prof. dr hab. Ilona Zasada
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź

Łódź, dn. 29 sierpnia 2017

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Damiana Wiśniosa
pt. „*Modelowanie adsorpcji w układach metal-tlenek*"

W przedstawionej rozprawie doktorskiej mgr Damian Wiśnios zajmuje się teoretyczna analizą procesów formowania się tlenków magnezu na powierzchni (001) żelaza. Modelowanie różnych scenariuszy adsorpcji, możliwych w eksperymencie, przeprowadzono metodami teorii funkcjonału gęstości (DFT) używając pakietu obliczeniowego VASP. Tematyka rozprawy dotyczy aktualnych zagadnień, ważnych zarówno ze względu na ich znaczenie poznawczy jak i ze względu na możliwość ich wykorzystania w przyszłości do uzyskiwania nowych materiałów o pożądanych właściwościach fizycznych.

Praca doktorska, wykonana pod kierunkiem Panów Profesorów Józefa Koreckiego i Adama Kiejny, składa się z ośmiu rozdziałów oraz wstępu, bibliografii i spisu używanych w pracy akronimów, stanowiąc typowy dla rozpraw doktorskich układ pracy liczącej 111 stron. Zestawienie bibliograficzne zawiera 114 pozycji w tym artykuły z kilku ostatnich lat, co świadczy o dobrym rozeznaniu stanu badań w podjętej tematyce. Przed spisem treści Autor zamieścił Streszczenie po polsku i po angielsku.

We wstępie doktorant przedstawia motywy i uzasadnia celowość merytoryczną podjęcia badań teoretycznych układów metal-tlenek, stawiając sobie ambitny cel wskazania eksperymentatorom kierunków postępowania w tworzeniu układów o interesujących własnościach elektrycznych i magnetycznych. Przy czym Autor doskonale zdaje sobie sprawę z trudności bezpośredniego przełożenia wyników symulacji na rzeczywiste procesy.

Trzy pierwsze rozdziały zawierają bardzo klarowne opracowanie merytorycznych podstaw przeprowadzonych badań. Na podstawie obszernie cytowanej literatury doktorant przedstawia stan wiedzy na temat struktur żelazo-tlenek magnezu oraz prezentuje metodę badawczą DFT.

W rozdziale 1 znajdujemy szczegółowy opis układów złożonych z warstw żelaza i tlenku magnezu wynikający z przeprowadzonych dotychczas badań, zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych. Ważnym wnioskiem wypływającym z tego opisu jest stwierdzenie iż stan

interfejsu znacząco wpływa na własności układów metal-tlenek. I tutaj pojawia się pomysł Autora dokładnego przeanalizowania pierwszych etapów formowania się warstwy granicznej pomiędzy MgO a Fe(001). Ponieważ jedną z możliwości utworzenia warstwy tlenku magnezu na powierzchni żelaza jest pierwotne utlenienie żelaza a następnie adsorpcja atomów magnezu, Autor przedstawia również informacje na temat powierzchni Fe(001) oraz O/Fe(001).

Rozdział 2 poświęcony jest zastosowanej metodologii. Doktorant omawia elementy teorii funkcjonału gęstości oraz metodę pseudopotencjałów a następnie prezentuje przybliżenia stosowane w praktycznych obliczeniach DFT: metodę superkomórek oraz metodę punktów specjalnych. Sposób wyboru parametrów obliczeń przedstawiony jest w rozdziale 3. Zaprezentowany opis świadczy o bardzo dobrej znajomości podstaw fizycznych metod teoretycznych i obliczeniowych.

Następne rozdziały zawierają wyniki obliczeń DFT z wykorzystaniem potencjału PAW oraz energii wymienno-korelacyjnej w przybliżeniu GGA w spinowo-spolaryzowanej wersji PBE, przeprowadzone przy użyciu komercyjnego pakietu programowego VASP. Wybór należy uznać za bardzo trafny ze względu na dużą stabilność rozwiązań i dokładność wyników. Potwierdzają to obliczenia (rozdział 4) dla kryształu żelaza oraz powierzchni (001) żelaza potraktowane jako test używanych metod. Uzyskanie wyników zgodnych z obliczeniami prezentowanymi wcześniej w literaturze pozwala mieć pewność, że wyniki prezentowane w dalszej części rozprawy są poprawne i mogą stanowić podstawę dalszych badań zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych.

Pan mgr Damian Wiśnios zaproponował dwa sposoby tworzenia warstw MgO na powierzchni Fe(001): i) adsorpcję cząsteczek MgO, ii) adsorpcję atomów tlenu i magnezu w sekwencji tlen, magnez oraz w sekwencji odwrotnej. Symulacja adsorpcji cząsteczek MgO przeprowadzona została dla obustronnie relaksowanego układu płytki żelaza (001) o grubości 9 warstw atomowych z komórką 3x3 i z zachowaniem symetrii (adsorpcja obustronna). Rozważono adsorpcję w dwóch konfiguracjach cząsteczki względem podłoża, równoległej i prostopadłej. W pierwszym etapie symulacji znaleziono najkorzystniejsze miejsca adsorpcji analizując energię adsorpcji a następnie badając stabilność najkorzystniejszych konfiguracji w funkcji pokrycia powierzchni cząsteczkami MgO. Do dalszych badań wybrano dwie konfiguracje: int-ot dla poziomego ułożenia MgO oraz O-int dla ułożenia pionowego dla których zoptymalizowano własności strukturalne. Pokazano, że dla konfiguracji prostopadłej z tlenem zwróconym do podłoża, atomy tlenu wnikają do pierwszej warstwy żelaza formując tlenek żelaza z pojedynczą warstwą Mg nad fazą FeO co wskazuje iż w warunkach ubogich w

tlen nie powstanie stabilna warstwa MgO. Dla konfiguracji z ostrą warstwą graniczną MgO/Fe(001) wykonana została analiza pracy wyjścia, zmian gęstości ładunku indukowanego przez adsorbat oraz ładunków Badera atomów powierzchniowych. Uzyskane wyniki stanowią potwierdzenie wyników doświadczalnych.

Symulacja adsorpcji atomów tlenu i magnezu przeprowadzona została dla jednostronnie adsorbowanego i relaksowanego układu modelującego powierzchnię z komórką 3x3 dla adsorpcji tlen/magnez oraz z komórka 2x2 dla adsorpcji magnez/tlen. Niestety nie znalazłam informacji uzasadniającej zmianę rozmiaru komórki. Nie jasne jest również czy płytka Fe(001) ciągle liczyła 9 warstw atomowych. Doktorant deklaruje, że pozycje atomów żelaza trzech dolnych warstw zostały zamrożone a w Tabeli 6.1 zamieszcza zmiany pozycji tylko w trzech górnych warstwach. Może zmiany w warstwach środkowych były zaniedbywalne? Zapewne Pan magister to wie. Wracając do meritum, wyniki symulacji typu tlen/magnez prowadzą do dość zaskakujących wniosków. Powstanie stabilnej fazy tlenku żelaza po zaadsorbowaniu tlenu nie blokuje utworzenia monowarstwy tlenku magnezu po zaadsorbowaniu magnezy na FeO/Fe(001). Silne wiązanie Mg-O prowadzi do „wyciągnięcia" tlenu spomiędzy atomów żelaza i przemieszczenia go nad atomy żelaza przy czym sam magnez umiejscawia się w pozycjach międzywęzłowych. Czy nie sugeruje to, że w przypadku adsorpcji cząsteczki MgO w pozycji pionowej powinna ona dążyć raczej do ułożenia poziomego niż do „utraty" tlenu? Czy rozważał Pan taką możliwość?

Jednym z wniosków płynących z wykonanych symulacji jest potwierdzenie dużej roli utleniania żelaza w powstawaniu warstwy MgO. W naturalnej konsekwencji Doktorant podjął się przedstawienia modelu wzrostu tlenku żelaza na powierzchni Fe(001). Koncepcja polega na naprzemiennej adsorpcji monowarstw tlenu oraz magnezu i śledzeniu powstających struktur. Wyniki obliczeń wskazują, że możliwe jest formowanie wielowarstwowego tlenku żelaza o strukturze bliskiej kryształowi FeO. Wyniki doświadczalne (cytowane) mówiące o mieszanej warstwie tlenkowej nie potwierdzają tego wniosku. Autor twierdzi, że otrzymane struktury są stabilne jednakże nie liczy energii dla układu z pracy doświadczalnej. Szkoda, bo stanowiłoby to znakomite uzupełnienie tej części rozprawy.

Dla wszystkie analizowanych struktur Doktorant określił własności elektronowe i magnetyczne co stanowi ważny przyczynek do przewodnika dla badań doświadczalnych.

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera bardzo wartościowe i oryginalne wyniki, które zostały już w części opublikowane a jej autor wykazał się rzetelną wiedza literaturową, którą wykorzystał zarówno do prawidłowego postawienia zadań badawczych jak i ich późniejszej interpretacji. Należy również podkreślić, że oceniana praca pokazuje mgr

Damiana Wiśniosa jako sumiennego badacza o solidnych umiejętnościach posługiwania się techniką obliczeniową DFT.

W dużą przyjemnością stwierdzam, że rozprawa napisana jest ładną polszczyzną z kilkoma tylko drobnymi błędami oraz, że charakteryzuje się starannym dopracowaniem edytorskim co przyczyniło się do znacznego ułatwienia zadania postawionego recenzentowi.

Moim zdaniem mgr Damian Wiśnios umiejętnie zrealizował postawione zadania i jest dobrze przygotowany do pracy badawczej w dziedzinie fizyki ciała stałego a przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane przez Ustawę o tytułach i stopniach naukowych. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony.