

Funkcjonalizowany silicen z pierwszych zasad

Streszczenie

Grafen i inne dwuwymiarowe kryształy stały się w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań. Jednym z tych materiałów jest silicen – pojedyncza warstwa atomów krzemu ułożonych w strukturę typu plastra miodu, czyli sieć heksagonalną o bazie dwuatomowej. Charakterystyczną cechą struktury elektronowej silicenu są pasma o liniowej dyspersji wokół punktów K strefy Brillouina, pochodzące od orbitali π i π^* . Pasma te łączą się na poziomie Fermiego, tworząc stożek Diraca. Pod tym względem silicen jest analogiczny do grafenu. Materiały te różnią się jednak budową – grafen jest w skali atomowej płaski ze względu na tworzenie wiązań pomiędzy atomami C przez hybrydyzację sp^2 , w silicenie mieszana hybrydyzacja sp^2 - sp^3 prowadzi do struktury, w której podsieci są rozsunięte względem siebie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny materiału.

Dotychczasowe badania nad siliceniem koncentrowały się w znacznej mierze na dwóch aspektach. Pierwszym problemem było wytwarzanie quasi-swobodnej warstwy silicenu na odpowiednio dobranej powierzchni, drugim – funkcjonalizacja swobodnego silicenu. Na tych zagadnieniach skupia się też niniejsza dysertacja, w szczególności jej część trzecia, w której przedstawiono najważniejsze wyniki badań, oraz należące do niej artykuły naukowe.

W oparciu o teorię funkcjonału gęstości (*Density Functional Theory* – DFT) wykonane zostały obliczenia dotyczące silicenu na cienkich warstwach ołowiu. Wskazują one, że powierzchnia Pb(111) może być odpowiednia do wytwarzania quasi-swobodnego silicenu, gdyż energia wiązania przypadająca na jeden atom krzemu jest w tym przypadku trzykrotnie niższa niż dla srebra, dotąd najczęściej stosowanego jako podłoże. Struktura elektronowa ze stożkiem Diraca, do którego główny wkład wnoszą stany $3p_z$ atomów krzemu, świadczy o obecności fermionów Diraca w silicenie na powierzchni Pb(111).

Zastosowanie cienkich warstw metalu – studni kwantowych – umożliwia sterowanie wartością energii wiązania, przerwą energetyczną i położeniem stożka Diraca. W badaniach pokazano, że zmiana struktury atomowej silicenu na powierzchni ołowiu ma kluczowe znaczenie dla odseparowania elektronów π tworzących stożek Diraca od negatywnego wpływu podłoża.

W zakresie funkcjonalizacji swobodnego silicenu badania skupiały się nad określeniem jej najbardziej efektywnej metody. Były one prowadzone dla układu silicenu z niewielkim pokryciem atomami wodoru. Układ ten poddany był działaniu zewnętrznego pola elektrycznego, domieszkowaniu ładunkowemu oraz jedno- i dwukierunkowemu ściskaniu i rozciąganiu. Każdy z

zastosowanych mechanizmów może zwiększać energię wiązania pomiędzy siliceniem a wodorem. Najbardziej efektywną metodą funkcjonalizacji jest domieszkowanie ładunkowe, gdyż umożliwia ono zmianę właściwości elektronowych i magnetycznych układu w najszerszym zakresie. Układ, który w stanie podstawowym jest ferromagnetycznym izolatorem, można przeprowadzić do stanu izolatora niemagnetycznego, metalu (z uporządkowaniem magnetycznym lub bez) oraz półmetalów z całkowitą polaryzacją spinową. Z kolei równomierne rozciąganie układu o niewielkie wartości odkształcenia (2,5-5%) pozwala ukośną przerwę energetyczną zmienić na prostą.

Ostatnia część badań dotyczy swobodnego silicenu poddanego długozasięgowej (równemu kilku lub kilkunastu stałym sieci) modulacji struktury atomowej w jednym z dwóch charakterystycznych kierunków sieci typu plastra miodu. Taka modyfikacja struktury sprawia, że właściwości silicenu są zależne od kierunku – wzdłuż zmarszczek są one zbliżone do swobodnego silicenu, a w kierunku prostopadłym mogą się znacznie zmieniać, zwłaszcza gdy modulacja jest bardzo intensywna. Skutkuje to anizotropią prędkości grupowej elektronów. Długozasięgowa modulacja struktury atomowej silicenu prowadzi do nieobserwowanego dotąd efektu oscylacji gęstości ładunku połączonego z polaryzacją podsieci. Oscylacje te są rezultatem rehybrydyzacji wiązań Si-Si spowodowanych zniszczeniem symetrii planarnej w zakrzywionej części silicenu. Pofałdowanie silicenu w skali atomowej ma tutaj kluczowe znaczenie, dlatego przewiduje się, że tę właściwość będą posiadały także inne materiały dwuwymiarowe o analogicznej strukturze.

27.09.2017r.

Agata Podniadły-Penkowska