

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Andrzeja Molendy
pt.: „Chiralność w układach wielowarstwowych grafen, heksagonalny azotek boru”

Rozprawa doktorska jest pracą teoretyczną z zakresu fizyki powierzchni i poświęcona jest badaniom właściwości elektronowych wielowarstw grafenowych i ich kształtowaniu przez sąsiedztwo z warstwami heksagonalnego azotku boru (h-BN).

Aktualność tematyki nie budzi wątpliwości - grafen jest tematem ogromnej ilości prac naukowych i obiektem zainteresowania wielu zespołów teoretycznych i eksperymentalnych, w tym naukowców Katedry Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego, którzy przez długi czas kierowani i motywowani byli przez Profesora Zbigniewa Kluska i są niekwestionowanymi pionierami badań nad grafenem w Polsce.

Rozprawa doktorska mgr. Andrzeja Molendy została wykonana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego pod opieką prof. dr hab. Ilony Zasady.

Rozprawa licząca 78 stron (w tym jednostronicowe streszczenia w języku polskim i angielskim) jest podzielona na 7 rozdziałów (w tym Wstęp i Zakończenie) oraz liczącą 101 pozycji Bibliografię.

We Wstępie znajdują się podstawowe informacje dotyczące genezy zainteresowania grafenem i problemów pojawiających się przy stosowaniu go w rzeczywistych urządzeniach elektronicznych, wynikających z faktu, że położony na jakimś podłożu zmienia swoje specyficzne właściwości. Przedstawiono zalety h-BN jako podłoża niezakłócającego w sposób istotny właściwości grafenu i jako cel pracy wskazano sprawdzenie, w jakim zakresie h-BN może być wykorzystany do modelowania właściwości wielowarstw grafenowych. Jednocześnie zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania grafenu do testowania przewidywań relatywistycznej mechaniki kwantowej, spośród których szczególnie interesujący jest problem zwany paradoksem Kleina, czyli stuprocentowe tunelowanie relatywistycznych fermionów przez barierę potencjału o dowolnej wysokości i szerokości otrzymywane dla jedno-cząstkowego rozwiązania równania Diraca.

W Rozdziale 2, zatytułowanym „Grafen jako materiał testujący teorię pola”, w podrozdziale pierwszym wprowadzono pojęcie chiralności jako pojęcie ogólniejsze w stosunku do „helicity” (czy nie lepiej po prostu skrętność?), które określa rzut spinu na kierunek pędu cząstki. Pokazano, że wielkości te w przypadku cząstek bezmasowych pokrywają się.

W kolejnym podrozdziale podano podstawowe informacje o grafenie, zdefiniowano parametry komórki elementarnej sieci rzeczywistej i odwrotnej przydatne do zapisania hamiltonianu monowarstwy grafenu, na podstawie którego wykreślono strukturę pasmową grafenu. Pokazano, że niskoenergetyczne wzbudzenia wykazują liniowy związek dyspersyjny, tzn. energia jest proporcjonalna do pędu, jak dla cząstek bezmasowych z efektywną „prędkością światła” odpowiadającą prędkości Fermiego nośników ładunku równą $v_F \approx c/300$, a hamiltonian opisujący zachowanie elektronów π w grafenie, skupionych w dwóch różnych grupach w otoczeniach punktów $K+$ i $K-$ w pierwszej strefie Brillouina, formalnie odpowiada równaniu Diraca-Weyla dla bezmasowych neutrin. Pozwala to na wprowadzenie dodatkowego stopnia swobody dla nośników ładunku związanego z dwiema podsieciami w strukturze grafenu, tzw. pseudospinu. Pseudospin, analogicznie do spinu elektronu,

może przyjmować wartości $\pm\frac{1}{2}$, przypisuje ładunek do jednej z dwóch podsieci i musi być zachowany. Szkoda, że na Rysunku 2.1 nie zaznaczono układu współrzędnych, a współrzędne wektorów sieci rzeczywistej i odwrotnej nie są zgodne ze współrzędnymi podanymi w tekście. Nie wyjaśniono, dlaczego przyjęto, że parametr γ_0 , który kontroluje przeskok elektronu między podsieciami, wynosi 3.033 eV. Nie podano w tym rozdziale znaczenia funkcji $f(k)$, o której dowiadujemy się jedynie, że wstawiona do równania (2.47) daje strukturę pasmową grafenu. Znaczenie tej funkcji zostało podane dopiero kilkanaście stron dalej, w Rozdziale 3.

W Rozdziale 2 omówiono również chiralność w grafenie oraz paradoks Kleina. Jeśli chodzi o chiralność w grafeniekluczowa jest informacja, że w przybliżeniu najbliższych sąsiadów, niskoenergetyczna struktura pasmowa dowolnych wielowarstw grafenowych składa się ze zbioru niezależnych od siebie dubletów pseudospinowych. W hamiltonianie dubletu występuje parametr nazwany indeksem chiralności dubletu pseudospinowego (J), który dla monowarstwy wynosi $J=1$ a dla dwuwarstwy $J=2$. W podrozdziale omawiającym tunelowanie Kleina, na Rysunku 2.4 niepoprawnie zaznaczono oś x .

Rozdział 3 poświęcony jest zastosowanym metodom badawczym. Omówiono główne cechy metody ciasnego wiązania i jej zastosowanie do układu składającego się z N monowarstw o strukturze plastra miodu, w której to strukturze można wyróżnić dwie trójkątne podsieci nazywane A i B, dla którego hamiltonian jest macierzą o wymiarach $(2N \times 2N)$. W hamiltonianie uwzględniona jest między innymi sekwencja ułożenia warstw, parametry atomowych oddziaływań między sąsiednimi warstwami, parametry oddziaływań między atomami w warstwie, energie elektronów i czynniki strukturalne. Jako przykład zastosowania metody, na podstawie publikacji [73], której Autor rozprawy jest współautorem, zapisano macierz hamiltonianu dla układu składającego się z dwuwarstwy grafenowej (BLG) i monowarstwy heksagonalnego azotku boru ułożonych w sekwencji Bernala. Na Rysunku 3.1 przedstawiono też strukturę pasmową tego układu, najprawdopodobniej na podstawie własnych obliczeń, gdzie zaznaczono wartość $\gamma_{1, \text{eff}}$ nie opisaną w tekście tego rozdziału oraz zastosowano pewien schemat kolorów, również nie opisany. Podano też wartości szeregu parametrów, które zostały przyjęte w obliczeniach prezentowanych w rozprawie, bez uzasadnienia wyboru takich właśnie wartości.

W podrozdziale 3.2 bardzo skrótowo przedstawiono metodologię analizy tunelowania przez barierę potencjału wytworzoną w układzie hybrydowym h-BN/grafen składającym się z N warstw. Użyte symbole zostały zdefiniowane dopiero w następnym rozdziale.

Rozdział 4 przedstawia podstawowe informacje na temat układów hybrydowych. Najpierw opisano właściwości strukturalne monowarstwy h-BN i różnice w hamiltonianach dla monowarstwy h-BN i grafenu oraz przedstawiono strukturę pasmową monowarstwy h-BN. W drugiej części Rozdziału 4 wymieniono możliwe ułożenia geometryczne w układach dwuwarstwowych i po szczegółowym przeglądzie literaturowych prac eksperymentalnych i teoretycznych stwierdzono, że dla układów wielowarstwowych istotne są tylko dwa typy sekwencji ułożenia wielowarstw. Jest to wspomniana już w rozdziale 3 sekwencja ABA (tzw. sekwencja Bernala), w której sąsiadujące warstwy są przesunięte wzdłuż brzegu sieci plastra miodu, a najbliższymi sąsiadami danego atomu z innej warstwy są wyłącznie atomy innego typu podsieci oraz sekwencja ABC (tzw. sekwencja romboedryczna), w której są to atomy z obu podsieci. Zapisano hamiltoniany dla wielowarstw w obu sekwencjach, a na Rysunku 4.6 przedstawiono przykładowe struktury pasmowe dla czterowarstw grafenowych, pozostawiając rysunek bez komentarza i, tak jak w poprzednim rozdziale, nie opisując zastosowanego schematu kolorów.

Rozdział 5 dotyczy podziału chiralnego układów hybrydowych grafen h-BN. Ten obszerny, 22-stronicowy rozdział rozpoczyna omawianie głównych wyników badań doktoratu. Rozpoczęto go od przedstawienia znanego w literaturze zagadnienia podziału chiralnego dla wielowarstw grafenowych. Podział chiralny, który wprowadza się dla poprawy efektywności obliczeń polega na zredukowaniu wyjściowego Hamiltonianu do zbioru efektywnych Hamiltonianów o mniejszej liczbie elementów macierzowych. Jednak dla układu wielowarstwowego w ułożeniu romboedrycznym podziału takiego nie można dokonać i chiralność takiego układu jest równa liczbie monowarstw grafenowych. Można jednak zapisać efektywny Hamiltonian w postaci macierzy 2×2 , jeśli zastosowane zostanie tzw. przybliżenie dwupasmowe, w którym rozpatruje się tylko pasma wokół energii Fermiego. Przedstawiono struktury pasmowe dwuwarstwy grafenowej i trójwarstw grafenowych w obu ułożeniach dla pełnych hamiltonianów i w przybliżeniu dwupasmowym. W przypadku trójwarstw stwierdzono, że przybliżenie dwupasmowe w szerszym zakresie pędów lepiej opisuje strukturę pasmową dla ułożenia romboedrycznego (Kryterium to 3% różnicy wartości). Jak dla mnie, patrząc na rysunek 5.3, dla trójwarstwy w ułożeniu Bernala model dwupasmowy w żadnym zakresie pędów nie przybliży dobrze struktury pasmowej trójwarstwy w obszarze niskich energii. Dla pełnego hamiltonianu są dwa pasma w pobliżu energii Fermiego (na Rys 5.3 zaznaczone kolorami czerwonym i niebieskim), a dla przybliżenia dwupasmowego tylko jedno (zaznaczone kolorem zielonym).

Ciekawe jest porównanie struktury pasmowej dla swobodnej dwuwarstwy grafenowej i dla efektywnej dwuwarstwy grafenowej pochodzącej z układu trójwarstwowego, które pokazuje, że można kształtować właściwości dwuwarstw przez odpowiednią konstrukcję układów wielowarstwowych.

Po przedstawieniu różnych aspektów podziału chiralnego w wielowarstwach grafenowych, w następnym podrozdziale omówiono układy grafen/h-BN. W najprostszym układzie hybrydowym, czyli monowarstwie grafenu na monowarstwie h-BN pojawia się przerwa energetyczna (0.019 eV). Przerwa obserwowana jest również eksperymentalnie [79]. Autor rozprawy podaje, że „taki dublet podobnie jak dwuwarstwa grafenowa nie podlega podziałowi, a złamanie symetrii indukuje przerwę energetyczną prowadząc do utraty chiralności układu $J = 0$ ”. Takie stwierdzenie rodzi pytanie jak definiowana jest chiralność układu hybrydowego i indeks chiralności J . Niestety, jest to mało precyzyjny fragment rozprawy, a wzięwszy pod uwagę, że rozprawa dotyczy chiralności w układach hybrydowych, spodziewałabym się w tym miejscu podania analogii do wcześniej obszernie opisywanych przez Autora układów grafenowych i wyjaśnienia w jakim kontekście w stosunku do układów hybrydowych używany jest przymiotnik „chiralny”, co zwiększyłoby w moim odczuciu wartość dydaktyczną rozprawy.

Natomiast w strukturze pasmowej dwuwarstwy grafenowej położonej na heksagonalnym azotku boru, podobnie jak w przypadku swobodnej dwuwarstwy grafenowej, nie występuje przerwa energetyczna. Ten wynik jest dla Autora rozprawy przesłanką do założenia, że dwuwarstwa grafenowa na heksagonalnym azotku boru zachowuje się w sposób chiralny i dla wyznaczenia wartości efektywnych parametrów, czyli takich które użyte w konstrukcji swobodnej dwuwarstwy efektywnej spowodują, że jej struktura pasmowa będzie taka sama jak struktura dla dwuwarstwy położonej na heksagonalnym azotku boru. Po zaprezentowaniu i analizie struktury pasmowej dla trójwarstwy grafenowej położonej na monowarstwie h-BN zaproponowano ogólne reguły podziału układów hybrydowych zawierających parzystą lub nieparzystą liczbę warstw grafenowych oraz ogólne związki rekurencyjne do wyznaczania efektywnych parametrów.

W kolejnym podrozdziale przeanalizowano dwa typy układów hybrydowych: monowarstwę heksagonalnego azotku boru otoczoną wielowarstwami grafenowymi oraz podobny układ z dodatkową monowarstwą heksagonalnego azotku boru stanowiącą podłoże. Szczegółowo

przeanalizowano pięć przypadków, w których monowarstwa heksagonalnego azotku boru sąsiadowała z wielowarstwami grafenowymi o nieparzystej liczbie monowarstw, trzy przypadki, w których otoczona była przez wielowarstwy o parzystej i nieparzystej liczbie monowarstw oraz przypadki z dodatkową monowarstwą heksagonalnego azotku boru. Na tej podstawie zapisano ogólne zasady podziału dla układów obydwu typów. Zwrócono uwagę, że efektywne podukłady występujące w strukturach hybrydowych typu G/h-BN/G mają właściwości analogiczne do właściwości struktur typu: G/h-BN oraz że podukłady symetryczne względem heksagonalnego azotku boru mają bardzo podobne efektywne oddziaływania, natomiast ulegają zmianie parametry dla monowarstw grafenowych położonych na heksagonalnym azotku boru. W układach monowarstwy heksagonalnego azotku boru z nieparzystą liczbą monowarstw grafenowych swobodna monowarstwa grafenowa łączy się w układ efektywny z warstwą heksagonalnego azotku boru i pojawia się dla tego układu niewielka przerwa energetyczna. Stwierdzono również, że dodanie kilku warstw heksagonalnego azotku boru jako podłoża nie zmienia znacząco badanych układów.

Mimo, że procedura podziału takich układów jest analogiczna do układów opisanych wcześniej, to interesujące byłoby przeanalizowanie i zamieszczenie struktury pasmowej dla najciekawszego z badanych układów, czyli jednego z układów symetrycznych względem monowarstwy h-BN, np. dla monowarstwy h-BN umieszczonej między monowarstwami grafenu.

W Rozdziale 6 przeanalizowano wpływ kształtowania struktury elektronowej za pomocą monowarstwy h-BN na transport elektronowy przez barierę potencjału w wielowarstwach grafen/hBN. Rozdział ten posiada swój własny wstęp opisujący tunelowanie w monowarstwie i dwuwarstwie grafenowej, w których wytworzono prostokątną barierę potencjału o określonej szerokości i wysokości. Na Rysunku 6.1 konsekwentnie w stosunku do Rys. 2.4 niepoprawnie zaznaczono oś x. Omówiono zależność współczynnika transmisji przez barierę (prawdopodobieństwa tunelowania elektronów) od energii, szerokości bariery potencjału i kąta padania elektronów. Dla nośników w monowarstwie bariera jest zawsze przezroczysta dla padania prostopadłego, co jest charakterystyczne dla bezmasowych fermionów Diraca i ma bezpośrednie odniesienie do paradoksu Kleina z elektrodynamiki kwantowej. Dodatkowo, dla energii znacznie wyższych od wysokości bariery, dla określonych kątów padania, pojawiają się piki rezonansowe, ale zakres kątów padania, przy których są one obserwowane jest ograniczony, a ich liczba i położenie zależy od szerokości bariery. Natomiast w dwuwarstwie grafenowej dla padania prostopadłego, i jak wynika z rys. 6.8 energii elektronów niższej niż wysokość bariery, elektrony nie przedostają się przez barierę, i mamy do czynienia z tzw. anty-tunelowaniem Kleina, zjawiskiem znanym w teorii pola, które występuje dla cząstek o spinie całkowitym. Bariera w dwuwarstwie grafenowej może też być całkowicie przezroczysta dla elektronów. Efekt taki obserwowany jest dla pewnych kątów padania nazywanych w literaturze magicznymi. Uzyskane wyniki są zgodne z prezentowanymi w literaturze, co jest dla mnie pośrednim potwierdzeniem poprawności stosowanej w rozprawie doktorskiej metodyki obliczeń.

Porównanie zależności prawdopodobieństw tunelowania od kąta padania elektronów dla dwuwarstwy grafenowej w przybliżeniu dwupasmowym i podejściu czteropasmowym ujawniło, że mimo niewielkich różnic w uzyskiwanej strukturze pasmowej obserwuje się znaczące różnice w wyznaczonym prawdopodobieństwie tunelowania – dla dwuwarstwy w opisie czteropasmowym występuje o jedno maksimum tunelowania więcej niż dla dwuwarstwy w podejściu dwupasmowym. Jest to ważny wynik tej pracy jasno pokazujący, że tunelowania nie należy rozpatrywać w przybliżeniu dwupasmowym. Na przykładzie trójwarstwowej grafenowej pokazano, że wybierając odpowiednio kąt padania elektronów można rejestrować tunelowanie z monowarstwy lub efektywnej dwuwarstwy, czyli w takim układzie transport elektronów jest dwumodowy.

W dalszej części Rozdziału 6, dla układów grafen/ h-BN stosując podejście czteropasmowe porównano zależność prawdopodobieństwa tunelowania w od kąta padania elektronu dla swobodnej dwuwarstwy grafenowej oraz efektywnych dwuwarstw pochodzących z układów zawierających do 7 monowarstw grafenowych. Potwierdzono w ten sposób, że niewielkie różnice w parametrach efektywnych wyindukowane przez odpowiednie umiejscowienie monowarstwy h-BN prowadzą do znacznych różnic w położeniach pików rezonansowych (kątown magicznych) układu, czyli pokazano, że h-BN może być modulatorem właściwości transportowych w układach hybrydowych. W końcowej części Rozdziału 6 Autor rozprawy rozważa możliwości zastosowań badanych przez siebie układów hybrydowych do budowy szczególnego typu tranzystora polowego - ITFET (ang. Interlayer Tunneling Field Effect Transistor) i proponuje dwa typy podukładów wielowarstwowych, które według niego mają znacznie lepsze parametry niż zastosowane w do tej pory badanych eksperymentalnie urządzeniach.

Odnosząc się do strony edycyjnej rozprawy, czytając rozprawę odniosłam wrażenie, że w pierwotnej wersji rozdziały rozprawy miały zupełnie inną kolejność, a przy ich przedstawianiu zapomniano o podstawowej zasadzie, że przy nowo pojawiającym się parametrze, czy wprowadzanym terminie powinien się również pojawić jego opis.

Pragnę jednak wyraźnie podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Andrzeja Molendy zawiera wartościowe i oryginalne wyniki, które mimo wskazanych niedociągnięć zostały w przejrzysty sposób przedstawione i opatrzone właściwie dobranym i omówionym wprowadzeniem do rozpatrywanego problemu naukowego. Zgadzam się też z opinią Autora wyrażoną w rozprawie, że zastosowanie procedury podziału chiralnego dla układów grafenowych położonych na heksagonalnym azotku boru jest oryginalnym pomysłem przedstawionym w tej rozprawie, dodając, że w mojej opinii realizacja tego pomysłu opisana w rozprawie potwierdza umiejętność Autora prowadzenia badań naukowych i ich właściwej prezentacji, a także poszerza wiedzę o układach wielowarstwowych grafen/ h-BN i daje narzędzie do badania innych układów wielowarstwowych, których składnikami są struktury o geometrii plastra miodu.

Podsumowując uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie mgr. Andrzeja Molendy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

5.08.2020 r. *Anna Jankowska*