

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Barbary Szukiewicz

pt. „Termoelektryczne właściwości transportowe nano-struktur na bazie kropek kwantowych”

Problem efektywnego odprowadzania ciepła produkowanego w wyniku przepływu prądu elektrycznego w nanostrukturach jest bardzo istotny dla pracy nano-urządzeń elektronicznych, stąd też rosnące zainteresowanie właściwościami termoelektrycznymi struktur niskowymiarowych. Badania eksperymentalne i teoretyczne wskazują, iż efektywność termoelektryczna może być znacznie podwyższona w heterostrukturach, nanorurkach i układach kropek kwantowych. Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Barbary Szukiewicz zatytułowanej: „Termoelektryczne właściwości transportowe nano-struktur na bazie kropek kwantowych” doskonale wpisuje się w ten nurt prowadzonych obecnie badań. Zastosowanie kropek kwantowych, które charakteryzują się dyskretnymi poziomami energetycznymi, pozwala na efektywne filtrowanie energii i umożliwia kontrolę przepływającego prądu za pomocą napięcia bramkowego. Wprawdzie wymienione tutaj zalety kropek kwantowych są dobrze znane, a ich właściwościom termoelektrycznym poświęcono już wiele prac, Autorce udało się znaleźć układy wykazujące ciekawe właściwości. Prowadziła ona głównie badania pod kątem wykorzystania nanostruktury jako silnika cieplnego, a otrzymane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, iż wysoka wartość parametru dobroci ZT , nie musi oznaczać, iż struktura będzie wydajnym silnikiem, pozwalającym na konwersję energii cieplnej w elektryczną. Wynik ten Autorka uważa za jeden z najważniejszych.

W pracy, mgr B. Szukiewicz dyskutuje dwa proste układy. Jeden z nich zawiera dwie jednopoziomowe kropki kwantowe podłączone równolegle do dwóch elektrod. W drugim zaś przypadku mamy trójterminalowy układ z dwoma kropkami kwantowymi. Układ pierwszy jest niezwykle prosty i łatwy do opisania teoretycznego, zwłaszcza gdy pomijamy oddziaływania kulombowskie oraz sprzężenia pomiędzy kropkami. Właściwości termoelektryczne silnie zależą od parametrów, kontrolowanych przez napięcie bramkowe. Gdy dodatkowo uwzględni się efekty blokady kulombowskiej na każdej z kropek oraz elektrostatyczne sprzężenie pomiędzy kropkami,

gama możliwych zachowań układu staje się szeroka. Drugim układem, który może być stosunkowo prosto opisany, gdy pomijamy oddziaływania kulombowskie, jest trójtterminalowy silnik cieplny, zawierający dwie kropki kwantowe. Oba układy pomimo swojej prostoty wykazują szereg ciekawych właściwości, a zatem Autorka dokonała trafnego wyboru.

Recenzowana rozprawa doktorska zredagowana jest w dość nietypowy sposób. Mianowicie, mamy tutaj tradycyjną rozprawę, zawierającą pięć rozdziałów, krótkie podsumowanie (rozdział szósty) oraz obszerną bibliografię. Ponadto, jako rozdział siódmy, dołączono cztery publikacje, stanowiące dorobek Doktorantki. W trzech z nich Pani Szukiewicz jest pierwszym autorem, a dotyczą one układów analogicznych do badanych w zasadniczej części rozprawy. Są to układy dwu- i trójtterminalowy, przy czym w tym ostatnim przypadku uwzględniono wpływ oddziaływań kulombowskich. Moim zdaniem, wkład Doktorantki we wszystkie tych pracach jest dominujący i można je uznać za integralną część rozprawy. W czwartej publikacji, wielo autorskiej, zbadano właściwości transportowe i termoelektryczne układu dwuterminalowego zawierającego kropkę kwantową z blokadą kulombowską ($U > 0$) lub molekułę, w której na skutek sprzężenia z wibracyjnymi stopniami swobody, efektywne oddziaływanie pomiędzy elektronami jest przyciągające ($U < 0$). Ponadto, w pracy tej badano hybrydowy, trójtterminalowy układ, zawierający nadprzewodzącą elektrodę. Wydaje się, że wkład Autorki w rozwiązanie tego zagadnienia może być stosunkowo niewielki, dlatego nie będzie tutaj oceniany.

Przejdę teraz do bardziej szczegółowego omówienia otrzymanych wyników oraz metod stosowanych w pracy. Obliczenia oparto na standardowym hamiltonianie modelowym, a do opisu transportu zastosowano dwie metody. W zakresie transportu liniowego wykorzystano równanie mistrza, w granicy tunelowania sekwencyjnego. Pominięto procesy wyższego rzędu, w więc współtunelowania, argumentując, iż układ pracuje w warunkach słabych sprzężeń z elektrodami. Metodę opisano bardzo szczegółowo, a co najważniejsze, poglądowo. Główną zaletą metody opartej na równaniu mistrza jest to, że pozwala na poprawny i stosunkowo prosty opis transportu dla układów z blokadą kulombowską. Transport nieliniowy zbadano przy wykorzystaniu nierównowagowych funkcji Greena. Dokładnie zaprezentowano formalizm i podano wyrażenia dla prądu elektrycznego i cieplnego, który to prąd liczono jako pochodną ciepła pobranego/oddanego do układu. Uwzględniając pierwszą zasadę termodynamiki, prąd ciepła, podobnie, jak prąd elektryczny, wyrażono za pomocą funkcji Greena przedwczesnej, opóźnionej i mniejszej. Dyskusja dotycząca prądu cieplnego jest bardzo szczegółowa i zawiera cenne, choć dość oczywiste informacje, które trudno jest znaleźć w innych opracowaniach. Funkcję Greena mniejszą wyznaczono z zależności Keldysha, zaś przedwczesną i opóźnioną z równania ruchu. Obliczenia wykonano w najprostszym przypadku, pominięto bowiem oddziaływania kulombowskie, a energie własne sparametryzowano. Należy tu nadmienić, iż parametryzacja energii własnych jest zabiegiem bardzo często stosowanym przy opisie transportu dla układu opartego, tak jak tutaj, na hamiltonianie modelowym. Uwzględnienie oddziaływań kulombowskich, zwłaszcza dla przypadku dwu sprzężonych elektrostatycznie kropek, jest problemem bardzo złożonym. W publikacji dołączonej do rozprawy jako punkt 7.3, której Pani Szukiewicz jest pierwszym autorem, podjęto próbę opisu oddziaływań kulombowskich na kropce poprzez jednoczątkowy potencjał ekranujący wyznaczony w ramach pola średniego, który prowadzi do renormalizacji energii kropki. Podejście takie zastosowano do opisu układu trójtterminalowego z dwoma kropkami kwantowymi.

Równanie mistrza wykorzystano do zbadania transportu elektronowego generowanego różnicą temperatur dla układu dwuterminalowego z dwiema kropkami kwantowymi. Zaletą układu jest możliwość sterowania przepływem prądu za pomocą niezależnych bramek, co może być istotne przy projektowaniu urządzeń elektronicznych. W układzie takim, jak wykazano w pracy, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, rozszczepiającego poziomy energetyczne kropki, możliwa jest separacja prądu ładunkowego i spinowego, a mianowicie dla pewnych napięć bramkowych, gradient temperatury prowadzi do generacji czystego prądu spinowego, bez towarzyszącego mu prądu ładunkowego. Ponadto, kierunek prądu spinowego może być kontrolowany elektrycznie za pomocą napięcia bramkowego. Otrzymane wyniki są interesujące i mogą być wykorzystane przy projektowaniu urządzeń spintronicznych.

Układ dwuterminalowy z dwoma kropkami wykazuje również ciekawe właściwości termoelektryczne, które mogą być kontrolowane za pomocą napięcia bramkowego. Współczynniki transportowe, przewodność elektryczną G , cieplną κ oraz termosiłę S wprowadzono w sposób standardowy, korzystając z przybliżenia liniowego. Posłużono się tutaj formułą Landauera do opisu prądów elektrycznego, cieplnego oraz spinowego i stosując przybliżenie liniowe powiązano je ze współczynnikami kinetycznymi. Wyniki numeryczne uzyskano po zastosowaniu przybliżenia liniowego do odpowiednich wyrażeń dla prądów otrzymanych z równania mistrza, a rozważania wykorzystujące formułę Landauera miały na celu poglądowe wprowadzenie współczynników transportowych. Przewodność cieplną κ , a także wielkości G i S oraz ich odpowiedniki spinowe przedyskutowano bardzo szczegółowo, zbadano również wpływ oddziaływań kulombowskich oraz sprzężenia elektrostatycznego pomiędzy kropkami na właściwości termoelektryczne. Istotne jest spostrzeżenie, iż w obecności oddziaływań pomiędzy kropkami niektóre przejścia są mało prawdopodobne, a zatem nie wszystkie poziomy układu aktywnie uczestniczą w transporcie ładunku i energii. Dla pewnych wartości parametrów maksima konduktancji i przewodnictwa cieplnego pojawiają się w zakresie innych wartości napięcia bramkowego, co dowodzi, iż układ nie zachowuje się zgodnie z prawem Wiedemanna-Franza. Podobnie wyniki otrzymane dla współczynnika Seebecka oraz jego spinowego odpowiednika silnie zależą od parametrów, takich jak odległość pomiędzy poziomami obu kropek i wartości sprzężenia kulombowskiego na każdej z kropek oraz pomiędzy kropkami. Wielkości te mają, jak można się spodziewać, istotny wpływ na parametr dobroci ZT . Po uwzględnieniu oddziaływań krzywa ZT w funkcji napięcia bramkowego wykazuje dość złożoną strukturę, ze względu na fakt, iż w obecności oddziaływań większa liczba poziomów może uczestniczyć w transporcie.

W dalszej części pracy Pani Szukiewicz dyskutuje możliwość zastosowania nanostruktury zawierającej kropki kwantowe jako silnika cieplnego. Konwersja energii cieplnej w elektryczną jest bardzo istotna dla pracy urządzeń nano-elektronicznych, stąd też duże zainteresowanie wydajnymi silnikami cieplnymi w nano-skali. Zagadnieniu temu poświęcono wiele uwagi w ciągu ostatnich kilku lat. Ważną cechą rozpatrywanych tu układów, zawierających dwie kropki kwantowe, jest możliwość kontroli parametrów termoelektrycznych za pomocą niezależnie sterowanych bramek. Przy projektowaniu urządzenia należy brać pod uwagę sprawność silnika oraz moc użyteczną, a zatem nano-silnik musi pracować, co podkreśla Autorka, w zakresie transportu nieliniowego. W rozprawie doktorskiej, Pani Szukiewicz rozważa dwa układy. Jeden z nich to wcześniej już dyskutowany układ zawierający dwie kropki kwantowe równolegle połączone z dwoma elektrodami o różnych temperaturach. Autorka szczegółowo analizuje pracę takiego urządzenia pod kątem żądanej proporcji pomiędzy sprawnością a mocą, dochodząc do wniosku, iż najlepsze parametry termoelektryczne osiągane są w przypadku niskich temperatur dla układu nieoddziałujących kropek,

w którym transport odbywa się przez pojedynczy zdegenerowany poziom. W obecności oddziaływań kulombowskich, a także zewnętrznego pola magnetycznego transport odbywa się przez kilka poziomów, co prowadzi do spadku maksymalnej mocy i sprawności silnika. Są to ważne i cenne spostrzeżenia, lecz trudne do zrealizowania w rzeczywistych urządzeniach. Jednakże, jak wykazuje Autorka, układ o szczególnie dobranych parametrach i odpowiednio sterowany za pomocą bramek osiąga, w obecności słabych oddziaływań na każdej z kropek, stosunkowo dużą sprawność i moc.

Drugi z omawianych układów to trójterminalowy silnik zawierający dwie jednopoziomowe kropki kwantowe. Obie kropki są dołączone do gorącej elektrody, zaś każda z nich do jednej chłodnej elektrody. Podobne układy trójterminalowe były już wcześniej badane zarówno teoretycznie, jaki i eksperymentalnie. Geometria urządzenia pozwala, co jest bardzo istotne, na niezależną kontrolę przepływu prądu elektrycznego oraz prądu cieplnego i ma zasadniczy wpływ na jego właściwości termoelektryczne. Transport ładunku i ciepła przez powyższy układ Pani Szukiewicz bada w zakresie nieliniowym przy zastosowaniu formalizmu funkcji Greena. W zasadniczej części rozprawy w rozdziale piątym, analizowany jest tylko przypadek, w którym oddziaływania kulombowskie są pomijane, co pozwala na stosunkowo proste rozwiązanie problemu. Autorka koncentruje się na określeniu optymalnych warunków pracy silnika. Dyskutuje wpływ na moc i sprawność urządzenia podstawowych parametrów, takich jak temperatura oraz napięcie pracy, różnica poziomów energetycznych obu kropek kwantowych, wartości sprzężenia z elektrodami. Analizuje też rolę asymetrii i jej wpływ na pracę urządzenia. Te systematyczne badania pozwoliły na określenie optymalnych wartości parametrów. Autorka wykazała również, iż wbrew doniesieniom literaturowym, wprowadzenie asymetrii w układzie nie prowadzi do istotnego polepszenia sprawności silnika.

W publikacji dołączonej do rozprawy jako rozdział 7.3 zbadano ponadto wpływ oddziaływań kulombowskich na każdej z kropek na pracę trójterminalowego silnika. Obliczenia przeprowadzono w ramach pola średniego, uwzględniając renormalizację jednocząstkowych poziomów kropek w wyniku obecności oddziaływań kulombowskich. Rezultaty wskazują, iż efekty ekranowania nie mają istotnego wpływu na pracę układu jako silnika cieplnego, a mianowicie na maksymalną moc ani sprawność silnika. Zmianie ulegają jedynie parametry, przy których silnik pracuje optymalnie.

Rozprawa doktorska mgr Barbary Szukiewicz napisana jest jasno i zrozumiale. Struktura pracy jest przejrzysta i czyta się ją bardzo łatwo. Autorka w sposób poglądowy omawia transport elektronowy w rozważanych strukturach. Badania prowadzone są systematycznie, a stosowane metody obliczeniowe, jak najbardziej adekwatne do rozwiązywania postawionych problemów. Opis metod jest przystępny i wyczerpujący, opracowanie dowodzi ugruntowanej wiedzy Autorki i wskazuje na bardzo dobre opanowanie i zrozumienie tematyki. Prezentacja wyników jest przejrzysta i poparta wnikliwą analizą, komentarz wyważony i celny. Wyniki obliczeń mają głównie znaczenie poznawcze, jednakże tematyka pracy jest bardzo aktualna o dużym potencjale aplikacyjnym. Rozprawa zawiera szereg elementów nowości, badania mgr Szukiewicz wnoszą cenne informacje, które mogą być przydatne w przyszłości przy projektowaniu odpowiednich urządzeń termoelektrycznych. Za najbardziej interesujące i wartościowe uznałabym rozdziały czwarty i piąty, w których Autorka dyskutuje układy dwu- i trójterminalowy pod kątem ich zastosowań jako silnika cieplnego oraz określa optymalne warunki pracy takiego silnika.

Mam również pewne uwagi krytyczne, dotyczące głównie redakcyjnej strony pracy. Rysunki przedstawiające wyniki obliczeń są w wielu przypadkach mało czytelne, do opisu osi użyto zbyt małej czcionki, a legendę na niektórych rysunkach (np. 25-27, str. 85-86) umieszczono wprost na krzywych. Dobór kolorów krzywych z rysunków 18-22, jest niefortunny, przez co są one mało czytelne. Odnosi się to w szczególności do krzywej zaznaczonej kolorem żółtym na rysunku 22 (str. 69). Jeśli chodzi o stronę językową, to pewne zdziwienie budzi używanie wyrażenia „coulombowski”, wydaje mi się, że powszechnie używana jest pisownia „kulombowski”. W pracy, jak w każdej zresztą, pojawiają się różnego rodzaju literówki.

Podsumowując, **stwierdzam, iż rozprawa doktorska Pani mgr Barbary Szukiewicz spełnia ustawowe wymagania dotyczące prac doktorskich i wnioskuję o dopuszczenie Pani Szukiewicz do dalszych etapów postępowania mającego na celu nadanie jej stopnia doktora nauk fizycznych**



Renata Swirkowicz