

Wrocław 11.01.2015

dr hab. Robert Bryl
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Wrocławskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Daniela Niewieczera pt.
*"Symulacja obrazów mikroskopii jonowej i jej zastosowanie do ostrzy
wolframowych pokrytych fasetkami"*

Polowa mikroskopia jonowa (FIM) jest stosunkowo starą i dobrze poznaną techniką badawczą. Choć jej zastosowania i możliwości analityczne są ograniczone materiałem z którego wykonana jest próbka, a sama technika w różnych dziedzinach została wyparta przez inne, które dostarczają więcej informacji o badanym układzie, to wciąż FIM w różnych swych wcieleniach jest z powodzeniem stosowana i przynosi poważne sukcesy badawcze. Rozwinięta z FIM technika Atom Probe Tomography (APT) jest niewątpliwie jedną z najbardziej spektakularnych technik badania stechiometrii i struktury stopów metali, umożliwia ona bowiem określenie składu chemicznego próbki metalicznej wraz ze wskazaniem dokładnych położenia atomów poszczególnych pierwiastków. Tradycyjna polowa mikroskopia jonowa jest z kolei wciąż z powodzeniem wykorzystywana do mających istotne znaczenie technologiczne badań nad otrzymywaniem ultra-ostrych źródeł elektronów oraz jonów, obrazowania z wysoką rozdzielczością przebiegu reakcji katalitycznych zachodzących na powierzchniach katalizatorów metalicznych czy badań zjawiskiem fasetkowania od wpływem adsorpcji oraz nad kształtem adsorbowanych kryształów metali. Wszystkie powyżej wymienione "współczesne" zastosowania techniki FIM wymagają możliwości wiarygodnej interpretacji uzyskanych obrazów jonowych, które są zdecydowanie odmienne od stosunkowo łatwych do interpretacji obrazów powierzchni "gładkich" próbek parowanych polowo. Badania mgr Daniela Niewieczera stanowią istotny krok w zrozumieniu tego w jaki sposób skomplikowana morfologia powierzchni próbki jest odwzorowywana przez rzeczywiste obrazy jonowe.

Pan magister Niewieczera obrał za cel swej rozprawy doktorskiej stworzenie trójwymiarowego modelu narzędzia badawczego fizyki powierzchni i fizyki materiałów - polowego mikroskopu jonowego (FIM). Doktorant chciał stworzyć model mikroskopu, który umożliwiłby symulowanie obrazów jonowych z ostrzy o znanej morfologii. Skonstruowany

przez siebie model Doktorant zaprzął do badań nad interpretacją rzeczywistych obrazów jonowych uzyskanych w Instytucie Fizyki Doświadczalnej UWr dla silnie fasetkowanych ostrzy wolframowych o orientacji (111).

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana pod opieką promotorską dr hab. Czesława Oleksego. Praca składa się ze Spisu Treści, Wstępu, 5 Rozdziałów, Podsumowania, Dodatku zawierającego skrócony opis oprogramowania symulatora oraz zawierającej 114 pozycji Bibliografii. Praca jest obszerna, zajmuje łącznie 162 strony A4 standardowego tekstu (12 pt, pojedynczy odstęp). Do pracy dołączono także płytę DVD zawierającą między innymi kod źródłowy symulatora stworzonego przez Doktoranta, a także bogatą galerię symulacji oraz wizualizacji wykonanych w ramach prowadzonych przez Doktoranta badań.

Doktorant jest współautorem 3 prac opublikowanych w wiodących międzynarodowych czasopismach z dziedziny nauki o powierzchni (2 w *Ultramicroscopy*, 1 w *Surface Science*). Dwie z tych publikacji dotyczą bezpośrednio symulacji obrazów FIM, kolejna (najstarsza) zaś dotyczy symulacji powierzchni kryształów o strukturze bcc przebudowanych w procesie fasetkowania indukowanego adsorpcją. Także ta trzecia praca ma istotny i bezpośredni związek z treścią przedstawionej rozprawy doktorskiej, jej wyniki są bowiem (wraz z rezultatami wcześniejszej pracy Promotora) podstawą do modelowania realnych kształtów fasetkowanych ostrzy wolframowych użytych jako próbki w symulatorze obrazów jonowych. Prace Doktoranta były cytowane łącznie 11 razy (w tym 3 autocytowania).

Na początku Wstępu autor umieścił swego rodzaju abstrakt, w którym przedstawia cele i motywacje pracy doktorskiej a także pokrótce omawia główne osiągnięcia badawcze w niej opisane. Zwraca uwagę fakt, że swoje zainteresowanie tematyką pracy doktorskiej autor motywuje po części trudnościami eksperymentatorów w interpretacji obrazów jonowych fasetkowanych powierzchni ostrzy wykonanych z metali trudnotopliwych o strukturze bcc, uzyskanych w Instytucie Fizyki Doświadczalnej UWr. I rzeczywiście, wyniki części symulacji przedstawionych w pracy są udaną próbą wyjaśnienia jakie morfologie powierzchni ostrza mogą kryć się za realnymi obrazami jonowymi. To jeszcze bardziej osadza pracę - niewątpliwie spełniającą kryteria badań podstawowych - w jak najbardziej praktycznym kontekście bezpośredniej współpracy teorii z doświadczeniem fizycznym.

W dalszej części Wstępu autor pokrótce omawia historię rozwoju technik FIM, AP FIM i APT, podstawy zasady działania FIM oraz dokonuje przeglądu dotychczasowych prac nad symulacjami i dekonwolucją obrazów FIM i danych APT. Omówienie wybranych metod

symulacji obrazów FIM oraz APT jest wystarczająco dokładne, autor przedstawił wyczerpujący przegląd ostatnich dokonań w tej dziedzinie. Niestety, nie da się tego samego powiedzieć o omówieniu zasady działania polowego mikroskopu jonowego. Co prawda autor uniknął poważnych błędów merytorycznych (aczkolwiek nie można, wbrew temu co napisano przetwornik CCD nie zastąpi ekranu luminescencyjnego - natomiast współcześnie ekran luminescencyjny mikroskopu FIM prawie zawsze zastępowany jest wzmacniaczem obrazu w postaci płytki mikrokanalikowej (MCP)), to jednak przedstawiony opis jest bardzo podstawowy i pobieżny. Największymi mankamentami tej części w kontekście tematu rozprawy jest całkowite pominięcie zagadnienia finalnego kształtu emitera polowego poddanego procesowi parowania polowego (*nota bene* o parowaniu polowym ostrza autor w ogóle tu nie wspomina, czyni to w czasie opisu metod symulacji obrazów i odwzorowywania próbek APT, pisząc tam o "odparowaniu atomów z ostrza") oraz zagadnienia pola dobrego obrazu. Co za tym idzie autor nie wyjaśnia co tak naprawdę jest odwzorowywane na obrazie FIM wraz ze zmianami napięcia obrazującego i w zależności od stosowanego gazu roboczego.

Rozdział 1 poświęcony został opisowi modeli mikroskopu, które Doktorant rozpatrywał. Dzięki zastosowaniu do modelowania rozkładu pola elektrycznego próbek (elektrod wewnętrznych, czyli anod mikroskopu) gładkich i fasetkowanych, a także 3 różnych kształtów stopek oraz 2 kształtów komory mikroskopu (elektrody zewnętrznej, czyli katody mikroskopu) możliwe było przejrzyste rozdzielenie wpływu różnych czynników na końcowy obraz jonowy, a także daleko idące zoptymalizowanie algorytmu obliczania pola elektrycznego i trajektorii jonów. W tym klarownie napisanym rozdziale brakuje mi tylko krótkiego wyjaśnienia, czemu autor nie rozpatrywał w ogóle ostrzy o profilach paraboloidalnym bądź hiperboloidalnym, jakie to ostateczne kształty zwykle przyjmują klasyczne, nefasetkowane, dobrze wykształcone ostrza FIM.

Rozdział 2 ma istotne znaczenie dla jakości prezentowanych badań i samej pracy doktorskiej. W rozdziale tym opisano metodę i rezultaty numerycznego symulowania morfologii powierzchni ostrzy o strukturze bcc i o orientacji (111) przebudowanych w procesie fasetkowania indukowanego adsorpcją. Rezultaty te opublikowane zostały w pracy [49]. Przedstawiono tu symulację rzeczywistego, opisanego w pracach [42-44, 46, 47] eksperymentu fizycznego. Tak jak w eksperymencie modelowa próbka o kształcie zbliżonym do kształtu wierzchołka parowanego polowo ostrza została 'zaadsorbowana' a następnie 'wygrzana' do zadanej temperatury i ponownie 'schłodzona'. Tak przeprowadzona konstrukcja

przebudowanych próbek umożliwi poprawne zrealizowanie jednego z celów opisywanych badań, którym jest próba interpretacji rzeczywistych obrazów FIM ostrzy wolframowych fasetkowanych pod wpływem adsorpcji. Symulację powierzchni fasetkowanych wykonano metodą Monte Carlo. Rozważając zagadnienie energii powierzchniowej Doktorant rozpisuje jedynie hamiltonian oddziaływania, po dalsze informacje - w tym te dotyczące kluczowych dla wyniku symulacji energii oddziaływania między atomami przyjętych dla obliczeń - zaś odsyła do pracy Oleksego [48]. Należy jednak zauważyć, że przedstawione w [48] symulacje odnoszą się do metalicznych układów adsorpcyjnych takich jak np. Pd/W(111), podczas gdy głównym eksperymentalnym odniesieniem do symulacji opisywanych w Rozprawie jest układ O/W(111) (co widać po tym, z których publikacji pochodzi gros przytoczonych w pracy obrazów FIM). Szkoda, że w Rozprawie zabrakło choćby krótkiego komentarza w jakim stopniu kształty ostrzy symulowane w pracach [48, 49] pokrywają się z morfologią ostrzy wolframowych fasetkowanych w tlenie.

Kolejny, 3 rozdział pracy poświęcony jest obliczaniu pola elektrycznego pomiędzy elektrodami mikroskopu. Do numerycznego rozwiązania tego wieloskalowego problemu Doktorant zaproponował zmodyfikowaną metodę elementów skończonych. Modyfikacja polegała na podzieleniu przestrzeni mikroskopu na obszary w których pole elektryczne obliczane jest z różną dokładnością w zależności od odległości od emitera. W obszarach bliskich zakrzywionej i skorugowanej powierzchni emitera (gdzie zaczynają się trajektorie jonów i gdzie tor lotu jonu łatwiej zmienić) pole elektryczne obliczane jest z bardzo dużą precyzją, natomiast wraz z oddalaniem się od ostrza w kolejnych warstwach dokładność obliczeń zmniejsza się. Takie podejście pozwala na optymalne wykorzystanie możliwości obliczeniowych komputerów. Należy podkreślić, że takie rozwiązanie problemu obliczania pola elektrycznego dla polowej mikroskopii jonowej (włączając w to APT) zostało - o ile mi wiadomo - po raz pierwszy podane właśnie przez Doktoranta i opublikowane w 2 pracach [50, 51]. Podobną metodę podziału zagadnienia zastosowali wkrótce potem Oberdorfer, Eich i Schmitz (*Ultramicroscopy* **128** (2013) 55–67) do obliczania trajektorii jonów desorbowanych polowo z ostrzy w technice APT (prace mgr Niewieczerzała są tam cytowane). Moim zdaniem właśnie ta część pracy, proponująca nowe i efektywne podejście do istotnego wieloskalowego problemu obliczania pola elektrycznego wewnątrz komory FIM (lub APT) i w okolicy emitera stanowi najistotniejszą wartość dodaną badań Doktoranta składających się na przedstawioną Dysertację.

Rozdział 4 opisuje sposób prowadzenia symulacji obrazów jonowych. Wyznaczenie możliwych trajektorii przy uprzednim dokładnym wyznaczeniu pola elektrycznego w przestrzeni mikroskopu jest kwestią stosunkowo prostą, acz wymagającą poważnej mocy obliczeniowej (w praktyce pole elektryczne jest obliczane dla każdego punktu trajektorii na bieżąco razem z trajektorią). Autor stosuje uproszczoną metodę wyznaczania punktu jonizacji, zakładając że nieruchomy atom gazu obrazującego ulega jonizacji centralnie ponad atomem próbki. Takie uproszczenie mechanizmu jonizacji gazu w polu elektrycznym ponad atomowo szorstką powierzchnią jest oczywiście uprawnione. Doktorant nie precyzuje jednak w jakiej odległości od atomu jonizacja następuje - określa jedynie, że jonizacja w przyjętym modelu następuje w niewielkiej odległości mniejszej od stałej sieci kryształu (np. dla wolframu jest to 0,316 nm). Klasyczne opracowania dotyczące polowej mikroskopii jonowej (np. Müller i Tsong [54] str. 11, Bowkett i Smith, *Field Ion Microscopy*, 1970 str. 16) podają, że jonizacja gazu roboczego następuje w odległościach od powierzchni większych od krytycznego dystansu x_c wyrażonego przez (uproszczoną) zależność $x_c = (I - \phi)/eE$, gdzie I to energia jonizacji atomu gazu, ϕ praca wyjścia (obie w eV) a E natężenie pola dla którego jonizacja następuje. Tak określone x_c dla helu wynosi około 0,4 nm, natomiast dla kryptonu rośnie do ponad 0,7 nm (część obrazów eksperymentalnych cytowanych w pracy to obrazy uzyskane właśnie w kryptonie), natomiast odległość jonizacji dla He przyjmuje się jako bliską 0,5 nm. Nasuwa mi się pytanie, jaki może być wpływ dokonanego przez Doktoranta wyboru odległości miejsc jonizacji od powierzchni na uzyskany wyniku symulacji obraz powierzchni ostrza.

W kolejnym, piątym Rozdziale Dysertacji autor przedstawia wyniki symulacji obrazów FIM dla różnych powierzchni, porównuje je z obrazami jonowymi fasetkowanych ostrzy wolframowych uzyskanymi eksperymentalnie przez dr hab. Szczepkovicza i współpracowników, a także dokonuje końcowej analizy wpływu geometrii ostrza i samego mikroskopu na deformacje obrazu jonowego. Uzyskane w rezultacie badań symulacje obrazów jonowych pochodzących z próbek o znanej geometrii to wyniki bardzo istotne, pokazują one bowiem często niedocenianą przez eksperymentatorów skalę zniekształceń obrazów jonowych fasetkowanych ostrzy. Do najistotniejszych rezultatów zaliczyłbym zakrzywienie obrazu prostych krawędzi położonych nieradialnie na powierzchni ostrza (Rys. 5.3, 5.9, 5.10, 5.14, 5.15) oraz praktyczną nierozróżnialność obrazów podwójnych krawędzi ścian krystalicznych oraz struktury określonej w pracy jako *podwójny schodek z pojedynczą krawędzią* (Rys. 5.4 i 5.5), czego konsekwencją jest spektakularny obraz struktury tzw.

podwójnego schodka z podwójną krawędzią z Rys. 5.6. Na pochwałę zasługuje też wnikliwa i staranna dyskusja wpływu geometrii mikroskopu oraz stopki ostrza na obraz jonowy. Tutaj muszę jednak wytknąć Doktorantowi pewną brawurę sformułowania: otóż na str. 131 autor dyskutując zależność wielkości zniekształceń od odległości ekranu od ostrza T zauważa "...a następnie [można zauważyć. - przyp. Rec] bardzo powolny, liniowy przyrost, który dla 5-krotnego wzrostu T (od 300 su do 1500 su) nie przekracza 1%". Zważywszy na to, że w rzeczywistym mikroskopie ekran oddalony jest od ostrza nie o tysiące takich su (21,5 nm) a o setki tysięcy a nawet pojedyncze miliony su , to konsekwencje owej deklarowanej liniowości wzrostu zniekształcenia byłyby nieco ambarasujące.

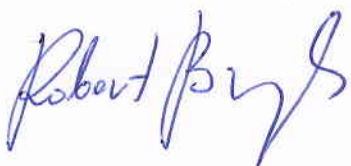
Pracę kończy Podsumowanie, które w syntetyczny i przejrzysty sposób podsumowuje zawarte w Rozprawie osiągnięcia badawcze Doktoranta i jednocześnie wykazuje, że określone we wstępie cele dysertacji zostały w pełni zrealizowane.

Pragnę zwrócić uwagę na bardzo staranną stronę redakcyjną pracy. Pracę napisano dobrym językiem z wielką skrupulatnością i dbałością o szczegóły argumentacji, a zilustrowano bardzo dużą liczbą bardzo starannie wykonanych ilustracji. Błędy redakcyjne autora są naprawdę nieliczne: w Bibliografii w pracach [46] i [47] zdarzyło się Doktorantowi zamienić kolejność autorów, a na stronie 121 omawiając pracę [110] błędnie oznaczył on rozważaną ścianę wolframu jako (111) a nie (110). Z drugiej strony skrupulatność, dokładność i widoczna radość autora z tworzenia dobrej jakości grafiki spowodowała znaczny rozrost objętości pracy, która miejscami wydaje się być zdecydowanie nazbyt szczegółowa. Moim zdaniem autor mógł jednak nie prezentować na Rys. 1.4 trójwymiarowej wizualizacji sfery oraz walca. Trzy strony (81 - 83) zielonoszarych i z uwagi na wielkość dość przeciętnie czytelnych ilustracji przedstawiających wizualizacje natężenia pola elektrycznego przy powierzchni ostrza można było moim zdaniem pominąć bez najmniejszej szkody dla zarówno merytorycznej jak i formalnej strony pracy, zwłaszcza że zaraz za nimi autor prezentuje (Rys. 3.35) naprawdę kapitalne, wielobarwne, bardzo czytelne zbliżenia tego rozkładu dla wybranych istotnych geometrii ostrza. Podobnie, na str. 99 autor mógł nie wprowadzać 9 indeksowanych wzorów po to tylko by stwierdzić w konkluzji, że maksymalne względne różnice w prędkościach jonów nie przekraczają 1 promila. Sądzę, że wszyscy uwierzyliby tu jednemu zdaniu.

Konkludując, uważam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Daniela Niewieczrzała zasługuje na bardzo wysoką ocenę. W ramach rozprawy mgr Niewieczrzała opracował całkowicie nowy, wieloskalowy model polowego mikroskopu jonowego,

pozwalający na precyzyjne obliczanie natężenia pola elektrycznego i trajektorii jonów dla różnych kształtów ostrza. Model został starannie i gruntownie przetestowany i użyty do symulacji obrazów jonowych ostrzy bcc o orientacji (111) fasetkowanych w wyniku adsorpcji. Rezultaty tych symulacji stanowią bardzo cenny materiał porównawczy wskazujący na niejednoznaczności i trudności w precyzyjnej interpretacji morfologii powierzchni emiterów kryjącej się za otrzymanymi doświadczalnie obrazami jonowymi. W przedstawionej rozprawie Doktorant jednoznacznie wykazał, że jest sprawnym i rzetelnym badaczem.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr Daniela Niewieczerzała całkowicie spełnia wymogi art. 13 ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych. Praca zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i jednocześnie wskazuje na opanowanie przez Doktoranta ogólnej wiedzy teoretycznej oraz na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Tym samym wnoszę o dopuszczenie mgr Daniela Niewieczerzała do publicznej obrony pracy doktorskiej.



Robert Bryl