



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

Wrocław, dnia 12 listopada 2017 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Agaty Podsiadły-Paszkowskiej
pt. „Funkcjonalizowany silicen z pierwszych zasad”**

Silicen to krzemowy odpowiednik grafenu, czyli monowarstwa atomów Si ułożonych w dwuwymiarową strukturę typu plastra miodu. Podobnie jak ma to miejsce dla grafenu, struktura elektronowa silicenu charakteryzuje się występowaniem pasm o liniowej dyspersji, tworzących na poziomie Fermiego stożek Diraca. W przeciwieństwie jednak do płaskiego grafenu, najkorzystniejsza energetycznie struktura atomowa przewidywana dla swobodnej warstwy silicenu wykazuje nieznaczną korugację (wynikającą z mieszanej hybrydyzacji sp^2 – sp^3 orbitali krzemu biorących udział w tworzeniu wiązań między atomami), co akurat okazuje się korzystne z punktu widzenia możliwości modyfikowania właściwości silicenu — czyli jego tzw. funkcjonalizacji — pod kątem licznych potencjalnych zastosowań w mikroelektronice. Co prawda nie udało się jak dotąd uzyskać swobodnego silicenu, a trudności sprawia nawet wytworzenie kwaziswobodnej jego warstwy na odpowiednio dobranym podłożu, więc droga do technologicznych aplikacji silicenu jest jeszcze daleka, to w ostatnich latach intensywnie modelowano jego właściwości. Teoretyczne badania silicenu skupiały się z jednej strony na poszukiwaniu najlepszego podłoża dla wzrostu warstwy silicenu zachowującej pożądane kwazidwuwymiarowe charakterystyki, a z drugiej na różnych mechanizmach funkcjonalizacji silicenu. W główny nurt obu aspektów tych teoretycznych rozważań wpisuje się rozprawa doktorska pani mgr Agaty Podsiadły-Paszkowskiej, wykonana w Zakładzie Fizyki Powierzchni i Nanostruktur na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej pod kierunkiem dr. hab. Mariusza Krawca, prof. UMCS. W mojej opinii zaprezentowane przez doktorantkę wyniki dotyczące wpływu podłoża oraz innych czynników zewnętrznych na właściwości strukturalne i elektronowe silicenu są bardzo ciekawe i wartościowe. Ważność i aktualność podjętej przez panią mgr Podsiadły-Paszkowską tematyki doceniło również Narodowe Centrum Nauki, przyznając jej grant w konkursie Preludium na realizację badań z zakresu funkcjonalizacji silicenu z pierwszych zasad.

Rozprawa doktorska pani mgr Agaty Podsiadły-Paszkowskiej ma strukturę hybrydową. Jej zasadniczą część stanowi cykl sześciu publikacji w renomowanych czasopismach naukowych ($2 \times$ Phys. Chem. Chem. Phys., Phys. Rev. B, J. Phys.: Condens. Matter, Appl. Surf. Sci. i Condens. Matter). Załączone oświadczenie promotora, będącego jedynym współautorem tych prac, wskazuje na wiodącą rolę pani mgr Agaty Podsiadły-Paszkowskiej w przygotowaniu wszystkich publikacji, o czym pośrednio świadczy także jej pierwsze miejsce na liście autorów. Odbitkom artykułów wchodzących w skład rozprawy towarzyszy 40-stronicowy opis zawierający streszczenie rozprawy po polsku i angielsku, zwięzłe sformułowany cel pracy, będący wprowadzeniem do tematyki rozprawy wstęp, bardzo skrótowy opis używanej metody obliczeniowej, podzielone logicznie na podrozdziały omówienie najważniejszych wyników uzyskanych w oryginalnych publikacjach, wyodrębnione w formie wyliczenia ich podsumowanie oraz liczącą 64 pozycje bibliografię.

Ponieważ doktorantka traktuje ten opis jako integralną część swojej rozprawy, odnoszę się do niego w swojej recenzji, choć dyskusję merytoryczną rozprawy ograniczam — poza jedną uwagą poniżej — do zawartości wchodzących w jej skład opublikowanych artykułów. Jest to o tyle zasadne, że polskojęzyczny opis jest dość oszczędny i służy raczej uporządkowaniu uzyskanych wyników i wniosków, a po pełniejszą argumentację autorki, szczegółową analizę wyników, tabele i rysunki czy detale modelowania i tak trzeba sięgać do oryginalnych publikacji. Przy tym zwięzłość czy nawet pewną ogólnikowość tego fragmentu rozprawy nie należy traktować jako wady — wręcz przeciwnie, w takiej formie stanowi znakomite wprowadzenie do lektury opublikowanych artykułów, nie powielając ich zawartości. Zwłaszcza że — poza krótkimi fragmentami — opis czyta się bardzo dobrze, a dużej swobodzie wypowiedzi autorki towarzyszy poprawność językowa. Tym bardziej razi angielski spójnik *and* konsekwentnie używany przed nazwiskiem ostatniego autora w polskojęzycznych przecież odnośnikach literaturowych. Optowałbym również za pisaniem wyrażen typu *quasi-swobodny* przy użyciu spolszczonego członu *kwazi*, jak w słowach kwazikryształ czy kwazicząstka. Innych zauważonych błędów językowych i redakcyjnych — są drobne i nieliczne — wspominać nie warto.



W tej części rozprawy jedynie opis użytej metody obliczeniowej budzi pewien niedosyt. Pani mgr Agata Podsiadły-Paszkowska wymienia dwa pakiety do wykonywania obliczeń DFT, tj. SIESTA i VASP, przy czym okazuje się, że z tego drugiego korzysta jedynie w publikacji C. O ile autorka wskazuje główną różnicę w konstrukcji obu programów — jeden korzysta z orbitali zlokalizowanych jako funkcji bazowych, a drugi z fal płaskich — to brakuje mi tu dwojakiej refleksji. Po pierwsze, jaka jest niepewność uzyskanych wyników DFT dla rozważanych układów przy przyjętych parametrach obliczeniowych? To pytanie narzuca się wobec dyskusowania niektórych efektów o skali kilku meV. Po drugie, jakie są zalety i ograniczenia obu stosowanych pakietów obliczeniowych? Czy któryś z nich ma przewagę i daje bardziej wiarygodne wyniki? I w tym kontekście: po co w ogóle korzystać z dwóch różnych programów?

Jeśli chodzi o artykuły naukowe wchodzące w skład rozprawy, to dwa najwcześniejsze (publikacje A i B) dotyczą symulacji właściwości silicenu osadzonego na powierzchni Pb(111), wcześniej nie rozważanej w literaturze jako możliwe podłoże. Dla mnie wybór do tych badań ołowiu wydaje się niemal oczywisty w świetle bogatego doświadczenia lubelskich fizyków powierzchniowych z adsorpcją ołowiu na różnych ścianach krzemu. W publikacji A doktorantka znajduje i analizuje stabilne struktury Si typu plastra miodu współmierne z takim podłożem. Pokazuje, że dostatecznie słabe oddziaływanie z atomami ołowiu — energia wiązania silicen-Pb(111) okazuje się około trzykrotnie mniejsza niż dla najczęściej rozważanego podłoża Ag(111) — pozwala zachować pożądane charakterystyki elektronowe związane z istnieniem w warstwie krzemu masywnych fermionów Diraca. Jednocześnie wiązanie Si-Pb jest na tyle silne — kilka razy silniejsze niż dla podłoży półprzewodnikowych — że daje nadzieję na wzrost płaskiej monowarstwy. To uzasadnia formułowany przez autorkę postulat zastosowania powierzchni Pb(111) jako najodpowiedniejszego metalicznego podłoża do wytwarzania kwaziswobodnego silicenu.

W tym kontekście naturalne staje się pytanie, czy autorka podjęła jakąkolwiek współpracę z doświadczalnikami w celu praktycznej realizacji swojego pomysłu. Wspominam o tym z powodu sceptycyzmu co do takiej możliwości wyrażanego przez mojego współpracownika z Instytutu Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze, dr. Pavla Jelínka, którego liczne próby wytworzenia silicenu na cienkich warstwach Pb/Si(111) kończyły się zawsze niepowodzeniem — osadzany krzem albo formował trójwymiarowe klastry, albo wnikał pod powierzchniową warstwę ołowiu, a niska temperatura topnienia ołowiu stanowiła tutaj dodatkową trudność eksperymentalną.

W kolejnym artykule (publikacja B) pani mgr Agata Podsiadły-Paszkowska dyskutuje wpływ grubości warstwy ołowiu, poprzez kwantowy efekt rozmiarowy, na właściwości osadzonego na niej silicenu, takie jak szerokość przerwy energetycznej czy położenie stożka Diraca względem poziomu Fermiego, a także na wartość energii adsorpcji. W moim odczuciu to najciekawsza — obok publikacji F — praca wchodząca w skład rozprawy. Podoba mi się i sam pomysł, i przedstawiona analiza wyników, i nietrywialne wnioski. Okazuje się bowiem, że w pomarszczonym silicenie atomy krzemu z jednej podsieci są odpowiedzialne za wiązanie z podłożem, niejako chroniąc w ten sposób kwaziswobodny charakter drugiej podsieci, co tłumaczy zachowanie dwuwymiarowych właściwości elektronowych silicenu mimo oddziaływania z metalicznym podłożem. Obserwacja, że to atomy Si bardziej odległe od powierzchni Pb(111) silniej z nią oddziałują jest — przynajmniej dla mnie — zaskakująca i dalece nieintuicyjna. Czy autorka próbowała niezależnie potwierdzić ten wniosek np. licząc energię desorpcji związaną z usunięciem atomu Si z jednej i drugiej podsieci silicenu?

W publikacji C rozważana jest warstwa silicenu oderwana od powierzchni Pb(111), ale zachowująca indukowaną przez podłoże strukturę atomową (tzw. *unsupported silicene*). Oczywiście taki układ nie jest ani stanem podstawowym swobodnego silicenu, ani nie oddaje w pełni skutków oddziaływania z podłożem, na którym został pierwotnie osadzony, zaniedbując efekt hybrydyzacji stanów elektronowych i transferu ładunku towarzyszących tworzeniu wiązań chemicznych między atomami Si i Pb. Autorka pokazuje jednak, że to właśnie wywołana przez podłoże rekonstrukcja strukturalna warstwy silicenu odpowiada za pojawienie się przerwy energetycznej na poziomie Fermiego. Doktorantka analizuje dodatkowo interesujące właściwości magnetyczne układu związane z polaryzacją spinową podsieci pomarszczonego silicenu ze szczególnym uwzględnieniem wpływu oddziaływania spin-orbita na obserwowany porządek magnetyczny. Niestety, magnetyzm silicenu znika w obecności podłoża, na co wskazują obliczenia z poprawką spin-orbita.

Duże znaczenie oddziaływania spin-orbita dla uzyskanych w powyższej pracy wyników każe się zastanowić, w jakim stopniu uwzględnienie tej poprawki może zmienić wnioski wcześniejszych publikacji A i B. Jak wiadomo, rozważany tam jako substrat ołów jest na tyle ciężki, że zaniedbanie efektów relatywistycznych prowadzi do błędnego opisu wielu jego właściwości elektronowych, m.in. zawyża energię spójności, przekłamuje rozkład gęstości stanów elektronowych w okolicy poziomu Fermiego czy zmienia oddziaływanie z innymi pierwiastkami, co manifestuje się nieadekwatną energią adsorpcji ołowiu na różnych podłożach. Jak zatem ten efekt wpływa na przewidywane przez doktorantkę obiecujące charakterystyki układu silicen/Pb(111)?



Dwie kolejne prace pani mgr Agaty Podsiadły-Paszkowskiej (publikacje D i E) dotyczą funkcjonalizacji swobodnego silicenu z zaadsorbowanymi pojedynczymi atomami wodoru. Dzięki obecności wodoru układ w stanie podstawowym jest izolatorem o niewielkiej, skośnej przerwie energetycznej, a ponadto wykazuje uporządkowanie magnetyczne. Wzorem podobnych rozważań prowadzonych wcześniej dla grafenu, autorka poddaje taki modyfikowany silicen działaniu różnych czynników zewnętrznych, takich jak przyłożone pole elektryczne, domieszkowanie ładunkowe oraz mechaniczne ścisnienie/rozciąganie — zarówno izotropowe, jak i kierunkowe. W publikacji D doktorantka skupia się na wpływie tych czynników na adsorpcję i dyfuzję oraz właściwości magnetyczne dodatkowych atomów wodoru, podczas gdy w publikacji E uzupełnia tę systematyczną analizę o wskazanie możliwości sterowania w ten sposób strukturą elektronową i porządkiem magnetycznym warstwy silicenu. W szczególności możliwa jest zmiana charakteru głównej przerwy energetycznej ze skośnej na prostą, co może mieć znaczenie dla zastosowań w optoelektronice. Obserwowane modyfikacje właściwości strukturalnych i elektronowych układu pod wpływem rozważanych czynników bywają jednak niemonotoniczne i — przynajmniej dla mnie — niekoniecznie oczywiste. Muszę przyznać, że autorka stara się rzetelnie dociec źródła takiego zachowania układu, choć ja nie zawsze podążam za jej argumentacją. Na przykład użyty przy dyskusji wpływu deformacji mechanicznej argument o wzroście bariery na dyfuzję atomu wodoru wraz ze wzrostem jego energii wiązania ewidentnie nie stosuje się w sytuacji przyłożonego pola elektrycznego. Podsumowując tę część swojej rozprawy, doktorantka wskazuje na domieszkowanie ładunkowe jako najbardziej efektywną metodę funkcjonalizacji silicenu, tyle że — co uczciwie dyskutuje — może ona być trudna w praktycznej realizacji.

W ostatnim z artykułów wchodzących w skład rozprawy (publikacja F) pani mgr Agata Podsiadły-Paszkowska poddaje silicen długozasięgowej modulacji strukturalnej, co prowadzi do warstwy silicenu pofalowanej w jednym z dwu charakterystycznych kierunków z okresem od kilku do kilkunastu stałych sieci. W ten sposób doktorantka usiłuje przewidzieć zachowanie silicenu na schodkowych powierzchniach wycinalnych, badane wcześniej dla grafenu. Zgodnie z oczekiwaniami, modulacja struktury silicenu skutkuje pojawieniem się przerwy energetycznej i anizotropią prędkości grupowej elektronów, ale obserwowany jest też zupełnie nowy efekt długookresowych oscylacji ładunku elektronowego połączonych z polaryzacją podsieci. Autorka przekonująco wiąże ten efekt ze zmianą charakteru wiązań Si-Si w zakrzywionej części warstwy, przy czym kluczowa dla jego wystąpienia jest też korugacja silicenu w skali atomowej, stąd nie obserwuje się go dla grafenu. W tej pracy podoba mi się zwłaszcza autorski pomysł wyjaśnienia specyficznych właściwości elektronowych pofalowanego silicenu przez potraktowanie jego płaskiej części jako nanowstęgi, a zakrzywionej — jako nanorurki krzemowej. Nawet jeśli to bardzo intuicyjne podejście jest zbyt uproszczone, co zresztą autorka sama przyznaje, to świetnie oddaje istotę modelowania. Jedyna moja wątpliwość dotyczy używanego przez doktorantkę przy opisie tych wyników niejasnego terminu *intensywność modulacji* — czy chodzi tu o amplitudę, czy raczej o bardziej adekwatny w tym kontekście stosunek amplitudy do okresu modulacji?

Podsumowując swoją recenzję chciałbym podkreślić, że pani mgr Agata Podsiadły-Paszkowska postawiła przed sobą bardzo ambitny, a przy tym ciekawy i aktualny projekt badawczy. Jego udana realizacja na wysokim poziomie, potwierdzona serią sześciu publikacji w renomowanych czasopismach naukowych, nie budzi żadnych zastrzeżeń. Uzyskane w ramach rozprawy wyniki są wartościowe i znacząco wzbogacają dostępną wiedzę o rozważanych układach. Doktorantka wykazała się sporymi umiejętnościami teoretycznego modelowania w ramach teorii funkcjonału gęstości, jak i biegłością w stosowanych metodach obliczeniowych. Podkreśliłbym zwłaszcza to, że przeprowadzonym symulacjom DFT towarzyszy staranna analiza i szczegółowa dyskusja otrzymanych wyników, a autorka nie ogranicza się nigdy do prostego ich raportowania, ale próbuje zawsze tłumaczyć obserwowane trendy i odkrywać mechanizmy stojące za takim a nie innym zachowaniem układu. To świadectwo prawidłowo ukształtowanej postawy badawczej, potwierdzające umiejętność prowadzenia badań naukowych przez panią mgr Agatę Podsiadły-Paszkowską i dobrze rokujące w kontekście jej ewentualnej dalszej kariery naukowej.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa spełnia z należytą starannością wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę zatem o dopuszczenie pani mgr Agaty Podsiadły-Paszkowskiej do dalszych etapów postępowania, w tym publicznej obrony. Co więcej, w moim odczuciu praca ta prezentuje ponadprzeciętny poziom, w pełni zasługując na wyróżnienie. Dlatego wnioskuję o uznanie rozprawy pani mgr Agaty Podsiadły-Paszkowskiej za wyróżniającą się.

Robert Kudrinsky