

prof. dr hab. inż. Bartłomiej Szafran
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków 15.09.2020

Recenzja pracy doktorskiej
Pana mgr Dominika Suszalskiego p.t.

Relativistic charge and energy transport phenomena in graphene nanostructures

Mgr Dominik Suszalski rozprawę dokorską przygotował w Instytucie Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego na Uniwersytecie Jagiellońskim pod opieką prof. dr hab. Adama Rycerza jako promotora oraz dr Grzegorza Ruta jako promotora pomocniczego. Rozprawa dotyczy problemu transportu ładunku i ciepła w mono- oraz dwu-warstwach grafenowych. Rozprawa ma formę cyklu sześciu artykułów opublikowanych w latach 2018-2020 w renomowanych czasopismach naukowych. Doktorant jest pierwszym autorem pięciu z sześciu artykułów tworzących cykl. Trzy artykuły opublikowano w Physical Review B, jeden w Journal of Physics Condensed Matter, jeden w Journal of Physics Materials, a jeden został przyjęty do Acta Physica Polonica B. Do rozprawy dołączono jako supplement manuskrypt siódmej pracy rozszerzający wyniki z pracy przyjętą w Acta Physica Polonica. Cykl publikacji poprzedzony jest przygotowanym w języku angielskim tekstem, który na 61 stronach przedstawia motywację badań, omawia ich znaczenie oraz podsumowuje najważniejsze wyniki uzyskane przez doktoranta.

W większości prac cyklu Autor wykorzystuje przybliżenie ośrodka ciągłego oraz operator Hamiltona wyprowadzony z teorii ciasnego wiązania, który dla pojedynczej warstwy grafenu w okolicach jednej z dolin jest podobny do hamiltonianu Diraca ze skalarnym potencjałem w płaszczyźnie oraz zależnym od położenia operatorem masy, którego niezerowe elementy pojawiają się gdy jedna z podsieci grafenu staje się wyróżniona przez potencjał. Operator energii dla dwuwarstwowego grafenu zakłada ułożenie warstw na sposób Bernala (w tekście na stronie 14 podano błędnie nazwisko Bernarda). Operator uwzględnia możliwość otwarcia przerwy energetycznej przez prostopadłe pole elektryczne oraz zawiera elementy hoppingu między warstwami, w tym skośne, których znaczenie dla własności elektronowych Doktorant szczegółowo bada i omawia w rozprawie.

Do opisu transportu Autor używa formalizmu macierzy rozpraszania, który pozwala w ramach podejścia Landauera wyliczyć przewodność elektryczną i cieplną przez całki z

prawdopodobieństwa przejścia jako funkcji energii z pochodną rozkładu Fermiego-Diraca i odpowiednią potęgą różnicy energii i potencjału chemicznego.

W pierwszej pracy cyklu [Suszalski, Rut, Rycerz *Lifshitz transition and thermoelectric properties of bilayer graphene* Phys. Rev. B 97, 125403 (2018)] poszukiwane są sygnatury termoelektryczne spaczenia trójkątnego (*trigonal warping*) relacji dyspersji dwuwarstwowego grafenu. Parametr hoppingu międzywarstwowego γ_3 , którego dokładna wartość nie jest ustalona w literaturze, wywołuje dystorsję relacji dyspersji, z rozszczepieniem powierzchni Fermiego poniżej energii Lifschitza i pojawieniem się trzech dodatkowych stożków Diraca wokół wektora falowego odpowiadającego dolinie K i K'. Doświadczalnie [Science 333, 860 (2011)] stwierdzono wzrost przewodnictwa elektrycznego dwuwarstwowego grafenu dla energii bliskiej punktu neutralności ładunkowej. Dla znikającego parametru γ_3 relacja dyspersji jest paraboliczna w pobliżu zerowej energii. W obecności spaczenia trójkątnego, pasma związane z wszystkimi czterema dolinami są przy niskiej energii w przybliżeniu liniowe i odpowiadają relatywistycznym nośnikom bezmasowym. Dla energii wysoko powyżej przejścia Lifshitza powierzchnia Fermiego zostaje scalona, a nośniki zachowują się jak obdarzone masą. Tuż powyżej energii Lifshitza efekty spaczenia trójkątnego są obecne w relacji dyspersji. Praca poszukuje termoelektrycznych sygnatur dystorsji relacji dyspersji.

W artykule rozważany jest balistyczny transport ładunku i ciepła przez prostokątny obszar dwuwarstwowego grafenu o mezoskopowych rozmiarach, długości 17.7 mikrona i dwudziestokrotnie większej szerokości. Obliczenia numeryczne prowadzone są metodą dopasowania modów (*mode matching*). W wyliczonym przewodnictwie elektrycznym, termosile oraz liczbie Lorentza Autor znajduje oscylacje Fabryego-Perota związane z rezonansami na długości próbki, związane z odbiciami od kontaktów. Rezonanse mają zdecydowanie wyższą amplitudę w obecności spaczenia trójkątnego i zanikają w wyższej temperaturze, gdy energia termiczna przekracza odległość między energiami rezonansów dla doliny głównej. W nieco wyższej temperaturze, gdy oscylacje Fabryego-Perota zanikają, S oraz L wykazują dodatkowe ekstrema: odpowiednio lokalne maksimum oraz minimum dla potencjału chemicznego w okolicy energii Lifschitza. Temperatura przy której dodatkowe ekstrema zanikają, zależy w sposób liniowy od energii Lifschitza. Autor wskazuje, że globalne maksimum współczynnika Seebecka pojawia się wyłącznie przy parametrach hamiltonianu, które powodują rozszczepienie powierzchni Fermiego, a temperatura, w której pojawia się to maksimum jest liniową funkcją energii Lifschitza. Praca wskazuje więc, że wartość energii Lifschitza jest wielkością, którą można wyznaczyć z własności termoelektrycznych na co najmniej dwa sposoby.

Druga praca cyklu [autorzy jak wyżej, *Thermoelectric properties of gapped bilayer graphene*, J.Phys.Cond.Matt 31 415501 (2019)] rozszerza badania na grafen dwuwarstwowy z przerwą energetyczną otwartą przez prostopadłe pole elektryczne. W pracy rozważane są dwa układy: grafen ze skokiem temperatury oraz potencjału

chemicznego poprowadzonym przez środek próbki, oraz grafen zawieszony między elektrodami, o temperaturze i potencjale chemicznym niezależnym od położenia. Przewodność dla drugiego układu rośnie wolniej z potencjałem chemicznym i w odróżnieniu od pierwszego zawiera oscylacje Fabrygo-Perota. Współczynnik Seebecka dla obydwu układów jest jednak niemal identyczny, przy czym jego maksymalna wartość ulega radykalnemu zwiększeniu z szerokością przerwy energetycznej. We współczynniku dobroci ($ZT = GS^2T/K$) przewodność elektryczna pozwala rozróżnić dwa rozważane układy. Współczynnik transmisji dla układu z gwałtownym skokiem udaje się sparametryzować w formie analitycznej, co pozwala uzyskać formułę na maksymalną wartość termosity. Autor bada odchylenia współczynnika Seebecka od wartości danej przez formułę Goldsmida-Sharpa dla półprzewodników szerokopasmowych i znajduje, że wartość odchylenia zależy od temperatury tylko w obecności spaczenia trójkątnego. Do obliczenia termoelektrycznego współczynnika dobroci uwzględniony jest fononowy wkład do przewodnictwa cieplnego, wg metody Callawaya [Phys Rev. 113, 1046 (1959)] zmodyfikowanej w pracy Alofi i Srivastava [PRB 87, 115421 (2013)]. Metoda wychodzi poza model Debye'a i uwzględnienia rozpraszanie trójfononowe oraz mody fononów akustycznych, w tym drgania prostopadłe do powierzchni grafenu. Doktorant znajduje, że termoelektryczny współczynnik dobroci wykazuje wyraźne maksima dla potencjału chemicznego na poziomie krawędzi pasma. Maksimum termosity znajduje się natomiast blisko środka przerwy. Praca wskazuje, że dla uzyskania dobrych własności termoelektrycznych należy poszukiwać układów o maksymalnej wielkości przerwy energetycznej oraz sztywnych substratów, które pozwoliłyby usunąć drgania prostopadłe w fononowym kanale transferu ciepła.

Praca trzecia (autorzy jak wyżej *Mesoscopic valley filter in graphene Corbino disk containing a p-n junction*, J. Phys. Materials 3 (2020) 015006) dotyczy właściwości transportowych grafenu w geometrii dysku Corbino z polem elektrycznym w płaszczyźnie, które wprowadza lokalnie obszary domieszkowane typu n oraz p, oraz z prostopadłym polem magnetycznym, które pozwala na uwięzienie prądów na złączu n-p, jak również z czynnikiem zależnej od położenia masy nośników. Uwięzienie prądów na złączu n-p w warunkach kwantowego efektu Halla jest intensywnie badane od prac Williama i innych oraz Abanina i Levitova z Science z 2007 roku. Praca prezentowana w ramach cyklu bada zjawisko pod kątem jego wykorzystania do konstrukcji filtra dolinowego. Doktorant wykorzystuje metodę dopasowania modów z wykorzystaniem bazy funkcji o określonym momencie pędu. Stany o różnych momentach pędu ulegają sprzężeniu przez zewnętrzne pola i człon masy. Badając prądy w układzie Doktorant znajduje ich lokalizację wzdłuż złącza n-p. Prądy na złączu n-p w warunkach kwantowego efektu Halla płyną w jednym tylko kierunku zależnym od stanu dolinowego. Wypadkowy prąd dolinowy między kontaktem centralnym a kontaktem na obwodzie dysku pozostaje jednak równy zero, gdyż przeciwne prądy dolinowe płyną na dwóch złączach n-p wzdłuż osi dysku. Wprowadzenie niezerowej masy nośników w dolnej połowie dysku powoduje asymetrię prądów dolinowych nawet pod nieobecność pola elektrycznego w płaszczyźnie. Dodatkowe wprowadzenie pola elektrycznego oraz zewnętrznego pola magnetycznego wyłącza jeden z kanałów przepływu

prądu dolinowego, co prowadzi do pełnej polaryzacji dolinowej prądu płynącego między centralną elektrodą dysku a elektrodą zewnętrzną, przy czym znak polaryzacji dolinowej jest wyznaczony przez orientację pola elektrycznego w płaszczyźnie. Wyniki pracy podsumowuje "diagram fazowy" określający własności transportowe urządzenia zależnie od amplitudy członu masy oraz energii Fermiego, charakteryzowane przez przewodność układu oraz polaryzację dolinową prądów. Schematyczny diagram jest oparty na wynikach numerycznych i wyjaśniony przez istnienie kanałów transportu, przy których albo potencjał elektrostatyczny, albo efektywny (z masą) jest równy poziomowi Fermiego. Praca zakłada gładką zmianę potencjału, która wyklucza efekty rozpraszania międzypolinowego. Skok masy uzyskuje się np. przez kontakt między grafenem zawieszonym a osadzonym na odpowiednim substracie (h-BN np.) Gwałtowne na skali stałej sieci wprowadzenie masy nośników poniżej średnicy dysku mogłoby wnieść efekty rozpraszania międzypolinowego do problemu. Jak można uzasadniać pominięcie tego zjawiska? Jak zmieni się diagram fazowy [rysunki 8, 9] po uwzględnieniu spinowego efektu Zeemana?

Czwarta praca cyklu (ci sami autorzy, *Conductivity scaling and the effects of symmetry-breaking terms in bilayer graphene Hamiltonian*, Physical Review B 101, 125425 (2020)) zajmuje się podstawowym i ważnym problemem właściwości dwuwarstwowego grafenu jako przewodnika w zależności od parametrów Hamiltonianu znoszących symetrię podsieci, oraz elementów skośnych przeskoków między warstwami. Parametr δ_{AB} odpowiadający za pierwszy efekt otwiera przerwę energetyczną, której nie można znieść przez zewnętrzne pole elektryczne. Parametry przeskoku: γ_3 , oraz γ_4 , odpowiadają za odpowiednio spaczenie trójkątne oraz łamanie symetrii elektron-dziura. W podstawowym, dobrze przebadanym przypadku, gdzie wszystkie powyższe parametry znikają, w punkcie neutralności ładunkowej przewodność osiąga wartość dwukrotnie większą od dwuwarstwowego grafenu, a czynnik Fano przyjmuje dyfuzyjną wartość $1/3$. W punkcie Diraca transport zachodzi w całości przez stany zanikające (evanescentne), co wymaga specjalnej troski w prowadzonych rachunkach numerycznych. Przewodnictwo oraz czynnik Fano uzyskiwane są w funkcji długości paska grafenu (aż do 1 mikrona) przy dwudziestokrotnie większej szerokości złącza grafen-elektroda. W pracy analizowany jest wpływ parametrów na widmo w okolicy punktów Diraca. Wskazano w szczególności przypadek niezerowych wartości przeskoków skośnych przy braku asymetrii podsieci, w którym występuje przesunięcie w energii między głównym a dodatkowym stożkiem Diraca, co uniemożliwia uzyskanie warunków transportu pseudodyfuzyjnego wyłącznie przez stany zanikające przy żadnej energii. Autorzy znajdują, że przy łamaniu symetrii podsieci przewodnictwo zanika dla długiej próbki, a czynnik Fano dąży do jedności jak dla półprzewodnika dla energii Fermiego ze środka przerwy. Bez tej asymetrii, a w obecności obydwu sprzężeń skośnych, przewodnictwo rośnie z długością próbki, a czynnik Fano pozostaje w okolicy wartości $1/3$. Dla przypadku niezerowego parametru γ_3 a zerowego γ_4 przewodnictwo osiąga sześciokrotnie większą wartość od monowarstwy w granicy długiego przewodnika. Wartość parametru asymetrii podsieci przestaje odgrywać większe znaczenie w temperaturze około

10K lub wyższej. Artykuł ostatecznie porządkuje niewątpliwie nietrywialny związek parametrów hamiltonianu z własnościami dwuwarstwowego grafenu jako przewodnika.

Praca piąta [A. Rycerz, D. Suszalski, *Graphene disk in a solenoid magnetic potential: Aharonov-Bohm effect without a two-slit-like setup*, Phys. Rev. B 101, 245429 (2020)] analizuje transport przez dysk Corbino w niejednorodnym polu magnetycznym, z potencjałem wektorowym, który produkuje zaniedbywalne pole magnetyczne w większej odległości od osi dysku. Dzięki tak przyjętemu założeniu autorzy mogą przeanalizować przypadek efektu Aharonova-Bohma w wersji zbliżonej do oryginalnie zaproponowanego przez Aharonova i Bohma przypadku, w którym elektron na swej ścieżce nie napotyka zewnętrznego pola magnetycznego, a zmiana prawdopodobieństwa przejścia jest wyłącznie wynikiem zmian potencjału wektorowego. W geometrii dysku Corbino elektron może poruszać się swobodnie między wewnętrznym a zewnętrznym promieniem, bez ograniczenia jego możliwych trajektorii do dwóch ścieżek jak w układzie zbliżonym do pomysłu AB, który jest wykorzystywany w wielu doświadczeniach nad pierścieniami z grafenu. Autorzy stwierdzają obecność oscylacji przewodności AB w funkcji strumienia pola magnetycznego, z wyjątkiem dyskretnych wartości stosunku promieni dysku Corbino, przy których, dla pewnego iloczynu wektora Fermiego oraz promienia wewnętrznego, przewodność układu jest stała, taka jak pod nieobecność pola magnetycznego. Wyniki pracy są uogólnione na przypadek potencjału w płaszczyźnie, który miesza stany o różnych momentów pędu. Jest to jedyna praca z cyklu, której doktorant nie jest autorem pierwszym i w której wg oświadczeń załączonych do rozprawy wkład doktoranta nie był dominujący. Praca jest blisko związana ze wcześniejszymi pracami Promotora, w szczególności z jego Rapid Communication z 2010 roku, który zawiera modelowanie dla jednorodnego pola magnetycznego.

Praca szósta (D. Suszalski, A. Rycerz, *Adiabatic quantum pumping in buckled graphene nanoribbon driven by a kink*, przyjęta do Acta Physica Polonica B) oraz znacznie bardziej obszerny manuskrypt dołączony jako suplement (ci sami autorzy, *Adiabatic pumping driven by a moving kink and quantum standard ampere in buckled graphene nanoribbon*) dotyczą mechanicznego pompowania elektronów w grafenowej wstędze przez odkształceniem wędrujące wzdłuż wstęgi. Praca wykorzystuje atomistyczny hamiltonian SSH (Su-Schrieffer-Heegera PRL 42 1979) wprowadzony oryginalnie dla modelowania solitonów w jednowymiarowych wstęgach poliacetylenowych. Hamiltonian zawiera energię kinetyczną w wersji ciasnego wiązania z uwzględnieniem zmiany długości wiązań walencyjnych oraz energię potencjalną odkształcenia kryształu od stanu równowagowego z uwzględnieniem zmiany długości wiązań oraz odkształcenia powierzchni. Hamiltonian został niedawno użyty dla grafenu [Groening i inni] Nature 560, 209 (2018), dla projektowania nietrywialnych właściwości topologicznych nanowstęgi przez jej pierodyczne w przestrzeni odkształcenie. W artykule i manuskrypcie wchodzących do pracy doktorskiej autorzy rozważają odkształcenie ruchome w przestrzeni. Parametr przeskoku w hamiltonianie SSH jako funkcja zmiany długości dimeru opisywany jest fenomenologiczną zależnością

eksponencjalną. Czas ruchu odkształcenia jest długi w porównaniu z czasem ruchu elektronów, więc problem transportu ładunku można z powodzeniem opisać korzystając z przybliżenia adiabaticznego. W pracach wchodzących do doktoratu Autorzy zakładają zwężenie wstęgi poniżej wartości równowagowej, które wywołuje odkształcenie w pionie. Minimalizacja energii całkowitej daje kształt garbu (*kinku*). Wyniki rachunków wg hamiltonianu SSH autorzy pomyślnie weryfikują pakietem obliczeniowym wykorzystującym metodę ab-initio oraz dynamikę molekularną. Autorzy znajdują, że we wstędze półprzewodnikowej (Autorzy używają pojęcia *insulating*) o szerokości, dla której występuje przerwa energetyczna w okolicy punktu Diraca, garb wiąże stan elektronowy dla energii w przerwie. Elektron związany w tym stanie będzie podróżował wraz z garbem, gdy ten przemieszczać będzie się przez wstęgę. Rozważane wstęgi mają krawędź typu fotelowego (*armchair*), która silnie sprzęga doliny, tak że indeks doliny przestaje być dobrą liczbą kwantową. Ze względu na spinowy stopień swobody garb podróżujący przez wstęgę może przenieść 2 ładunki elementarne między elektrodami. Wnioski oparte są na obliczeniach macierzy rozpraszania, którą autorzy wyliczają pakietem KWANT oraz formułą na transport ładunku w warunkach adiabaticznych. Istotnie ładunek transportowany przez garb w funkcji potencjału chemicznego posiada plateau na wysokości 2 ładunków elektronowych. Plateau jest niezależne od zwężenia wstęgi w płaszczyźnie, co pozwala autorom na wskazanie układu jako wzorca ładunku. Sposób uwzględnienia zmiany parametru przeskoku w zależności od długości dimeru mógłby zostać wyjaśniony dokładniej na obronie. Często używane jest tzw. prawo Harrisona d^{-2} . Jakie uzasadnienie stoi za prawem eksponencjalnym? Przy wartości parametru beta równej 3 istnieje stan zlokalizowany w garbie (Fig. 6 manuskryptu). Na ile jest to wartość realistyczna? Można się zastanawiać czy we wstęgach szerszych, albo przy garbie większej długości, może zmieścić się więcej niż jeden stan w przerwie energetycznej? W manuskrypcie pojawia się odwołanie do pojęcia sprzężenia elektron-fonon tam gdzie wprowadzany jest związek między energią kinetyczną elektronu związaną z przeskokami między jonami a odkształceniem sieci. Odkształcenie o którym mowa jest jednak stacjonarne w elektronowej skali czasu. W pracy nie ma pola fononowego, dlatego określenie tego sprzężenia jako elektron-fonon może być moim zdaniem mylące.

Podsumowując, praca zawiera zaawansowane modelowanie układów na bazie grafenu i grafenu dwuwarstwowego. Duża część badań doktorskich poświęcona była na charakteryzację sygnatur spaczenia trójkątnego w transporcie ładunki i energii. Praca zawiera również ciekawe wyniki dla geometrii Corbino, w tym opis efektu Aharonova-Bohma pod nieobecność pola magnetycznego w obszarze, w którym zachodzą efekty interferencyjne, oraz ciekawą analizę prądów, która prowadzi do pomysłowej propozycji filtra dolinowego. Pracę wieńczą badania nad adiabaticznym mechanicznym pompowaniem elektronów w grafenie, które otwierają całkiem nowe perspektywy badawcze, i które wymagały od Doktoranta znacznego poszerzenia narzędzi teoretycznych i numerycznych ponad te, które zastał rozpoczynając doktorat.

Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że materiał przedstawiony do oceny spełnia z naddatkiem zwyczajowe i prawne warunki dla uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie „nauki fizyczne”. Wnoszę o dopuszczenie mgr Dominika Szukalskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na poziom prowadzonych badań, duże znaczenie uzyskanych wyników oraz bardzo wysoką nowatorskość prac z końca cyklu uważam, że przedstawiona do recenzji praca zasługuje na wyróżnienie.

