

Prof. dr hab. inż. Janusz Tobała
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Email: tobola@ftj.agh.edu.pl
Tel: 12 617 44 55

Recenzja pracy doktorskiej Damiana Wiśniosa
pod tytułem: Modelowanie adsorpcji w układach metal-tlenek

*Praca zrealizowana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie
pod kierunkiem prof. dr hab. J. Koreckiego (WFIS AGH) oraz prof. dr hab. A. Kiejny (IFD UW)*

Rozprawa doktorska Damiana Wiśniosa dotyczy badań teoretycznych procesu formowania tlenków (adsorpcja pojedynczych atomów O, Mg lub cząsteczek MgO, FeO) na powierzchni kryształu żelaza poprzez szczegółową analizę własności strukturalnych, elektronowych i magnetycznych kilku warstw powierzchniowych jak też warstw granicznych (tzw. interfejsów) przy zastosowaniu metod obliczeniowych elektrodynamiki kwantowej układów ciał stałych, znanych powszechnie jako obliczenia z pierwszych zasad.

Spektakularny rozwój technik eksperymentalnych umożliwiających syntezę intencjonalnie konstruowanych układów warstwowych (w szczególności z użyciem metod epitaksjalnych), jak też pojawienie się narzędzi doświadczalnych pozwalających precyzyjne badanie morfologii takich struktur (np. STM), ale przede wszystkim odmienne w stosunku do litych kryształów ich własności fizyko-chemiczne, spowodowały konieczność głębszego zrozumienia kwantowych mechanizmów odpowiedzialnych za różnice w tego typu zachowaniach. O ile obliczenia struktury elektronowej, stabilności i własności fizycznych struktur krystalicznych bazujących na koncepcji komórki elementarnej (tj. dobrze zdefiniowanej grupy przestrzennej wraz z obsadzeniami wybranych pozycji krystalograficznych przez atomy bazy) z użyciem periodycznych warunków brzegowych, stały się niemal standardem w badaniach materiałów litych, o tyle podobne obliczenia układów cienkowarstwowych, w szczególności kwantowy opis zachowań elektronów przy powierzchni, nie są już tak powszechne. Po pierwsze wymagają dodatkowych założeń w obliczeniach ze względu na niższą symetrię takich układów, a po drugie stwarzają poważne problemy ze zbieżnością samouzgodnionych algorytmów, jeśli dodatkowo zachodzi konieczność uwzględnienia nieporządku, dyslokacji czy rozstrzygnięcia preferencji lokalnych konfiguracji atomowych.

Celem pracy doktorskiej mgr. Damiana Wiśniosa było, co zresztą bardzo trafnie oddaje tytuł rozprawy, modelowanie z zastosowaniem metod DFT procesu adsorpcji atomów tlenu lub cząsteczek tlenków na powierzchni metalu poprzez obliczenia stanów elektronowych pojawiających się na granicach warstw metalu i tlenku, w aspekcie przede wszystkim własności magnetycznych. Motywacją do podjęcia tak ambitnych badań był, jak można przypuszczać, niezwykle bogaty materiał doświadczalny dotyczący zarówno warunków powstawania, technik otrzymywania takich warstw, ale przede wszystkim własności magnetycznych warstw na bazie żelaza uzyskanych w grupie prof. J. Koreckiego, przy zastosowaniu wielu technik badawczych.

Praca doktorska, napisana w języku polskim liczy 111 stron, zawiera krótki wstęp, 8 właściwych rozdziałów rozprawy, krótkie podsumowanie oraz bibliografię. Pierwszy rozdział obszernie prezentuje zagadnienia związane z powstawaniem cienkich warstw Fe na podłożu MgO i odwrotnie MgO na podłożu Fe, jak też możliwe modele takich dwuwarstwowych układów żelaza i tlenku magnezu. Na podkreślenie zasługuje przeanalizowanie niezwykle bogatego materiału doświadczalnego i teoretycznego z uwzględnieniem najwcześniejszych prac eksperymentalnych z lat 70-tych, jak też przegląd pierwszych wyników obliczeń struktury elektronowej i własności magnetycznych powierzchni Fe z początku lat 80-tych. Rozdział ten może być cennym źródłem

informacji o tajnikach otrzymywania i charakteryzowania układów Fe/MgO(001) i MgO/Fe(001) z uwzględnieniem aspektów termodynamicznych, elektronowych i magnetycznych. Pouczające dla czytelnika jest dowiedzieć się m.in. o skali zmian odległości atomowych przy zbliżaniu się do powierzchni (wzrost o kilkanaście procentów w stosunku do Fe bcc), bądź też o pozycjach preferowanych przez atomy O na powierzchni Fe(001) wraz z konsekwencjami takich konfiguracji atomowych dla własności magnetycznych.

Rozdział 2 poświęcony jest krótkiemu wprowadzeniu do metodologii obliczeń struktury elektronowej w oparciu o teorię funkcjonału gęstości DFT i przybliżenie jednoelektronowe w ujęciu nierelatywistycznym, w którym poprawki wielociałowe uwzględniane są w ramach najprostszego przybliżenia tzw. oddziaływań wymiennie-korelacyjnych, jakim jest LDA, a rozszerzenie o poprawki gradientowe gęstości elektronowej pozwalają na stosowanie bardziej wyrafinowanych potencjałów, jak np. PBE. Na tym etapie można już zapytać, a co z poprawkami relatywistycznymi. Recenzent nie znalazł informacji czy np. sprzężenie spinowo-orbitalne było w jakichkolwiek sposób uwzględniane w obliczeniach (jeśli tak, jaki ma wpływ, jeśli nie jakie jest uzasadnienie takiego podejścia?) W swoich obliczeniach Doktorant zastosował metodę pseudopotencjałów (pakiet VASP), która z uwagi na szybką zbieżność dzięki analitycznym wyrażeniom na wybrane potencjały krystaliczne, daje możliwość relaksowania bardzo dużych struktur (tzw. superkomórek), co jest niezbędne w badaniach wpływu np. defektów czy też modelowania powierzchni poprzez pomysł przykrycia warstw atomowych na tyle dużą liczbą warstw tzw. pustych sfer. Jest to warunek niezbędny do uzyskania „nieoddziałujących” warstw atomowych, przy jednoczesnej możliwości zastosowania dobrze ugruntowanych technik obliczeniowych, bazujących na periodycznych warunkach brzegowych, zaimplementowanych do obliczeń struktury elektronowej 3-wymiarowych kryształów nieskończonych.

Rozdział 3 podaje szczegóły techniczne i numeryczne przeprowadzonych obliczeń, zwracając uwagę przede wszystkim na wpływ odcięcia funkcji bazowych w postaci fal płaskich w zakresie wyższych energii, na zbieżność obliczeń kluczowych wielkości fizycznych takich jak równowagowa stała sieci czy też energia całkowita. Dyskutowany jest też wpływ na stabilność wyników gęstości siatki punktów k w przestrzeni odwrotnej, wykorzystywanej w obliczeniach gęstości stanów. Przy okazji analizy szczegółów obliczeniowych wydaje się, że niezwykle interesujące byłoby pokazanie przy okazji obliczeń powierzchni Fe (warto dodać, że Doktorant numerycznie pokazał, że warstwa „próżni” o grubości 17 Å jest wystarczająca, aby modelować powierzchnię oraz na niej symulować adsorpcję atomów i cząsteczek), jak zmieniają się gęstości stanów elektronowych oraz gęstości ładunkowe (spinowe) dla kolejnych warstw pustych sfer powyżej badanej powierzchni.

Kolejne cztery rozdziały są omówieniem oryginalnych wyników obliczeń Autora uzyskanych kolejno dla kryształu Fe oraz czystej powierzchni Fe(001) [rozd. 4], adsorpcji na idealnej powierzchni Fe(001) odpowiednio cząsteczek MgO [rozd. 5], atomów O oraz Mg [rozd. 6]. Rozdz. 7 prezentuje wyniki obliczeń w postaci modelu wzrostu FeO na wspomnianej już powierzchni Fe(001). Przed właściwą oceną najważniejszych wyników rozprawy chciałbym zwrócić uwagę na systematyczną i skrupulatną strategię obliczeniową, która w sposób przekonywający, ale też krytyczny, pozwoliła - mimo przecież wielu zastosowanych przybliżeń i idealizacji - na uzyskanie realistycznego opisu zachowań strukturalnych, elektronowych i magnetycznych badanych struktur. Wydaje się, że ogromne doświadczenie oraz praktyka numeryczna prof. A. Kiejny (kopromotora rozprawy) w obliczeniach własności fizycznych powierzchni okazały się w tym względzie niezwykle cenne. W tej części rozprawy należy wysoko ocenić, samą koncepcję ale też konsekwencję w przeprowadzaniu kolejnych obliczeń dla układów warstwowych z uwzględnieniem eksperymentalnie najbardziej prawdopodobnych geometrii. Na podkreślenie zasługuje też opatrzenie każdego rozdziału indywidualnym podsumowaniem, co znakomicie ułatwia poruszanie się po wynikach uzyskanych dla tak wielu różnorodnych konfiguracji warstw.

W rozdziale 4 Doktorant przetestował układ referencyjny jakim jest kryształ Fe bcc, uzyskując bardzo dobrą zgodność z wartościami doświadczalnymi (oraz innymi wynikami teoretycznymi) dotyczącą momentu magnetycznego Fe oraz modułu sprężystości. Obliczenia z kolei lekko zawyżają wartość stałej sieci oraz energii kohezji, co jest znanym efektem zastosowanych potencjałów wymiennie-korelacyjnych. W obliczeniach powierzchni Fe(001), dobrze wypada również porównanie z eksperymentem LEED zrelaksowanych położenia kolejnych warstw Fe przypowierzchniowych. D. Wiśnios uzyskał również bardzo dobrą zgodność z innymi wynikami teoretycznymi, choć może zastanawiać dlaczego względne przesunięcie warstwy 4 i 5 ma znak dodatni, podczas gdy w cytowanych pracach teoretycznych systematycznie jest ono ujemne. Efekt nie jest duży niemniej można zadać pytanie o sensowną granicę wiarygodności policzonych przesunięć oraz jej czułość na dobór warunków obliczeniowych (np. wpływ potencjałów wymiennie-korelacyjnych lub zastosowanej techniki obliczeń struktury elektronowej PP, FLAPW, PAW korzystających z różnych baz funkcyjnych).

Wyniki przedstawione w rozdziałach 5 i 6 należą do najciekawszych rezultatów obliczeń D. Wiśnios. Autor rozważał przypadki coraz pełniejszego pokrywania powierzchni Fe, cząsteczkami MgO w ramach tzw. geometrii prostopadłej i równoległej (dla różnych pozycji krystalograficznych), spośród których ta druga możliwość (intuicyjnie stabilniejsza) rzeczywiście okazała się energetycznie najkorzystniejsza. Najlepiej do powierzchni Fe(001) wpasowuje się cząsteczka MgO, przy czym duży atom Mg znajduje się w pozycji międzywęzłowej atomów Fe, a atom O na osi łączącej dwa atomy Fe i ta konfiguracja jest energetycznie korzystniejsza przy coraz większym pokrywaniu powierzchni MgO. Jest to bardzo interesujący wynik, gdyż eksperymentalnie obserwuje się wyspowy charakter pokrywania powierzchni Fe(001) podczas napyłania cząsteczkami MgO, a silny wzrost energii adsorpcji tej właśnie konfiguracji atomowej ma związek z tworzeniem się coraz silniejszych wiązań między Mg, O i Fe. Ponadto odległość Mg-O również ulega ewolucji, osiągając na powierzchni Fe(001) wartość ok. 5% mniejszą niż uzyskana w litym kryształ MgO. Drugim nietrywialnym wynikiem jest zaobserwowanie formowania się nieutlenionego interfejsu MgO/Fe(001), gdyż atomy tlenu znajdują się znacznie dalej od powierzchni żelaza niż atomy magnezu, co znajduje potwierdzenie doświadczalne. Zastanawia jednak minimum odległości Mg-O obserwowane przy 5/9ML (rys. 5.4). Być może ma to jakieś uzasadnienie fizyczne, ale odwoływanie się w pracy do niższej symetrii w obliczeniach (jeśli dobrze rozumiem), nie wydaje się być wystarczającym argumentem i może wskazywać na artefakt. Interesujące jest porównanie struktury elektronowej i momentów magnetycznych kolejnych warstw żelaza dla analizowanej struktury pokrytej MgO obserwuje się pewne osłabienie wartości momentów w stosunku do czystej powierzchni, co ma związek ze zmniejszeniem się polaryzacji stanów d-Fe dla elektronów ze spinem „w dół” i przesuwaniem piku stanów niezapełnionych w stronę poziomu Fermiego. W tym miejscu mam krytyczną uwagę odnoszącą się do prezentacji funkcji DOS (dotyczy to niestety całej rozprawy), która ma dwa poważne mankamenty. Jeden jest natury technicznej i związany jest z przedstawieniem wkładów od atomów budujących strukturę wyłącznie linią ciągłą (zdecydowanie pogarsza to zdolność łatwego rozróżnienia krzywych, szczególnie przy ich dużej liczbie). Przy obecnych możliwościach edycyjnych, nie powinno być problemem użyciem kropek, kresek, etc. Poza tym zastanawia, dlaczego Doktorant nie podaje całkowitej gęstości stanów. Czy w przypadku powierzchni jest problem ze zdefiniowaniem tej wielkości? Drugi mankament związany z prezentacją DOS-ów (dotyczy to również wszystkich rysunków) jest poważniejszy, gdyż wprowadza absolutnie błędne wrażenie, że gęstości stanów dla elektronów ze spinem „w dół” są z definicji ujemne. Jak wiadomo jest to nieprawdą, gdyż kryterium poprawnego liczenia DOS z urojonej części funkcji Greena $G(r, r'; E)$ – jest to warunek Herglotza $\text{Im } G(r, r'; E) < 0$ - co wprost oznacza DOS dodatni lub równy zeru [$\text{DOS} \sim -\text{Im}G(r, r'; E)$]. Rozumiem, że błąd ten jest natury edytorskiej (*nota bene* spotykany w wielu publikacjach nawet prestiżowych czasopism), który stosunkowo łatwo eliminuje się poprzez zwierciadlane odbicie względem osi energii zależności DOS dla „spin-up” i „spin-down” - większość programów graficznych ma takie możliwości. Ponadto trochę razi mnie zdanie w podsumowaniu tego rozdziału

5, iż uzyskane wyniki teoretyczne stanowią potwierdzenie prac doświadczalnych. Raczej na odwrót, najkorzystniejszy energetycznie model powierzchni MgO/Fe(001) wraz z policzonymi własnościami fizycznymi znajdują potwierdzenie we wcześniejszych pracach eksperymentalnych. Choć wiele wyników obliczeń DFT jest znakomitym wsparciem analizy wyników eksperymentalnych, niemniej daleki byłbym od stwierdzenia, że mogą one rozstrzygać poprawność wyników eksperymentalnych, raczej pomagają rozstrzygnąć interpretacje wielu doświadczeń.

Najtrudniejsze obliczenia, jak przypuszczam, dotyczyły adsorpcji pojedynczych atomów Mg oraz O na powierzchni Fe(001), wpływ tego procesu na stabilność określonych ułożeń atomów oraz konsekwencji takich konfiguracji na własności magnetyczne przypowierzchniowych warstw żelaza. Nanoszenie atomów O na powierzchnię żelaza, prowadzi faktycznie do symulacji procesu utleniania poprzez powstawanie warstwy FeO, z czym wiąże się pewien wzrost wartości momentów Fe przy powierzchni. Interesującym wynikiem jest pokazanie, że dodatkowe nanoszenie na taki układ atomów Mg powoduje (podobnie jak to zaobserwowano przy pokrywaniu Fe(001) molekułami MgO) powstanie silnych wiązań MgO oraz „przeciąganie” atomów O z warstwy granicznej FeO i powstanie tzw. ostrego interfejsu MgO/Fe(001). Ten wynik znajduje potwierdzenie doświadczalne w pracach dotyczących utleniania powierzchni Fe(001) pokrytej warstwą Mg.

Uwieńczeniem badań teoretycznych D. Wiśniosa jest symulacja wzrostu FeO na powierzchni Fe(001). Autor w swoich obliczeniach dochodzi do wielu nieoczywistych stwierdzeń. Na przykład, że energia adsorpcji warstwy Fe na Fe(001) pokrytej dodatkowo 2 lub 3 warstwami FeO jest większa (korzystniejsza energetycznie) niż w przypadku pokrycia 1 warstwą FeO (i ta różnica energii jest ponad 20%), co można również interpretować poprzez tworzenie się silniejszych wiązań Fe-Fe w stosunku do Fe-O. Ponadto dokładanie kolejnych warstw FeO na Fe(001) powoduje widoczny wzrost momentu magnetycznego Fe dla atomów przy powierzchni. Z uwagi na obecność FeO również nasuwa się pytanie o wpływ efektów relatywistycznych (w szczególności oddziaływania spinowo-orbitalnego) na obliczone wartości momentu magnetycznego Fe. Czy zawsze momenty magnetyczne na atomach O są spolaryzowane zgodnie z momentami na Fe (na co wskazują te same znaki wartości w Tabeli 7.3). Uzyskany przez D. Wiśniosa model wzrostu FeO na powierzchni Fe(001) znajduje częściowe potwierdzenie w obserwacjach doświadczalnych sugerujących raczej formowanie się warstw FeO/Fe₂O₃. Ponadto teoretycznie stwierdzona tendencja „silniejszych” własności magnetycznych tego typu układów pozostaje również w zgodności z wynikami eksperymentalnymi.

W podsumowaniu przeglądu wyników teoretycznych Damiana Wiśniosa uzyskanych w rozprawie doktorskiej na dodatkową uwagę zasługuje analiza Badera stabilności ładunkowych, wykonana dla wszystkich wymienionych symulacji procesów adsorpcji atomów i molekuł na powierzchni Fe(001). Umożliwiła ona wnikliwą analizę przepływu ładunków pomiędzy atomami i warstwami. Czy udało się wykonać podobna analiza dla gęstości spinowych i czy takie porównanie gęstości ładunkowych i spinowych wnosi coś nowego z punktu widzenia stabilności badanych układów oraz zrozumienia ich własności magnetycznych?

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska zawiera wiele oryginalnych i ciekawych wyników teoretycznych, które umożliwiają głębsze zrozumienie procesów formowania się warstw metal-tlenek, w szczególności w odniesieniu do cienkich warstw MgO/Fe(001) czy FeO/Fe(001), oraz wpływu badanych struktur powierzchniowych na obserwowane własności magnetyczne. W mojej opinii przedstawiona praca doktorska spełnia wymagania ustawowe i zwyczajowe stawiane tego typu rozprawom i wnioskuję o dopuszczenie Pana Damiana Wiśniosa do dalszych etapów postępowania kwalifikacyjnego i publicznej obrony.

Kraków, 6 września 2017