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, 30 listopada 2017

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Agaty Podsiadły-Paszkowskiej pt. "Funkcjonalizowany silicen z pierwszych zasad"

Recenzowana praca doktorska została wykonana w Zakładzie Fizyki Powierzchni i Nanostruktur Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, a promotorem był dr hab. Mariusz Krawiec. Przedmiotem badań teoretycznych opisanych w pracy była kwestia stabilności, możliwości kontroli struktury elektronowej, jak również chemicznej funkcjonalizacji monowarstwy silicenu wytworzonej na podłożu ołowiowym Pb(111). Warto nadmienić, że silicen wydaje się obecnie najbardziej obiecującym kandydatem na drugi (obok grafenu) materiał, który jednocześnie jest kryształem ściśle dwuwymiarowym, tzn. tworzy warstwy jednoatomowej grubości, jak również uwięzione w nim elektrony wędrowne wykazują cechy cząstek relatywistycznych o spinie 1/2, opisanych efektywnym równaniem Diraca w przestrzeni 2+1 wymiarowej. Z punktu widzenia przyszłych zastosowań praktycznych, szczególne znaczenie ma możliwość sterowania szerokością pasma wzbronionego (tzw. przerwy energetycznej) za pośrednictwem zewnętrznego pola elektrostatycznego, która nie występuje w grafenie (przynajmniej jednowarstwowym), a pojawia się w silicenie za sprawą szczególnej konfiguracji przestrzennej atomów krzemu: ponieważ wiązania kowalencyjne w tym materiale wykazują mieszaną hybrydyzację (sp^2-sp^3), atomy należące do różnych podsieci sieci typu plaster miodu leżą w płaszczyznach równoległych, przesuniętych o około 0.45 Å. Zewnętrzne pole elektrostatyczne łamie zatem symetrię między podsieciami prowadząc do otwarcia przerwy, której szerokość może przekraczać 0.1 eV.

Zasadniczym celem recenzowanej rozprawy było wskazanie takiej konfiguracji silicen-podłoże, aby wpływ tego drugiego na strukturę elektronową silicenu, a zwłaszcza na możliwości sterowania parametrami tej struktury, był jak najmniejszy. Przedstawione wyniki obliczeń w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) pokazują

w szczególności, że cienkie warstwy ołowiu zaburzają strukturę elektronową silicenu w znacznie mniejszym stopniu niż stosowane w eksperymentach podłoża ze srebra. Dodatkowo, nasycenie kwazi-swobodnego silicenu wodorem, lub periodyczne deformacje jego struktury (jak np. pofałdowanie), mogą prowadzić do pojawienie się uporządkowania spinowego lub ładunkowego.

Praca doktorska mgr. Agaty Podsiadły-Paszkowskiej ma formę jednotematycznego zbioru sześciu artykułów, opublikowanych w *Physical Chemistry Chemical Physics* (prace A i F), *Physical Review B* (praca B), *Applied Surface Science* (praca C), *Journal of Physics: Condensed Matter* (praca D), oraz w czasopiśmie typu open-acces *Condensed Matter* (praca E). Wszystkie prace są dwuautorskie, we wszystkich przypadkach doktorantka jest pierwszą autorką, a jej wkład pracy — według załączonego oświadczenia promotora — miał charakter wiodący. Do rozprawy załączono także materiały uzupełniające (o łącznej objętości 34 stron), tj. streszczenia w języku polskim i angielskim, wstęp zawierający krótki opis historii kryształów dwuwymiarowych i aktualnego stanu badań doświadczalnych silicenu, syntetyczny opis stosowanych metod obliczeniowych, umówienie głównych wyników sześciu prac stanowiących rozprawę (A—F), oraz podsumowanie.

Omówię teraz krótko główne wyniki prac A—F stanowiących przedłożoną mi do oceny rozprawę doktorską.

W pracy A, *Dirac fermions in silicene on Pb (111) surface,* Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 2246-2251 (2015), autorzy proponują zastosowanie powierzchni Pb(111) jako podłoża do wytwarzania jednowarstwowego silicenu. Inspiracji do tego pomysłu dostarczył szereg eksperymentów, w których stabilne nanostruktury ołowiowe były wytwarzane na podłożu krzemowym. Prezentowane w pracy A wyniki obliczeń typu DFT pokazują, że dla wszystkich rozważanych kofiguracji przestrzennych silicenowa struktura typu plaster miodu odpowiada globalnemu minimum energii układu. Okazuje się także, że silicen na podłożu Pb(111) ulega pofałdowaniu, które prowadzi do efektów wyraźnie widocznych w symulowanych obrazach STM. W pracy A wyznaczono także struktury pasmowe dyskutowanych układów, w których wyraźnie widoczne są pochodzące od silicenu stożki Diraka, z niewielkimi przerwami energetycznymi (około 50 meV), których obecność związana jest ze wspomnianym zaburzeniem struktury przestrzennej silicenu (pofałdowaniem).

Praca B, *Silicene on metallic quantum wells: An e cient way of tuning silicene-substrate interaction,* Phys. Rev. B 92, 165411 (2015), stanowi kontynuację badań opisanych w pracy A, a opartych na pomyśle wytwarzania silicenu na podłożu ołowiowym; tym razem autorzy rozważają cienkie warstwy Pb(111). Wyniki pokazują, że odpowiednio dobrana grubość podłoża — z uwagi na kwantowy efekt rozmiarowy —

może prowadzić do znaczącej redukcji pochodzących od ołowiu zaburzeń w strukturze elektronowej silicenu.

Głównym tematem pracy C, *Spin-polarized gapped Dirac spectrum of unsupported silicene,* Appl. Surf. Sci. 373, 45 (2016), jest wpływ sprzężenia spin-orbita na strukturę elektronową kwazi-swobodnego silicenu; wpływ podłoża ołowiowego został tutaj uwzględniony poprzez zamrożenie atomów krzemu w położeniach, w których znajdowałyby się, gdyby silicen był ułożony na powierzchni Pb(111). Sprzężenie spin-orbita prowadzi do rozszeczepienia, pierwotnie zdegenerowanych spinowo, podpasm wokół poziomu Fermiego, co efektywnie zmiejsza przerwę energetyczną. Ponadto, sprzężenie spin-orbita, w połączeniu ze złamaniem symetrii pomiędzy podsieciami, prowadzi do przestrzennego uporządkowania spinów elektronów o charakterze antyferromagnetycznym.

Dwie kolejne prace D i E [*Electrical and mechanical controlling of the kinetic and magnetic properties of hydrogen atoms on free-standing silicene,* J. Phys.: Condens. Matter 28, 284004 (2016); *Tuning the Electronic Structure of Hydrogen-Decorated Silicene,* Condens. Matter 2, 1 (2017)] poświęcone są zagadnieniu zmian, jakie zachodzą w strukturze elektronowej kwazi-swobodnego silicenu pod wpływem chemicznej funkcjonalizacji pojedynczymi atomami wodoru. Badano w szczególności wpływ zewnętrznego pola elektrycznego, modyfikacji wypełnienia ładunkowego, jak również mechanicznego ściskania i rozciągania, na strukturę elektronową, uporządkowanie magnetyczne, oraz energię wiązania wodoru z krzemem. Przeprowadzone obliczenia pokazały w szczególności, że mechaniczne ściskanie silicenu prowadzi do strukturalnego przejścia fazowego, w wyniku którego silicen staje się silnie pofałdowany, a porządek magnetyczny zanika. Z kolei zmiana wypełnienia ładunkowego może prowadzić do zaniku porządku magnetycznego bez istotnej modyfikacji konfiguracji przestrzennej atomów krzemu.

Ostatnia praca F, *Rehybridization-induced charge density oscillations in the long-range corrugated silicene*, Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 14269 (2017), koncentruje się na problemie wpływu dalekozasięgowego pofałdowania swobodnego silicenu na uporządkowanie ładunkowe i strukturę elektronową. Oprócz dobrze znanej z wcześniejszych badań nad grafenem anizotropii prędkości Fermiego, pofałdowanie silicenu prowadzi do pojawienia się specyficznego uporządkowania ładunkowego: w obszarach o największej krzywiźnie, elektrony przemieszczają się do wewnątrz, gromadzą się zatem w jednej podsieci. Autorzy przypuszczają, że opisane efekty pojawiać się będą także dla innych dwuwymiarowych kryształów zbudowanych z pierwiastków czwartej grupy układu okresowego (tj. germanenu i stanenu).

Przystępując do oceny przedłożonej rozprawy należy podkreślić, że została ona przygotowana starannie, a dorobek naukowy doktorantki (sześć dwuautorskich publikacji w dobrych czasopismach fizycznych i fizykochemicznych) jest z pewnością ponadprzeciętny. W materiałach uzupełniających załączonych do rozprawy nie dostrzegłem żadnych błędów literowych lub językowych, co zasługuje szczególną pochwałę, gdyż nie jest niestety dzisiaj zjawiskiem często spotykanym. Warto także nadmienić, że materiały te czyta się z przyjemnością, w szczególności część Wstępu poświęcona historii badań nad kryształami dwuwymiarowymi (chociaż bardzo krótka) napisana jest z pasją wskazującą na autentyczne zainteresowanie tematem i zawiera szereg niebanalnych spostrzeżeń, które — w połączeniu z resztą materiałów uzupełniających — z pewnością ułatwią zrozumienie prac stanowiących rozprawę także czytelnikowi słabiej zaznajomionemu z fizyką układów dwuwymiarowych.

Prace A-F stanowiące recenzowaną rozprawę zawierają bez wątpienia szereg ważnych wyników fizycznych, a przedstawiona w każdej z nich dyskusja postawionego zagadnienia szczegółowego jest wszechstronna i poparta zaawansowanymi obliczeniami numerycznymi. Warto także podkreślić, że koincydencja czasowa badań doktorantki i promotora z publikacją (w 2015 roku) artykułu opisującego działanie pierwszego silicenowego tranzystora polowego pozwala przypuszczać, że przedstawione w pracy doktorskiej wyniki teoretyczne będą często cytowane i nie pozostaną bez wpływu na rozwój fizyki materiałów dwuwymiarowych i dirakowskich.

Zagadnieniem, którego wyjaśnienie podczas publicznej obrony uważam za wskazane, jest kwestia wpływu skończonego rozmiaru superkomórki w obliczeniach typu DFT, a zarazem zakładanej z góry periodyczności (współmiernej z rozmiarem komórki elementarnej) wszelkich uporządkowań łamiących symetrię układu, na wyznaczane wyniki fizyczne.

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

Adam Rycerz