiej zaznajomionemu z fizyką układów grafenowych — a taki jest przecież zasadniczy cel materiałów uzupełniających dołączanych do rozpraw doktorskich.

Prace A1—A4 stanowiące recenzowaną rozprawę niewątpliwie zawierają szereg ważnych wyników fizycznych, a przedstawiona w każdej z nich dyskusja postawionego zagadnienia szczegółowego jest wszechstronna i poparta zaawansowanymi symulacjami numerycznymi z wykorzystaniem komputerów o dużej mocy obliczeniowej. Typowo, autorzy stosują co najmniej dwa komplementarne podejścia do postawionego problemu (np. podejście atomistyczne oparte na modelu ciasnego wiązania i przybliżenie ośrodka ciągłego wychodzące od hamiltonianu efektywnego dla wzbudzeń niskoenergetycznych, zob. praca A4) i precyzyjnie określają zakres paramerów, w którym wyniki pozostają w dobrym przybliżeniu zgodne. Duży nacisk położony został na fizyczny realizm jak również wrażliwość zasadniczych cech charakterystycznych otrzymanych wyników na typowe niedoskonałości układów eksperymentalnych (jak nieporządek krawędziowy uwzględniony w pracy A2, wpływ asymetrii podwójnej kropki kwantowej dyskutowany w pracy A4, czy lokalna zależność parametrów modelu ciasnego wiązania od położenia — zob. prace A1, A3). Duże wrażenie robi np. precyzyjne porównanie empirycznych wyrażeń na potencjał jednocząstkowy oddziałujący na elektrony uwięzione w płaszczyźnie grafenowej

z numerycznymi rozwiązaniami trójwymiarowego równania Poissona z warunkami brzegowymi odpowiadającymi zdefektowanej bramce (zob. praca A3). Tak głęboka analiza postawionego problemu jest niewątpliwie rzadko spotykana wśród obecnie publikowanych pracach o zbliżonej tematyce.

Lektura prac stanowiących rozprawę nasuwa kilka wątpliwości, których wyjaśnienie podczas publicznej obrony uważam za wskazane:

1. W pracy A4 przyjęto dość nietypowe wartości parametrów modelu ciasnego wiązania dla dwuwarstwowego grafenu: całka przeskoku pomiędzy najbliższymi sąsiadami w płaszczyźnie t_0 = 2.6 eV, wiodąca całka przeskoku pomiędzy płaszczyznami $t_\perp$ = 0.3 eV. Cytowany artykuł przeglądowy McCanna i Koshino z 2013 r. wskazuje wartości t_0 = 3.16 eV i $t_\perp$ = 0.381 eV jako najbardziej wiarygodne spośród dostępnych w literaturze. W jakim stopniu wskazane różnice wartości parametrów mogą wpłynąć na wyznaczane w pracy wielkości fizyczne?

2. W dyskusji stanów dwuelektronowych (zob. praca A4) pominięto wpływ wzbudzeń ekscytonowych. Takie przybliżenie typu wariacyjnego wydaje się uzasadnione dla stanu podstawowego (z uwagi na kwantowy efekt rozmiarowy), jednak dla stanów wzbudzonych — już niekoniecznie. Dodatkowo, niestabilność ekscytonowa może pojawiać się w obecności pola magnetycznego nawet dla małych układów [zob. np. Paananen i Egger, *Phys. Rev. B* 84, 155456 (2011)]. Oszacowanie możliwego wpływu wzbudzeń ekscytonowych na wyniki zaprezentowane szczególnie w pracach A3 i A4 z pewnością byłoby wartościowym uzupełnieniem informacji zawartych w rozprawie.

W podsumowaniu, jestem przekonany, że przedstawiona mi do oceny praca spełnia wszelkie ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Adam Rycerz