

prof.dr hab. Rafał Abdank-Kozubski
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

POLITECHNIKA POZNAŃSKA		
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	15-12-2022	DNIA
WPLYNĘŁO		

DF-63/89/2022

Opinia o rozprawie doktorskiej p. mgr inż. Macieja J. Szarego, doktoranta na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej pt. „Struktura elektronowa i spinowa wybranych układów dwuwymiarowych – badanie DFT”.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska p. mgr inż. Macieja J. Szarego pt. „Struktura elektronowa i spinowa wybranych układów dwuwymiarowych – badanie DFT”, której promotorem w przewodzie doktorskim jest p. dr hab. Arkadiusz Ptak, prof. PP, zaś promotorem pomocniczym p. dr Marek T. Michalewicz, wykonana została na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej.

Jak pisze Autor, na rozprawę składa się cykl siedmiu artykułów naukowych opublikowanych w latach 2016 – 2019 w recenzowanych czasopismach rozpoznawalnych w podstawowych bazach o zasięgu światowym.

Pod względem redakcyjnym rozprawa skonstruowana jest w następujący sposób: Otwiera ją 7 nienumerowanych „paragrafów” zawierających kolejno: (i) informacje o finansowaniu przeprowadzonych badań; (ii) informacje o wykorzystanych zasobach obliczeniowych; (iii) podziękowania; (iv) streszczenie rozprawy w języku polskim; (v) streszczenie rozprawy w języku angielskim; (vi) spis używanych w rozprawie skrótów i oznaczeń oraz (vii) spis treści. Następną część rozprawy to ciąg 8 numerowanych rozdziałów, z których ostatni zawiera przedruki wspomnianych wyżej siedmiu publikacji. Na końcu rozprawy Autor zamieścił oświadczenia współautorów przedrukowanych publikacji dotyczące ich wkładu w powstałe prace oraz szczegółową bibliografię obejmującą 82 pozycje. Do rozprawy dołączona jest płyta zawierająca jej wersję elektroniczną.

Pierwszy z numerowanych rozdziałów zawiera listę siedmiu publikacji stanowiących podstawę rozprawy oraz szczegółowe informacje o efektywnym udziale Doktoranta w ich powstaniu. Pod względem dat publikacji poszczególnych artykułów lista ta nie jest chronologiczna. Pan mgr inż. Maciej J. Szary jest jedynym autorem 3 publikacji z roku 2019. Pozostałe cztery prace są wieloautorskie, przy czym wkład Doktoranta w ich powstanie można uznać za znaczący w dwóch przypadkach publikacji z lat 2017 i 2019.

W rozdziale 2 Autor przedstawia motywację podjęcia badań oraz ich cele. Jeśli chodzi o motywację, to Doktorant podjął próbę przedstawienia jej na tle problemów, które napotyka współczesny rozwój elektroniki opartej na technologiach krzemowych. Doktorant wskazuje na możliwość pokonania znanych obecnie barier dzięki rozwojowi spintroniki, co wymaga poszukiwania nowych materiałów charakteryzujących się „dużym rozszczepieniem spinowym metalicznych pasm na powierzchni półprzewodnika”. Wychodząc naprzeciw opisanym problemom p. mgr. inż. Szary podjął szerokie badania teoretyczne prowadząc obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT). Postawił sobie przy tym następujące cele: (i) zbadanie mechanizmu odpowiedzialnego za rozszczepienie spinowe wywołane adsorpcją ołowiu na powierzchni wybranych materiałów; (ii) określenie relacji między obserwowanym rozszczepieniem spinowym a oddziaływaniami mającymi miejsce na powierzchni układu; (iii) zbadanie roli oddziaływań van der Waalsa w kontekście łamania symetrii inwersyjnej w heterostrukturach materiałów 2D; (iv) zbadanie stabilności faz Pb na powierzchni germanenu (*germanenu* ?) oraz wpływu Pb na strukturę pasmową warstwy; (v) zbadanie wpływu naprężenia rozciągającego na aktywność chemiczną warstwy MoTe₂; (vi) zbadanie wpływu naprężenia rozciągającego na właściwości elektronowe heterostruktury silicen/MoTe₂.

Rozdział 3 rozprawy zawiera bardzo zwięzły i, niestety, dość hermetyczny opis zastosowanej przez Autora metodologii obliczeń „z pierwszych zasad” (DFT). Pan mgr inż. Szary korzystał ze standardowego pakietu Quantum Espresso stosując metodę fal płaskich i typowe przybliżenia pseudopotencjałów oraz oddziaływań korelacyjno-wymiennych, jak również poprawki dla oddziaływań van der Waalsa. Jak pisze, „dobór odpowiednich przybliżeń oddziaływań korelacyjno-wymiennych oraz poprawek van der Waalsa oparty był na wynikach obliczeń wykonanych dla układów testowych, dla których uzyskane parametry odniesione zostały do danych literaturowych”. Badane struktury, dla których prowadzone były obliczenia generowane były standardowo – z użyciem periodycznych warunków brzegowych.

Treść siedmiu publikacji stanowiących trzon całej recenzowanej rozprawy i przedrukowanych w dalszej części, przedstawiona jest w rozdziale 4, a podsumowanie uzyskanych wyników – w rozbiciu na wnioski wynikające z poszczególnych artykułów, przedstawione są w rozdziale 5.

I tak:

W artykule autorstwa Barbary Pieczyrak, Macieja J. Szarego, Leszka Jurczyszyna oraz Mariana W. Radnego, “Spin polarization of two-dimensional electronic gas decoupled from

structural asymmetry environment”, *Physical Review B* 93, 195318 (2016), w którym udział Doktoranta polegał na wykonaniu rachunków oraz na napisaniu skryptów potrzebnych do sporządzenia rysunków w oparciu o samodzielnie przygotowane pliki wsadowe, jak również na udziale w dyskusji wyników i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje, zbadane zostało rozszczepienie spinowe powierzchniowych pasm metalicznych struktury Pb/Si(111)-1x1 dla trzech konfiguracji (miejsce adsorpcyjnych Pb na powierzchni Si(111)-1x1). Obliczenia wykazały, iż można przewidzieć, że w zależności od konfiguracji powierzchniowej, gigantyczne rozszczepienie spinowe (GSS) metalicznych pasm może osiągnąć wartości rzędu setek meV, bądź ulec niemal całkowitemu wygaszeniu. Odpowiedzialność za ten efekt ponosi specyficzny dla konkretnych konfiguracji charakter oddziaływań między adsorbatem i substratem łamiących symetrię dwuwymiarowego gazu elektronowego w warstwie Pb. W artykule autorstwa Macieja J. Szarego, Barbary Pieczyrak, Leszka Jurczyszyna oraz Mariana W. Radnego “Suppressed and enhanced spin polarization in the 1ML-Pb/Ge(111)-1x1 system”, *Applied Surface Science* 466 224–229 (2019), w którym udział doktoranta polegał na wykonaniu rachunków, napisaniu skryptów potrzebnych do sporządzenia rysunków oraz tabel, ale również na znaczącym wkładzie w interpretację uzyskanych wyników, napisaniu pierwszej wersji manuskryptu oraz udziale w jego kolejnych rewizjach, rozszczepienia spinowe uzyskane w ramach poprzedniej pracy analizowano w oparciu o model, który wiąże ten efekt jawnie z atomowym sprzężeniem spin-orbita i zbadano wpływ orbitalnego momentu pędu na GSS powierzchniowych pasm metalicznych struktury Pb/Ge(111)-1x1. Przeprowadzone obliczenia pozwalają przewidywać, że za zaobserwowany efekt odpowiada bezpośrednio orbitalny moment pędu L elektronów prowadząc do rozszczepienia spinowego w pasmach z niezerową wartością L poprzez sprzężenie spin-orbita.

W następnym artykule, który jest jednoautorską publikacją doktoranta: Maciej J. Szary, “Role of coupling between surface orbitals in SOC enhanced spin splitting”, *Surface Science* 684 12–17 (2019) obliczenia prowadzono w innym niż poprzednio kierunku w przestrzeni k ($M - \Gamma - M'$) skupiając się na relacji pomiędzy wartością GSS a kompozycją orbitali składających się na rozszczepione pasma. Gigantyczne rozszczepienie spinowe pojawiało się dla wszystkich konfiguracji powierzchniowych Pb/Ge(111)-1x1, przy czym miejsce adsorpcyjne Pb decydowało o jego wartości. Biorąc pod uwagę, iż wartość GSS związana jest ściśle z wartością orbitalnego momentu pędu elektronów zajmujących rozszczepione stany, wyciągnięto wniosek, iż obserwowany efekt wynikał przy decydującym udziale sprzężenia spin-orbita z wkładu konkretnych orbitali atomowych w tworzone w strukturze krystalicznej

poziomy energetyczne. Wkład ten zależy z kolei głównie od typu wiązań chemicznych na powierzchni układu.

Kolejna publikacja Doktoranta z cyklu stanowiącego trzon jego rozprawy doktorskiej jest również jednoautorska: Maciej J. Szary, "Giant Rashba spin splitting induced by heavy element adsorption at germanene", *FlatChem* 18 100141 (2019). Tym razem obliczenia dotyczyły adsorpcji warstw ołowiu na germanenie, przy czym autor korzystał z doświadczeń nabytych w ramach poprzednich badań tego zjawiska na powierzchni Ge(111). Zbadane zostały dwie fazy odpowiadające rekonstrukcji $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ powierzchni Ge(111) o różnych pokryciach atomami Pb oraz faza odpowiadająca rekonstrukcji 1×1 o pokryciu 1 ML. Dla wszystkich tych faz przeprowadzono termodynamiczną analizę stabilności. W tym celu częścią obliczeń objęto również gęstości stanów fononowych. Najstabilniejsza (również dynamicznie) okazała się faza 1×1 Pb/germanen, co wynika z determinowanych strukturalnie dwóch wiązań Pb–Ge przypadających na atom ołowiu. Dla heterostruktury 1×1 Pb/germanen obliczono również (dwoma metodami) struktury pasmowe z oraz bez oddziaływań spin-orbita. Otrzymane wyniki pokazały, że układ Pb/germanen jest metalem z GSS pasm metalicznych.

Piątą z serii publikacji stanowiących rozprawę doktorską p. mgr. inż. Macieja J. Szarego jest praca Maciej J. Szary, Marek T. Michalewicz, Marian W. Radny "Giant spin splitting induced by a symmetry-breaking van der Waals interaction", *Applied Surface Science* 494 619–626 (2019), gdzie Doktorant, jak pisze, był współpomysłodawcą badań, współinterpretatorem uzyskanych wyników, wykonawcą wszystkich obliczeń i opracowań wszystkich danych przedstawionych w artykułach. Miał też wiodący udział w dyskusjach z recenzentami i przygotowaniu ostatecznej wersji artykułu. W omawianej pracy badano potencjał słabych sił dyspersyjnych do indukowania GSS poprzez złamanie symetrii inwersyjnej na granicy dwóch materiałów. Badanym układem była monowarstwa MoTe_2 , z monowarstwą atomów Pb zaadsorbowanych na jednej z jej powierzchni. Układ charakteryzuje się brakiem silnych wiązań chemicznych pomiędzy warstwą Pb i substratem. W nawiązaniu do poprzednich badań, analizowano stabilność konfiguracji miejsc adsorpcyjnych Pb. Uzyskane następnie struktury pasmowe badanej heterostruktury okazały się jakościowo identyczne dla wszystkich zbadanych miejsc adsorpcyjnych Pb, czego można się było spodziewać wobec braku silnych, lokalnych wiązań chemicznych między warstwami. Jedyne nowe pasma w heterostrukturach Pb/ MoTe_2 (w stosunku do struktur izolowanych) były generowane poprzez siły dyspersyjne łamiące symetrię orbitali Pb. Pokazano, iż

uwzględnienie oddziaływań spin-orbita znosi degenerację ze względu na spin dla stanów pochodzących zarówno od warstwy Pb jak i MoTe_2 i prowadzi do GSS rzędu setek meV, co dobrze koresponduje z danymi literaturowymi.

Następna, szósta z kolei publikacja tych samych, co poprzednia autorów: Maciej J. Szary, Marek T. Michalewicz, Marian W. Radny “Bonding and electronics of the MoTe_2/Ge interface under strain”, *Physical Review B* 95, 205421 (2017) powstała przy takim samym, jak poprzednia udziale p. mgr. inż. Macieja J. Szarego. Miała ona na celu zbadanie wpływu naprężenia monowarstwy MoTe_2 na adsorpcję na jej powierzchni warstw atomów Ge. Jak pisze Autor, praca łączy wiedzę uzyskaną podczas przygotowywania poprzednich publikacji. Jest to nieco dziwne biorąc pod uwagę fakt, że została opublikowana dwa lata wcześniej (będę wdzięczny za wyjaśnienie tej okoliczności podczas publicznej obrony).

Obliczenia wykonywane były dla wygenerowanej monowarstwy MoTe_2 naprężonej w taki sposób, by jej stała sieci była dopasowana do stałej sieci odpowiadającej zrelaksowanej powierzchni $\text{Ge}(111)-1\times 1$. Takie naprężenie generowało przejście monowarstwy MoTe_2 w stan metaliczny. Wyniki obliczeń dotyczące osadzania różnych rodzajów atomów, w tym atomów Ge, pokazały, że w każdym przypadku naprężenie warstwy MoTe_2 skutkuje średnio dwukrotnym wzrostem energii wiązania. Źródło tego efektu wyjaśniono przy pomocy specyficznych technik analizy rozkładu ładunku, które wskazały, że w warunkach naprężenia warstwy MoTe_2 – i tylko wtedy, następuje duże przeniesienie ładunku między sąsiadującymi atomami Ge i Te. Kolejne etapy badań dotyczyły skutków osadzania kolejnych warstw atomów Ge na powierzchni monowarstwy MoTe_2 . Stwierdzono, że zwiększanie liczby warstw Ge nie prowadzi do zmiany stabilnej konfiguracji tych atomów (charakteryzującej się najniższą energią), lecz wpływa jedynie na stopień tej stabilności.

Na koniec, w omawianej publikacji obliczone zostały elektronowe struktury pasmowe heterostruktur $\text{MoTe}_2/\text{Ge}(111)-1\times 1$ dla konfiguracji o najniższej oraz najwyższej energii. Jedynie w przypadku adsorpcji atomów Ge w stabilnej konfiguracji, w strukturze pasmowej heterostruktury pojawiły się pasma nieobecne w izolowanych warstwach MoTe_2 oraz $\text{Ge}(111)$. Wykazano, że pochodzenie tych pasm wiąże się z powstaniem nowych wiązań chemicznych współtworzonych przez elektrony orbitali Te oraz Ge kosztem części wiązań Te–Mo w warstwie MoTe_2 .

Cykl siedmiu publikacji stanowiący trzon rozprawy doktorskiej p. mgr.inż. Macieja J. Szarego zamyka jednoautorska praca Maciej J. Szary “Bonding and electronics of the silicene/ MoTe_2 interface under strain”, *Applied Surface Science* 491 469–477 (2019).

Badania przeprowadzone w poprzedniej publikacji zostały tu w zasadzie powtórzone dla heterostruktury zbudowanej z naprężonej warstwy MoTe_2 pokrytej siliceniem. Zastosowane naprężenie zapewniało zgodność stałych sieci obu komponentów. Podobnie jak w poprzednich artykułach, badano stabilność różnych konfiguracji określonych tutaj przez geometrię miejsc adsorpcyjnych oraz orientację silicenu względem podłoża MoTe_2 . Analiza struktur pasmowych oraz populacji ładunku w poszczególnych konfiguracjach wykazała, iż stabilizacja konfiguracji związana jest z powstawaniem wiązań Si-Te przy udziale specyficznych orbitali atomowych Si i Te. Przewidziano również, że jednym ze skutków adsorpcji silicenu może być redukcja GSS w układzie MoTe_2 .

Na zakończenie rozdziału 5 rozprawy p. mgr inż. Maciej J. Szary ostatecznie podsumował uzyskane wyniki badań wskazując na ich dwie zasadnicze grupy: (i) opisanie mechanizmu odpowiedzialnego za rozszczepienie spinowe metalicznych pasm elektronowych w układach funkcjonalizowanych ołowiem (ukazanie roli niezerowego orbitalnego momentu pędu i oddziaływania spin-orbita oraz wykazanie, iż o pojawieniu się GSS decydować mogą zarówno silne wiązania chemiczne, jak i słabe siły Van der Waalsa); (ii) zbadanie wpływu generowanej przez naprężenie modyfikacji chemicznej powierzchni na właściwości elektronowe MoTe_2 (ukazanie skutków naprężenie rozciągającego, które może prowadzić do znacznych modyfikacji elektronowej struktury pasmowej, a tym samym do zasadniczych zmian właściwości elektrycznych).

Autor zasygnalizował na koniec potencjalne znaczenie technologiczne uzyskanych wyników. Rozdział 8 rozprawy zawierający przedruki omówionych wyżej siedmiu publikacji poprzedzony jest jeszcze dwoma rozdziałami, z których szósty zawiera omówienie dorobku naukowego Doktoranta, zaś siódmy opis jego działalności akademickiej.

Dorobek naukowy p. mgr.inż Macieja J. Szarego obejmował w momencie złożenia rozprawy doktorskiej 18 publikacji w bardzo dobrych czasopismach o wysokim „impact factor”, jak również wysokiej punktacji na listach krajowych oraz 8 komunikatów konferencyjnych, w tym 6 prezentowanych osobiście. Doktorant ma ponadto na swoim koncie 2 praktyki i staże zagraniczne, w tym 6-miesięczny staż w centrum komputerowym A*CRC, A*STAR w Singapurze. Jest też autorem ponad dwudziestu recenzji artykułów nadsyłanych do wiodących czasopism naukowych o zasięgu międzynarodowym.

Pod nazwą „działalność akademicka” p. mgr.inż. Maciej J. Szary zawarł swoją bardzo różnorodną działalność dydaktyczną, która oprócz ćwiczeń laboratoryjnych obejmowała wykład specjalistyczny „Modelowanie Komputerowe Materiałów w Skali Atomowej” dla

studiów inżynierskich na kierunku Fizyka Techniczna Politechniki Poznańskiej. Ponadto, Doktorant był i jest opiekunem pięciu prac inżynierskich oraz dwóch magisterskich. Po rozdziale 8 rozprawy zawierającym przedruki omówionych już 7 publikacji przedstawiony jest komplet oświadczeń ich współautorów określających ich wkład w powstanie artykułów. Stwierdzam, że oświadczenia te potwierdzają określony przez Doktoranta jego własny wiodący wkład w powstanie tych prac. Jak już wspomniałem, definitywne zakończenie rozprawy stanowi Bibliografia, której rola w stosunku do całej rozprawy w jej obecnej formie nie wydaje się całkiem jasna. Muszę przyznać, iż nie podjąłem się sprawdzenia czy zawiera ona pełny zakres literatury, do której Autor odwołuje się w przedrukowanych publikacjach. Do pozycji wyszczególnionych w Bibliografii powołuje się On natomiast w tekście rozprawy. Bibliografia zawiera też tylko niektóre z siedmiu prac stanowiących trzon rozprawy.

Przystępując do oceny rozprawy doktorskiej p. mgr inż. Macieja J. Szarego „Struktura elektronowa i spinowa wybranych układów dwuwymiarowych – badanie DFT” pragnę przede wszystkim stwierdzić, że Doktorant zrealizował jej sześć szczegółowych celów sformułowanych w rozdziale 2 rozprawy i wymienionych na początku niniejszej recenzji. Praca ma charakter czysto teoretyczny zawierając wyniki obliczeń wykonanych metodą DFT. Podejmowanie poszczególnych obliczeń jest jednak zawsze motywowane konkretnymi potrzebami wynikającymi często z wyników badań doświadczalnych.

Fakt, iż wszystkie stanowiące treść pracy rezultaty zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, gdzie cykl publikacyjny obejmuje kilka szczegółowych recenzji, nadaje zaprezentowanym przez Doktoranta wynikom wysoki stopień wiarygodności oraz dowodzi aktualności i ważności podjętej przez Doktoranta tematyki badań. W niniejszej recenzji pragnę więc zwrócić uwagę przede wszystkim na spójność koncepcji całego projektu doktorskiego. Podjęte badania miały wyjść naprzeciw dość ogólnie sformułowanym problemom, na które napotyka współczesna technologia półprzewodnikowa. Nie było więc możliwości odniesienia do wszystkich wynikających z nich zagadnień i Autor musiał dokonać wyboru szczegółowych tematów badań. To z kolei utrudniło, a nawet uniemożliwiło sformułowanie celów pracy w sposób zwarty. Stąd te sześć punktów, których liczby nie dało się zredukować. Tym większą zasługą autora jest fakt, że czytając rozprawę widzi się jednak konkretny ciąg myślowy i stanowi ona spójny utwór.

Z punktu widzenia edycji rozprawa doktorska p. mgr.inż. Macieja J. Szarego nie budzi zastrzeżeń, pomimo że należy do raczej nielicznej grupy rozpraw, które będąc przygotowanymi w oparciu o ustawę o stopniach i tytule naukowym z roku 2003, bazują na

cyklu publikacji. Z czystego obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na zauważone przeze mnie dwie drobne usterki: pierwsza dotyczy polskiej nazwy dwuwymiarowej struktury germanu. Nie mogąc nigdzie znaleźć używanego przez Autora słowa „germacen” przeprowadziłem w środowisku dość szerokie konsultacje, z których wyniknęło, iż powszechnie używany jest termin „germanen” – wzięty bezpośrednio z literatury anglojęzycznej. Byłoby dla mnie interesujące poznać – np. podczas publicznej obrony, opinię Doktoranta na ten temat. Drugi przypadek – będący już na pewno pomyłką, dotyczy nazwiska „Löwdin” (autora metody analizy populacji ładunku), które, jak się wydaje, zostało błędnie wydrukowane (jako Lödwin) w pracy P6, co następnie zostało przeniesione do odpowiednich fragmentów rozprawy.

Konkludując zatem, wyrażam przekonanie, iż rozprawa doktorska p. mgr inż. Macieja J. Szarego „Struktura elektronowa i spinowa wybranych układów dwuwymiarowych – badanie DFT”, stanowi przykład rzetelnej i systematycznej pracy naukowej i w świetle Art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, spełnia wszystkie ustawowe warunki kwalifikujące ją jako rozprawę doktorską. Wnioskuje zatem o dopuszczenie p. mgr inż. Macieja J. Szarego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 5 grudnia 2022.

