



dr hab. Robert Kucharczyk, prof. UWr
 Zakład Teorii Powierzchni
 e-mail: robert.kucharczyk@uwr.edu.pl

Wrocław, dnia 2 sierpnia 2020 r.

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

Od roku 2004, kiedy grafen został po raz pierwszy wyizolowany doświadczalnie, a zwłaszcza po przyznaniu w 2010 roku nagrody Nobla za „groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene”, lawinowo rośnie liczba publikacji na jego temat. Specyfika grafenu polega na tym, że jest on kryształem dwuwymiarowym, tzn. tworzy warstwy jednoatomowej grubości, a elektrony w pobliżu poziomu Fermiego wykazują cechy bezmasowych cząstek relatywistycznych o spinie połówkowym, opisywanych efektywnym równaniem Diraca. Intensywnie prowadzone badania grafenu obejmują zarówno odkrywanie i wyjaśnienie różnych jego właściwości, jak również próby ich kontrolowanego modyfikowania pod kątem konkretnych zastosowań. Co prawda pewna część opublikowanych prac nie wnosi faktycznie nic do naszej wiedzy o grafenie i jego funkcjonalizacji, co w kontekście aktywności elektrokatalitycznej grafenu dobitnie – i jednocześnie prześmiewczo – pokazała niedawna publikacja Wanga i wsp. [ACS Nano 14 (2020) 21] (prywatnie mój faworyt do tegorocznego antynobla), to niewątpliwie właściwości układów zawierających grafen lub inne materiały dwuwymiarowe stanowią ważny i perspektywiczny obszar badań, nie tylko z punktu widzenia fizyki fazy skondensowanej.

Tematyka rozprawy doktorskiej mgra Andrzeja Molendy wpisuje się w główny nurt tych badań i dotyczy układów hybrydowych składających się z odpowiednio ułożonych na sobie warstw grafenu (G) i heksagonalnego azotku boru (h-BN). Przedmiotem zainteresowania doktoranta jest w szczególności struktura elektronowa różnie skomponowanych wielowarstw G/h-BN ułożonych w tzw. sekwencji Bernala oraz wynikające stąd charakterystyki transmisji elektronów, uwzględniające ich zróżnicowaną chiralność w rozważanych wielowarstwach, przez utworzone w takich układach złącza typu *n-p-n*. Jak autor pisze we wstępie do rozprawy, jej główną tezę stanowi możliwość wykorzystania h-BN do modelowania właściwości wielowarstw grafenowych. W tym celu tzw. podział chiralny stosowany wcześniej do opisu wielowarstw grafenowych został przez niego uogólniony i zastosowany do układów hybrydowych zawierających h-BN. Wraz z analizą właściwości elektronowych i transportowych wybranych układów hybrydowych G/h-BN stanowi to najważniejsze osiągnięcie rozprawy. Jako oryginalny wynik rozprawy autor deklaruje również zastosowanie modelu czteropasmowego do opisu efektów tunelowania w dwuwarstwach grafenowych i porównanie uzyskanych tak wyników ze stosowanym zwykle modelem dwupasmowym, ale taką analizę w sposób kompleksowy przeprowadzili już wcześniej np. Van Duppen i Peeters [PRB 87 (2013) 205427], cytowani zresztą jako poz. [82] spisu literatury.

Praca doktorska mgra Andrzeja Molendy została wykonana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego pod opieką prof. dr hab. Ilony Zasady z Katedry Fizyki Ciała Stałego, we współpracy z prof. drem hab. Pawłem Maślanką z Katedry Informatyki. Rozprawa składa się z 5. zasadniczych rozdziałów, uzupełnionych krótkim wstępem i lakonicznym zakończeniem (raptem 2 akapity na niewiele ponad pół strony tekstu) oraz bibliografią, co łącznie zajmuje objętość 78 stron, a ponadto zawiera wymagane streszczenie w języku polskim i angielskim.

Bibliografia liczy 101 pozycji. Z 63. odnośników literaturowych we wstępie najnowsze pochodzą z 2016 roku, co trudno uznać za najbardziej aktualny przegląd źródeł w tak intensywnie rozwijającym się obszarze badań. Co dziwniejsze, wśród przywołanych we wstępie 33. publikacji opisujących właściwości układów hybrydowych G/h-BN zabrakło wcześniejszej pracy na ten temat wykonanej w grupie prof. Zasady – publikacja Sławińskiej i wsp. [79] jest co prawda później cytowana w rozdz. 5, ale w niewłaściwym kontekście jako praca doświadczalna.

W rozdziale 2, który ma charakter wprowadzenia do omawianych w rozprawie zagadnień, autor pokazuje, że dla wektorów falowych \vec{k} (kwazipędów) w otoczeniu narożników strefy Brillouina (tj. punktów K_{\pm}) – co odpowiada energiom E w pobliżu poziomu Fermiego – relacja dyspersyjna $E(\vec{k})$ staje się liniowa, a zachowanie elektronów



w grafenie można opisać efektywnym równaniem postaci Diraca dla bezmasowych fermionów o spinie połówkowym. Uzasadnia to obecność podrozdz. 2.1 zawierającego ogólną dyskusję relatywistycznego równania Diraca i jego rozwiązań, w tym chiralności. Podrozdział ten ma charakter wręcz podręcznikowy – zagadnienia omówione są klarownie i towarzyszą temu szczegółowe wyprowadzenia, a usterki mają tu wyłącznie charakter redakcyjny, brak też uwagi o zastosowanym (naturalnym) układzie jednostek.

Kolejne fragmenty tego rozdziału napisane są już mniej starannie. Na przykład w podrozdz. 2.2 zaznaczone na rys. 2.1 wektory bazowe sieci krystalicznej grafenu okazują się niespójne z równaniem (2.38), podobnie jak identyfikacja punktów K_{\pm} jest niezgodna z równaniem (2.41). Z kolei w podrozdz. 2.4 na rys. 2.4 przedstawiającym schemat złącza n - p dla grafenu błędnie zaznaczono wysokość bariery potencjału dla tunelujących elektronów. Ten sam błąd powtarza się zresztą na rys. 6.1 ilustrującym ideę tunelowania elektronów przez skończoną barierę potencjału w złączu n - p - n .

W podrozdz. 2.3, który dotyczy kluczowej z punktu widzenia tytułu rozprawy chiralności układów wielowarstwowych, autor przytacza (za pracą [59]) postać (2.53) efektywnego hamiltonianu dla wielowarstwy grafenowej. Rozumiem, że jest to wynik literaturowy, tym niemniej moim zdaniem warto było przedstawić w tym miejscu jakiś dowód lub uzasadnienie wzoru (2.53), gdyż stanowi on podstawę stosowanego podziału chiralnego. Bez komentarza pozostaje też pochodzące z pracy [59] stwierdzenie, że „struktura pasmowa dowolnych wielowarstw grafenowych składa się ze zbioru niezależnych od siebie dubletów pseudospinowych”, jak i towarzyszący temu wzór (2.52). Brak również refleksji nad sensem wprowadzonego w tym miejscu indeksu chiralności J , np. jak z punktu widzenia tego indeksu rozumieć różnicę między chiralnością monowarstwy ($J=1$), dwuwarstwy AB ($J=2$) i trójwarstwy ABC ($J=3$) oraz jaki wpływ ma indeks chiralności J na właściwości elektronowe odpowiednich podukładów.

Rozdział 3 prezentuje stosowane przez autora metody badawcze. Do obliczeń struktury pasmowej zaadaptowano metodę liniowej kombinacji orbitali atomowych (LCAO) w ramach przybliżenia ciasnego wiązania (TBA). Należy zauważyć, że – wbrew twierdzeniu autora, że metoda ta została zaproponowana w roku 1954 przez Slatera i Kostera [71] – jej idea w zastosowaniu do fizyki ciała stałego pochodzi jeszcze z roku 1928 (praca doktorska Feliksa Blocha), a w 1947 do opisu właściwości elektronowych grafitu zastosował ją cytowany we wstępie Wallace [1]. Znow, jak to było w poprzednim rozdziale, podręcznikowy opis metody w podrozdz. 3.1 jest przyzwoity, co wskazuje na jej dobre opanowanie przez autora. Jedynie w równaniu (3.11) pojawiają się niezdefiniowane wcześniej czynniki γ_{ij} , błąd wkradł się również w postać (3.21) hamiltonianu układu N -warstwowego, a wzór rekurencyjny (3.26) do liczenia jego wyznacznika wygląda podejrzanie przez to, że nie występuje w nim w ogóle czynnik strukturalny ani nawet wartość wektora falowego – jak więc może on dawać, po przyrównaniu do zera, oczekiwaną relację dyspersyjną? Uwidacznia się też brak konsekwencji w zapisie wektora falowego, do oznaczenia którego stosuje się zamiennie symbole \mathbf{k} , \mathbf{k} lub \vec{k} . Z drugiej strony pod tym samym symbolem rozumie się raz pełny wektor falowy mierzony względem środka strefy Brillouina, tj. punktu Γ , a innym razem zredukowany wektor falowy mierzony względem punktu K .

Przyjęty przez autora do opisu układów G/h-BN modelowy hamiltonian jest maksymalnie uproszczony. Rozważa się tylko orbitale $2p_z$ atomów tworzących strukturę, co jest uzasadnione w przedziale energii wokół poziomu Fermiego. Zaniedbuje się całki nakładania. Oddziaływania ogranicza się wyłącznie do najbliższych sąsiadów – zarówno w poszczególnych warstwach, jak i między warstwami. Ponadto analizuje się jedynie stany elektronowe w bezpośrednim otoczeniu punktów K_{\pm} strefy Brillouina, co pozwala stosować przybliżone wyrażenie na czynnik strukturalny, przy czym przejścia między różnymi dolinami w przestrzeni odwrotnej są *implicitie* zabronione (również na skoku potencjału, co wcale nie jest już takie oczywiste).

O ile taki uproszczony model jest faktycznie dość często stosowany w literaturze, niewątpliwie ułatwia opis rozważanych wielowarstw, w szczególności ich podział chiralny na nieoddziałujące ze sobą efektywne dwu- lub monowarstwy, i zapewne pozwala uchwycić najistotniejsze cechy ich struktury elektronowej oraz charakterystyk transmisyjnych, to oczekiwałbym od autora pewnej refleksji nad zakresem stosowalności i ograniczeniami przyjętego modelu. Tymczasem w rozprawie brak jakiegokolwiek dyskusji, jak na uzyskane wyniki wpłynęły (przynajmniej jakościowo) uwzględnienie całek nakładania, oddziaływań dalszych sąsiadów w warstwach czy dodatkowych oddziaływań między różnymi atomami w warstwach sąsiadujących (nawet jeśli odpowiednie oddziaływania są słabsze, to jest ich więcej). Liczę, że taką dyskusję autor przeprowadzi podczas publicznej obrony swojej rozprawy. W literaturze można zresztą znaleźć szczegółową analizę tego typu w odniesieniu do dwuwarstw grafenowych (patrz np. [E. McCann i M. Koshino, Rep. Prog. Phys. 76 (2013) 056503]).

Również wartości parametrów hamiltonianu przyjęte zostały *ad hoc*, bez podania źródła ani żadnego uzasadnienia takich właśnie ich wartości. Bez odpowiedzi pozostają pytania, w jaki sposób zostały one wyznaczone ani jak bardzo uzyskane wyniki są czułe na zmianę wartości poszczególnych parametrów. Warto w tym miejscu



zauważyć, że np. przyjęte wartości parametrów ϵ_N i ϵ_B wcale nie odpowiadają, wbrew stwierdzeniu autora, energiom orbitali atomowych $N 2p_z$ i $B 2p_z$ (patrz np. [79]), a co więcej, ich różnica $\epsilon_N - \epsilon_B = E_g$ nie odtwarza poprawnie wartości przerwy energetycznej ani dla monowarstwy, ani dla objętościowego kryształu h-BN – co zatem skłoniło autora do takiego właśnie ich wyboru?

Sądząc po zakresie wartości k podawanym na większości wykresów struktury pasmowej czy zależności $k^2(E)$, autor zdaje się też momentami zapominać o przyjętym ograniczeniu wektorów falowych do bezpośredniego otoczenia punktów K_{\pm} strefy Brillouina. Zastosowane rozwinięcie czynnika strukturalnego $f(\vec{k})$ w szereg (2.49), prowadzące do jego przybliżonego wyrażenia (3.25), jest słuszne tylko dla $ka \ll 1$. Ograniczenie do $ka \ll 1$ jest też wymagane w celu uniknięcia sprzężenia stanów z różnych dolin w przestrzeni odwrotnej (bo $|\vec{K}_+ - \vec{K}_-| \sim 1/a$), które mogłyby znacząco zmienić transport elektronowy. Ponieważ $a = 2,46 \text{ \AA}$, oznacza to, że $k \ll 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ (tj. $k^2 \ll 0,15 \text{ \AA}^{-2}$), zatem rozważanie $k \gtrsim 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ jest już problematyczne, nie mówiąc o większych k .

Umieszczony w podrozdz. 3.2 opis formalizmu do wyznaczania współczynnika transmisji elektronów przez prostokątną barierę potencjału, będącą w rozważanych wielowarstwach odpowiednikiem złącza n - p - n , jest dość skrótowy i niezbyt klarowny, a dodatkowo zawiera błędy, np. w hamiltonianie w równaniu (3.32), jak i w funkcji falowej (3.35). Wydaje się też, że układ równań (3.34) nie może dobrze opisywać składowych funkcji własnych równania (3.32), bo nie zależy w ogóle od obecnego w tym równaniu potencjału U . Autor niepoprawnie identyfikuje również występujące w (3.35) współczynniki c_i^R jako gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w poszczególnych obszarach. Prawdopodobieństwo tunelowania przez barierę potencjału opisuje nie wskazany przez autora współczynnik c_2^{III} (który jest przecież równy zero, co autor słusznie zauważa wcześniej), tylko c_1^{III} (oczywiście pod warunkiem, że pierwszy składnik funkcji falowej (3.35) zapisze się poprawnie). Moim zdaniem w tym fragmencie pracy można było pokusić się o bardziej pogłębioną analizę funkcji falowych tunelujących elektronów, w szczególności rozpisanie *explicite* składowych funkcji falowych w przypadku mono- i dwuwarstwy oraz ich dyskusję w kontekście chiralności rozważanych układów.

Struktura geometryczna układów wielowarstwowych G/h-BN dyskutowana jest w rozdz. 4. Co prawda w dalszej części pracy autor ogranicza się do sytuacji, w której sąsiednie warstwy ułożone są w porządku AB, co pozwala wykorzystać do ich opisu uproszczoną postać hamiltonianu daną równaniami (3.21)–(3.23), podaje jednak uogólnienie tych równań dla innych potencjalnych ułożeń. W przypadku wielowarstw autor rozważa przede wszystkim tzw. sekwencję Bernala (ABAB...), dla której możliwy jest podział chiralny układu na podukłady z $J \leq 2$, ale dla porównania prezentuje również wybrane wyniki odpowiadające sekwencji romboedrycznej (ABCA...). Takie ułożenia wielowarstw G/h-BN są zgodne zarówno z obserwacjami doświadczalnymi, jak i obliczeniami z pierwszych zasad, które potwierdzają ich stabilność termodynamiczną.

W rozdz. 5 autor analizuje strukturę elektronową wielowarstw grafenowych oraz układów hybrydowych G/h-BN. W tym celu dokonuje ich podziału (tzw. podział chiralny) na nieoddziałujące ze sobą efektywne dwu- i monowarstwy. Formalnie odbywa się to poprzez przekształcenie (tzw. mapowanie) pełnego hamiltonianu układu (4.6) do równoważnej z punktu widzenia widma wartości własnych postaci (5.2) lub (5.3), zawierającej wyłącznie bloki (4×4) oraz ewentualnie dodatkowy blok (2×2) na diagonalii, i wyeliminowanie w ten sposób wybranych oddziaływań międzywarstwowych. Taka procedura powoduje modyfikację pozostałych oddziaływań międzywarstwowych w układzie, tj. oddziaływań między warstwami w powstałych po podziale efektywnych dwuwarstwach, a także energii atomów biorących udział w tych oddziaływaniach (w literaturze mówi się, że atomy te tworzą dimer łączący obie warstwy).

Omawianie wyników autor rozpoczyna od wielowarstw grafenowych. Do takich układów procedura podziału chiralnego była stosowana wcześniej – w szczególności w ramach uproszczonego modelu dwupasmowego uzyskano zwięzłą formułę na efektywne oddziaływania wewnątrz podukładów, którą autor przytacza w równaniu (5.4), jak i analityczne wyrażenia na energie własne, których autor nie podaje. W podrozdz. 5.1 autor dokonuje porównania struktur pasmowych obliczonych dla grafenowej dwuwarstwy (BLG) i trójwarstwy (TLG) w modelu dwu- i czteropasmowym. Okazuje się, że już w przypadku TLG różnice stają się zauważalne nawet dla niewielkich wartości wektora falowego, i są bardziej znaczące dla rozważanej w dalszej części pracy sekwencji Bernala niż sekwencji romboedrycznej. Szkoda jednak, że towarzyszące tej dyskusji wyrażenia (5.7) i (5.9) na odpowiednie relacje dyspersyjne dla BLG zawierają oczywiste błędy.

Dalsza część rozdz. 5 poświęcona jest strukturze pasmowej różnie skomponowanych układów hybrydowych G/h-BN, G/h-BN/G oraz G/h-BN/G/h-BN. W przypadku wielowarstw G/h-BN (podrozdz. 5.2) najpierw szczegółowo omówiono najprostsze przypadki MLG/h-BN, BLG/h-BN i TLG/h-BN, co pozwala dobrze zorientować się, jak w praktyce przebiega procedura podziału chiralnego, jak ułatwia ona interpretację wypadkowej struktury elektronowej układu wielowarstwowego, jak zmieniają się parametry opisujące efektywne podukłady takiego układu i jak wpływa to na obserwowany przebieg pasm energetycznych. W tym miejscu nie mogę się jednak zgodzić



z sugestią autora, że będąca wynikiem podziału chiralnego zmiana energii atomów węgla, które biorą udział w bezpośrednim oddziaływaniu międzywarstwowym w efektywnych BLG, kompensuje jakoby asymetrię narzuconą przez obecność h-BN, gdyż to samo obserwuje się w całkowicie symetrycznych układach G/h-BN/G, np. TLG/h-BN/TLG. Nie należy przy tym spodziewać się otwarcia przerwy energetycznej, bo stykające się pasma pochodzą od pozostałych dwu, bezpośrednio nieoddziałujących atomów węgla, których energie nie ulegają zmianie po podziale. Dalej autor wnioskuje o ogólnych regułach podziału chiralnego układów G/h-BN: dla parzystej liczby N warstw grafenowych po podziale otrzymuje się $N/2$ efektywnych BLG i nieoddziałującą z nimi zmodyfikowaną warstwę h-BN, a dla N nieparzystego – $(N - 1)/2$ efektywnych BLG i zmodyfikowaną dwuwarstwę MLG/h-BN. Autor przedstawia również związki rekurencyjne pozwalające w ogólnym przypadku wyznaczać parametry efektywne powstałych po podziale podukładów.

Powyższe rozważania zostały następnie uogólnione na układy G/h-BN/G oraz G/h-BN/G/h-BN. Podano ogólne zasady podziału chiralnego tych układów, przy czym okazuje się, że znowu decydujące znaczenie ma parzystość liczby warstw grafenu (N_1 i N_2) w poszczególnych obszarach. W kontekście przedstawionych reguł dziwi mnie, że sugerują one podział układu BLG/h-BN/BLG/h-BN na BLG + BLG + h-BN + h-BN, podczas gdy możliwy wydaje się podział na mniejszą liczbę podukładów, tj. BLG + MLG/h-BN + MLG/h-BN. Interesujący natomiast jest wynik, że w odpowiednio skomponowanych układach hybrydowych G/h-BN/G (gdzie N_1 i N_2 są nieparzyste) w wyniku podziału otrzymuje się nieoddziałującą z pozostałymi warstwami – czyli *de facto* swobodną – monowarstwę grafenu z charakteryzującym ją stożkiem Diraca, co nie ma nigdy miejsca w strukturach typu G/h-BN. Z drugiej strony dodanie do takiego układu zewnętrznej warstwy h-BN eliminuje istnienie swobodnej MLG bez względu na jego kompozycję – chyba że taką możliwość stwarza układ N_1 -nieparzyste/h-BN/ N_2 -parzyste/h-BN, zapewne przez nieuwagę zupełnie pominięty przez autora w jego rozważaniach. Obecność efektywnej swobodnej MLG w układzie wielowarstwowym jest istotna, gdyż dramatycznie zmienia transmisję elektronów przez złącze *n-p-n* w zakresie małych kątów padania.

Dla szeregu układów hybrydowych z rosnącą liczbą warstw grafenowych w poszczególnych obszarach (wśród których jednak zaskakująco brakuje prostego układu MLG/h-BN/MLG) przeanalizowano parametry efektywne uzyskanych w wyniku podziału podukładów oraz ich wypadkową strukturę pasmową. Autor stwierdza zbieżność właściwości efektywnych dwuwarstw grafenowych występujących w różnych układach hybrydowych, np. 5LG/h-BN, 5LG/h-BN/MLG, 5LG/h-BN/TLG czy 5LG/h-BN/MLG/h-BN, pomija jednak fakt, że gubi się ona dla układów symetrycznych, tj. 5LG/h-BN/5LG. Zauważa ponadto, że obecność dodatkowych warstw h-BN pomiędzy wielowarstwami grafenu lub po stronie podłoża nie zmienia znacząco obserwowanych właściwości elektronowych rozważanych układów.

Oczekiwałem w tym miejscu, że autor poświęci więcej uwagi zmianie paraboliczności niskoenergetycznych pasm podczas modyfikacji parametrów efektywnych dwuwarstw grafenowych, co może wpływać na transport elektronowy. W końcu w BLG mamy do czynienia z masowymi fermionami (kwadratowa zależność dyspersyjna), podczas gdy w MLG elektrony zachowują się jak cząstki bezmasowe (liniowa zależność dyspersyjna), co dramatycznie zmienia właściwości BLG w stosunku do MLG. Tymczasem autor w swojej rozprawie w ogóle nie analizuje masy efektywnej elektronów, jej modyfikacji w wielowarstwowym układach grafenowych i hybrydowych, ani możliwego wpływu na właściwości transmisyjne takich układów.

Rozdział 6 zawiera charakterystyki dwuwymiarowego tunelowania elektronów wzdłuż wielowarstwowych układów hybrydowych przez prostokątną barierę potencjału symulującą złącze typu *n-p-n*. Ponieważ w transporcie niskoenergetycznych elektronów biorą udział tylko warstwy grafenu, które po podziale układu stanowią nieoddziałujące efektywne dwu- i ewentualnie monowarstwy, autor omawia na wstępie właściwości transmisyjne swobodnych MLG i BLG. Zgodność wyników uzyskanych dla tych szczególnych przypadków z danymi literaturowymi, w szczególności istnienie tzw. kątów magicznych, dla których prawdopodobieństwo tunelowania elektronu wynosi 1 bez względu na grubość bariery potencjału, potwierdza poprawność stosowanej w rozprawie metodologii. Autor wskazuje ponadto różnice przewidywań używanego przez siebie modelu czteropasmowego ze stosowanym zwykle w literaturze modelem dwupasmowym. Szkoda tylko, że do rozważań autora wkradły się nieścisłości, np. na rys. 6.1 błędnie zidentyfikowano wysokość bariery potencjału w złączu *n-p-n*, we wzorze (6.3) obie strony równania mają różne jednostki, więc nie może on być poprawny, a współczynnik transmisji T bywa w tekście niepoprawnie nazywany „gęstością prawdopodobieństwa tunelowania”. Ponieważ w analizie tunelowania w BLG pojawiają się rozwiązania zagadnienia własnego dla urojonych wektorów falowych, odpowiadające stanom zlokalizowanym na granicy obszarów n i p , moim zdaniem oprócz dyskutowanych zależności $k^2(E)$ warto było przedstawić na wykresie rozszerzenie analityczne odpowiedniej relacji dyspersyjnej.

Prezentowane w dalszej części rozdz. 6 właściwości transmisyjne układów hybrydowych G/h-BN i G/h-BN/G stanowią kolejny oryginalny wynik rozprawy. Autor śledzi modyfikacje charakterystyk transportu



w efektywnych dwuwarstwach grafenowych powstałych po podziale chiralnym układów wielowarstwowych wskutek zmiany ich parametrów efektywnych. W tym kontekście zauważa się brak dyskusji najprostszego układu hybrydowego MLG/h-BN, chociaż dochodzi w nim – w przeciwieństwie do pozostałych rozważanych podukładów – do utraty chiralności i otwarcia przerwy energetycznej między pasmami warstwy grafenowej, co może prowadzić do odmiennych właściwości transmisyjnych. Ponadto, wbrew tytułowi, w podrozdz. 6.3 nie omawia się ani jednego przypadku układu G/h-BN/G/h-BN, a jedynie układy G/h-BN/G.

Autor kończy rozdz. 6 rozważaniami na temat możliwych zastosowań układów hybrydowych G/h-BN, w szczególności praktycznego wykorzystania zawartych w rozprawie przewidywań teoretycznych co do ich właściwości transmisyjnych, i w tym kontekście prezentuje schemat tranzystora ITFET. Zwracam jednak uwagę, że tranzystor ITFET bazuje na tunelowaniu międzywarstwowym, tj. w kierunku *prostopadłym* do warstw, podczas gdy wyniki prezentowane w rozprawie dotyczą wyłącznie tunelowania elektronów *równoległe* do warstw, a między tymi zasadniczo różnymi efektami trudno doszukiwać się bezpośredniego związku.

Na zakończenie kilka ogólnych refleksji na temat zastosowanej przez mgra Molendę metody badawczej, do których skłania mnie lektura jego rozprawy. Zastrzegam, żeby tych wątpliwości nie traktować jako krytyki ze strony recenzenta, lecz jako pytania zainteresowanego czytelnika, stanowiące naturalny element dyskusji naukowej z autorem. Wyrażam przy tym nadzieję, że autor odniesie się do nich w trakcie publicznej obrony.

Po pierwsze, czy procedura podziału chiralnego rozważanych układów jest jednoznaczna? Można sobie np. wyobrazić, że układ BLG/h-BN podzielimy na BLG + h-BN, eliminując oddziaływanie $\gamma_{1,C-N}$ między warstwami grafenu i h-BN (jak to robi autor w swojej rozprawie), albo na MLG + MLG/h-BN, eliminując oddziaływanie γ_1 między warstwami grafenowymi. Czy byłoby to możliwe? Podobnie, czy układu BLG/h-BN/BLG/h-BN, podzielonego przez autora na BLG + BLG + h-BN + h-BN, nie można równie dobrze podzielić np. na BLG + MLG/h-BN + MLG/h-BN?

Po drugie, wydaje się, że podział chiralny może łamać symetrię układu. Na przykład wyjściowy układ MLG/h-BN/MLG jest symetryczny względem środkowej warstwy, a obie monowarstwy grafenu są z punktu widzenia symetrii równoważne, podczas gdy po podziale otrzymuje się MLG/h-BN + MLG, gdzie monowarstwy grafenu mają już zupełnie odmienne właściwości. Zresztą ta sama wątpliwość dotyczy także trójwarstwy grafenowej TLG. I na odwrót: ewidentnie nierównoważne monowarstwy grafenu w układzie BLG/h-BN, stają się nierozróżnialne w efektywnej dwuwarstwie grafenowej powstałej po jego podziale na BLG + h-BN. Jak to rozumieć?

Po trzecie, podział chiralny prowadzi do nieoddziałujących podukładów, które stanowią niezależne kanały transportu elektronów. Obliczony dla każdego z nich współczynnik transmisji $T(\theta)$ zmienia się od 0 do 1. A jak wygląda wypadkowy współczynnik transmisji charakteryzujący całą wielowarstwową strukturę, który decyduje o jej obserwowanych właściwościach transportu elektronowego i pozwala wyznaczyć np. wypadkowy prąd płynący przez złącze *n-p-n* lub wypadkową przewodność układu?

Jak już wspominałem, redakcja tekstu rozprawy nie jest zbyt staranna. Usterki redakcyjne obejmują m.in. użycie kropki zamiast przecinka jako separatora części ułamkowej, pisownię kursywą jednostek oraz symboli funkcji specjalnych (np. sin i cos), brak konsekwencji w stosowaniu wcięć akapitowych oraz odstępów między akapitami, niepotrzebne wcięcia tekstu kontynuowanego po wzorze wystawionym, błędną pisownię wielką literą wyrażen typu hamiltonian, niepoprawną odmianę nazwisk obcych czy kłopoty z interpunkcją, zwłaszcza wokół wzorów wystawionych. Niekonsekwencje formatowania szczególnie wyraźnie widać w spisie bibliografii, zdarzają się tam też błędy w nazwiskach autorów oraz tytułach cytowanych źródeł.

Niewątpliwie obniża to – podobnie jak inne zauważone błędy i niedopatrzania, pewne niejasności czy niedopowiedzenia – jakość rozprawy mgra Molendy, a przede wszystkim jej wartość dydaktyczną. Tym niemniej dokonane przez autora uogólnienie podziału chiralnego do wielowarstwowych układów hybrydowych zawierających grafen i h-BN, jak i przeprowadzona przy jego pomocy analiza właściwości elektronowych i transportowych różnie skomponowanych układów G/h-BN, G/h-BN/G oraz G/h-BN/G/h-BN, stanowią niewątpliwie oryginalne rozwiązanie dobrze określonego problemu naukowego, a uzyskane wyniki – opublikowane zresztą w dwu regularnych artykułach naukowych [73] i [90] – poszerzają naszą wiedzę o takich układach. Rozprawa potwierdza jednocześnie umiejętność prowadzenia przez doktoranta badań naukowych oraz jego ogólną wiedzę teoretyczną wychodzącą poza ich bezpośredni zakres.

Tym samym rozprawa doktorska mgra Andrzeja Molendy spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789). Wnoszę zatem o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Robert Kurcharczyk