

dr hab. Mariusz Krawiec, prof. UMCS
Zakład Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

Lublin, 2 listopada 2017

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Rafała Topolnickiego pt. „Teoretyczny opis adsorpcji i koadsorpcji Sn i Pb na Ru(0001)”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. Rafała Topolnickiego została wykonana w Zakładzie Teorii Powierzchni Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego pod kierunkiem pana dr. hab. Roberta Kucharczyka, prof. UW r.

Rozprawa liczy 91 stron i podzielona została na siedem rozdziałów. W pracy umieszczono także streszczenie w języku polskim i angielskim oraz bibliografię zawierającą 84 pozycje, głównie prace opublikowane w czasopismach naukowych w ostatnich latach. Wśród literatury znajdują się cztery prace, których współautorem jest p. Topolnicki. Sposób doboru źródeł dowodzi należytej staranności właściwej dla prowadzenia badań naukowych. Wyniki badań zaprezentowane zostały na 29 rysunkach oraz w 10 tabelach. Struktura pracy jest przejrzysta z logicznym podziałem na rozdziały i podrozdziały, co znacznie ułatwia lekturę dysertacji.

Nie mam poważnych uwag do strony redakcyjnej i tylko z czysto recenzenckiego obowiązku odnotowuję, że autor nie ustrzegł się jednak pewnych uchybień językowych czy redakcyjnych. Dla przykładu wymienię tylko kilka z nich: na stronie 7 powtórzone słowo „się”, na stronie 17 „do” zamiast „po”, na tej samej stronie słowo „ilość” użyte zostało w stosunku do rzeczownika policzalnego „atom”, na str. 19 „an” zamiast „na”, na str. 26 „rośną” zamiast „rosną”, na str. 29 „różnicę energią” zamiast „różnicę pomiędzy energią”, na str. 46 „zdefiniowaną” zamiast „zdefiniowana”, na str. 61 i 80 „rozkładu” zamiast „rozkłady”, na str. 61 „powierzchniowa” zamiast „powierzchniową”, na str. 63 „przyjęte” zamiast „przyjęta”, na str. 64 „z zgodnie z” zamiast „zgodnie z”, czy w wielu miejscach niewłaściwie użyte słowo „panel” w odniesieniu do fragmentu rysunku. Zauważyłem także dwa błędy we wzorze (2.1): znak „+” przed członem czwartym odpowiedzialnym za oddziaływanie elektronów z jądrami atomowymi oraz brak symbolu masy jądra atomowego w członie drugim. Oczywiście, takie drobne uchybienia nie wpływają na wartość i ocenę rozprawy.

Problematyka pracy dotyczy bimetalicznych układów powierzchniowych uzyskanych w procesie adsorpcji i samoorganizacji atomów na powierzchni kryształu. Od pewnego czasu takie materiały znajdują się w kręgu zainteresowań badaczy z powodu ich emergentności. Mianowicie, charakteryzują się one znacznie bogatszymi i ciekawszymi, a często wręcz odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi od tych, które cechują odpowiednie układy jednoskładnikowe. To

sprawia, że powierzchnie bimetaliczne jawią się jako doskonała platforma do obserwacji mnogości procesów i zjawisk fizycznych w kontekście badań podstawowych. Oczywiście, są one interesujące i ważne także z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Pod tym względem problematyka rozprawy jest bardzo aktualna i doskonale wpisuje się w główny nurt badań intensywnie prowadzonych na całym świecie.

Praca poświęcona jest badaniom teoretycznym struktur atomowych utworzonych w procesach adsorpcji i koadsorpcji atomów Sn i Pb na powierzchni Ru(0001). Wybór takich pierwiastków nie był przypadkowy. Ołów znany jest jako materiał o dość szerokim spektrum obserwowanych w nim intrygujących zjawisk, jak kwantowy efekt rozmiarowy, nadprzewodnictwo, czy atomowa superdyfuzja. Natomiast cyna istotnie modyfikuje właściwości katalityczne, m.in. rutenu, a pojedyncza warstwa Sn – stanen jest nowym materiałem dwuwymiarowym znanym jako cynowy odpowiednik grafenu. Obydwa pierwiastki stosowane są także jako surfaktanty ułatwiające warstwowy wzrost innych materiałów.

Rozprawa koncentruje się na właściwościach strukturalnych i elektronowych badanych układów obliczonych z pierwszych zasad w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT). W szczególności określono modele wzrostu struktur powierzchniowych Sn, Pb i Sn-Pb oraz sporządzono diagramy fazowe ich stabilności w funkcji pokrycia adsorbatem. Zbadano transfer ładunku oraz rozkład gęstości elektronowej wywołane adsorpcją atomów, co pozwoliło na poznanie mechanizmów odpowiedzialnych za formowanie się warstw adsorbatów w początkowych etapach ich wzrostu. Zaproponowano także dość ciekawą i intuicyjną metodę konstrukcji powierzchniowych diagramów fazowych dla układów bimetalicznych, częściowo bazującą na wynikach obliczeń DFT.

Rozdział pierwszy to zwięzłe wprowadzenie do tematyki pracy. Można w nim znaleźć krótką charakterystykę badanych adsorbatów Pb i Sn w kontekście ich właściwości fizykochemicznych, popartą wybranymi przykładami struktur powierzchniowych z uwzględnieniem podłoża rutenu. W dalszej części tego rozdziału zdefiniowano cele pracy, do których zaliczono: (i) znalezienie stabilnych termodynamicznie faz Pb/Ru(0001) i Sn/Ru(0001), (ii) wyznaczenie ich właściwości strukturalnych i elektronowych, (iii) scharakteryzowanie oddziaływań adsorbat-adsorbat oraz adsorbat-podłoże, a w przypadku koadsorpcji Sn i Pb (iv) określenie morfologii powierzchni (stop vs. segregacja faz). Cele badań zostały sformułowane jasno i precyzyjnie, chociaż ich uzasadnienie brakiem danych w literaturze i współpracą z grupą eksperymentalną, w moim odczuciu, nie jest zbyt wyszukane.

W rozdziale drugim przedstawiono podstawowe założenia wykorzystanej w pracy metody obliczeniowej, którą jest teoria funkcjonału gęstości. Omówiono podwaliny tej teorii, czyli twierdzenia Hohenberga-Kohna, równania Kohna-Shama oraz pojęcie funkcjonału korelacyjno-wymiennego wraz z najczęściej stosowanymi przybliżeniami. W dalszej części skupiono się na kilku, w moim mniemaniu, dość istotnych zagadnieniach związanych z prowadzeniem obliczeń DFT, do których zaliczyć można metody całkowania w przestrzeni odwrotnej, konstrukcję superkomórek powierzchniowych, optymalizację struktury atomowej, obliczanie ładunków na poszczególnych atomach, czy termodynamikę ab-initio wraz z konstruowaniem diagramów fazowych stabilności struktur powierzchniowych. Dość jasny i klarowny sposób prezentacji powyższych zagadnień bez wątplenia świadczy o doskonałym opanowaniu warsztatu teoretycznego przez doktoranta. Jeśliby wskazać jakieś uwagi dotyczące wstępu teoretycznego, to można było pokusić się o wzmiankę dotyczącą ograniczeń metody obliczeniowej oraz wynikających z nich ewentualnych trudności w interpretacji wyników badań.

Rozdział trzeci prezentuje wyniki wstępnych badań dotyczących rozważanych układów. Na

początku omówiono podstawowe parametry obliczeń DFT poparte kilkoma przykładami ich wpływu na wybrane wielkości energetyczne i strukturalne charakteryzujące badane materiały. Przeanalizowano również wpływ poprawki związanej z oddziaływaniem spin-orbita na stałe sieci i energie kohezji (spójności) kryształów Sn, Pb i Ru oraz na energię tworzenia dimerów odpowiednich atomów. Uwzględnienie efektów relatywistycznych obniża zarówno energię spójności kryształów jak i energię tworzenia dimerów, przy czym, jak należało tego oczekiwać, największe zmiany otrzymano dla ołowiu – pierwiastka o największej liczbie atomowej Z wśród badanych. Podobnie jest z energią adsorpcji Pb na powierzchni Ru(0001), która maleje aż o ponad 20%. Świadczy to o potrzebie uwzględnienia oddziaływania spin-orbita w obliczeniach dla badanych układów. Na zakończenie przedyskutowano wyznaczone miejsca adsorpcyjne izolowanych atomów Pb i Sn na powierzchni Ru(0001) oraz wyznaczono odpowiednie bariery dyfuzyjne na przejścia atomów pomiędzy tymi miejscami. Atomy obydwu pierwiastków, chociaż dość mobilne, preferują miejsca adsorpcyjne o trzykrotnej symetrii typu hcp.

Rozdziały czwarty i piąty poświęcone są modelowaniu jednoskładnikowych faz Sn i Pb na powierzchni Ru(0001). Rozpoczynają się one od prezentacji dostępnych danych eksperymentalnych, które służą jako informacja wejściowa do odpowiednich obliczeń DFT. Tak więc, w modelowaniu adsorpcji Sn rozważano, obserwowane w doświadczeniach dyfrakcyjnych, rekonstrukcje powierzchniowe $c(2\times 8)$, $(\sqrt{3}\times\sqrt{7})$ oraz $(\sqrt{3}\times 3)\text{rect}$ uwzględniając różne pokrycia adsorbatów. Przeprowadzone obliczenia wskazują rekonstrukcję $c(2\times 8)$ z charakterystycznym ułożeniem adatomów „zygzak-zygzak-zakzyg-zakzyg” jako preferowaną strukturę przy niewielkich pokryciach. Struktura ta odpowiada nominalnemu pokryciu $1/2$ monowarstwy (ML) Sn i lokalnie występuje przy niższych pokryciach. Takie zachowanie wskazuje na istnienie oddziaływania przyciągającego pomiędzy adatomami Sn, co zostało potwierdzone w obliczeniach powierzchni energii potencjalnej związanej z tworzeniem dimerów Sn. W miarę wzrostu ilości adsorbentu, pojawiają się dwie inne fazy, najpierw $(\sqrt{3}\times\sqrt{7})$ z nominalnym pokryciem $3/5$ ML, a następnie $(\sqrt{3}\times 3)\text{rect}$ z pokryciem $2/3$ ML. Ostatnia struktura jest fazą dwuwymiarową o największej gęstości atomów Sn. Wyższe pokrycie adsorbentem skutkuje już wzrostem trójwymiarowych krystalitów, co doskonale zgadza się z obserwacjami doświadczalnymi. Wszystkie najbardziej stabilne fazy Sn/Ru(0001) charakteryzują się podobnymi właściwościami elektronowymi, mianowicie dość silną hybrydyzacją stanów Sn 5p ze stanami Ru 4d oraz przesunięciem i poszerzeniem pasma 4d rutenu. Analiza populacji Badera wykazała, że adatomy Sn chętnie pozbywają się elektronów, które gromadzą się w obszarze pomiędzy warstwą Sn a powierzchnią, co w efekcie prowadzi do obniżenia pracy wyjścia. Identyczną analizę przeprowadzono dla ołowiu. Zidentyfikowano dwie stabilne termodynamicznie fazy Pb/Ru(0001): $c(2\times 4)$ z nominalnym pokryciem Pb równym $1/2$ ML oraz $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ z pokryciem $4/7$ ML. Ponieważ Pb i Sn należą do tej samej grupy układu okresowego pierwiastków, ich właściwości elektronowe na powierzchni Ru(0001) są bardzo do siebie podobne. Dotyczy to zarówno hybrydyzacji stanów elektronowych jak i transferu ładunku. Warto w tym miejscu podkreślić, że obliczenia stanowiące podstawę tej części dysertacji, chociaż standardowe, były dość czasochłonne i wymagały od doktoranta sporego wyczucia i doświadczenia, aby móc pogodzić duże rozmiary układu i sprawdzenie wielu miejsc adsorpcyjnych z dostępną infrastrukturą komputerową i akceptowalnym czasem obliczeń.

W rozdziale szóstym przedyskutowano zagadnienie koadsorpcji atomów Sn i Pb na powierzchni Ru(0001). Modelując te układy wzięto pod uwagę obserwowane eksperymentalnie rekonstrukcje powierzchniowe $c(2\times 8)$, $c(2\times 4)$, $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$, $(\sqrt{3}\times\sqrt{7})$ oraz $(\sqrt{3}\times 3)\text{rect}$ i przeanalizowano je pod kątem różnych pokryć Sn i Pb, w sumie ponad 120 różnych struktur atomowych. Z otrzymanych zoptymalizowanych struktur powierzchniowych skonstruowano następnie diagram fazowy ich stabilności, z którego wynika, że dwuwymiarowe stopy powierzchniowe Sn-Pb na powierzchni Ru(0001) są termodynamicznie bardziej stabilne niż odpowiednie fazy jednoskładnikowe. Niestety,

diagram fazowy nie przewiduje występowania eksperymentalnie obserwowanej fazy ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), co w konsekwencji doprowadziło do powstania, w moim odczuciu, najbardziej interesującej i wartościowej części rozprawy dotyczącej alternatywnego sposobu konstrukcji (dyskretnego) diagramu fazowego. Nie zamierzam umniejszać roli wyników obliczeń z pierwszych zasad, ani też wysiłkowi doktoranta włożonemu w ich uzyskanie, a tylko chcę wskazać na pewne ograniczenia metody DFT. Co więcej, konstrukcja dyskretnego diagramu fazowego częściowo opiera się na wynikach obliczeń DFT, gdyż wymaga znajomości energii adsorpcji. Idea dyskretnego diagramu fazowego jest jasna i przejrzysta, a opiera się na dość prostych i intuicyjnych założeniach. Skonstruowany dyskretny diagram fazowy przewiduje pojawienie się brakującej fazy dwuskładnikowej dla pokryć Sn i Pb zgodnych z wartościami otrzymanymi doświadczalnie. Należy podkreślić, że wnioski płynące z rozważań zawartych w tym rozdziale, sugerujące większą stabilność stopów Sn-Pb niż czystych faz Sn i Pb, nie są oczywiste, biorąc pod uwagę fakt, że pierwiastki te nie mieszają się ze sobą w objętości. Jest to kolejny przykład tego, jak powierzchnia kryształu może znacznie modyfikować i wpływać na właściwości fizykochemiczne układów wieloskładnikowych.

Podczas lektury rozprawy nasunęły mi się następujące trzy uwagi:

- Rysunek 6.2 przedstawia model kulkowy struktury powierzchniowej ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) stopu Sn-Pb na powierzchni Ru(0001) nałożony na obraz topografii tej powierzchni zmierzonej przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej (STM). W przeciwieństwie do tego, co na stronie 68 stwierdził doktorant, odnoszę wrażenie, że zgodność modelu z pomiarami STM nie jest tak oczywista. Szkoda, że nie przeprowadzono symulacji STM, nawet w podejściu Tersoffa-Hamanna, gdyż byłby to dodatkowy test zgodności struktur modelowych z rzeczywistymi. Uwaga ta dotyczy również pozostałych badanych układów.
- Nie jest jasne, jakie kryterium zostało przyjęte przy korelowaniu struktury atomowej stopu Sn-Pb ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) z obrazem topografii STM (rysunek 6.2). Czy były uwzględnione w jakiś sposób efekty elektronowe, które potrafią znacznie zmienić topografię STM?
- W procesie adsorpcji atomów na powierzchni kryształu dużą rolę odgrywa współczynnik przylegania. Wyniki doświadczalne, o których doktorant wspomina na stronie 52, wydają się wskazywać, że praktycznie wszystkie atomy Pb, które dotarły do powierzchni rutenu, pozostają na niej. Niestety, nie ma żadnych informacji na temat zachowania atomów Sn na powierzchni rutenu. Może to być dość istotne, szczególnie w przypadku tworzenia stopów powierzchniowych Sn-Pb. W tym kontekście można byłoby się pokusić przynajmniej o próby oszacowania tego współczynnika.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że tematyka podjęta w rozprawie pana magistra Rafała Topolnickiego jest ważna i aktualna, a uzyskane rezultaty stanowią cenne uzupełnienie wiedzy o adsorpcji i koadsorpcji atomów Sn i Pb na powierzchni kryształu rutenu. Chciałbym również podkreślić bardzo spójny charakter przeprowadzonych badań zarówno pod względem tematyki jak i użytych narzędzi teoretycznych. Za osiągnięcie doktoranta należy uznać przeprowadzenie szczegółowej i profesjonalnej analizy zjawisk i procesów występujących w strukturach powierzchniowych badanych układów. Możliwe to było dzięki opanowaniu zaawansowanych metod obliczeniowych oraz nabyciu sporego doświadczenia w prowadzeniu obliczeń z pierwszych zasad. Na uwagę zasługuje również wysiłek, jaki został włożony w wyjaśnienie tworzenia się stopów Sn-Pb, poprzez skonstruowanie dyskretnego diagramu fazowego stabilności struktur powierzchniowych.

Nie mam najmniejszych wątpliwości, że wyniki uzyskane w trakcie realizacji doktoratu istotnie poszerzają naszą wiedzę o naturze tworzenia jedno- i dwuskładnikowych struktur Sn i Pb na powierzchni Ru(0001). Recenzowana rozprawa spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymagania

stawiane rozprawom doktorskim i z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie pana magistra Rafała Topolnickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Mojej oceny nie zmieniają drobne niedociągnięcia wyszczególnione w recenzji. Ponadto, zakres przeprowadzonych badań, ich złożoność i interpretacja uzyskanych rezultatów zasługują na szczególne uznanie i sądzę, że rozprawa ta powinna zostać wyróżniona.



Mariusz Krawiec