

Dr hab. Piotr Dłużewski  
prof. nzw. Instytut Fizyki PAN  
al. Lotników 32/46,  
02-668 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Joanny Gryboś  
"Morfologia i Struktura Nanokryształów Tlenkowych:  
Badania Metodami DFT i HRTEM"

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska ma charakter zarówno doświadczalny jak i teoretyczny i jest ciekawym połączeniem metod badawczych transmisyjnej mikroskopii elektronowej z modelowaniem matematycznym opartym na teorii funkcjonału gęstości w zastosowaniu do badań morfologii i struktury atomowej nanokryształów tlenków cyrkonu, kobaltu i tytanu. Uderzająca jest różnorodność zastosowanych technik badawczych, przyrządów pomiarowych jak i programów komputerowych służących do interpretacji otrzymanych wyników. Tak bogaty warsztat badawczy został opanowany przez Doktorantkę w dużej mierze dzięki stażom naukowym odbytym w renomowanych, europejskich ośrodkach transmisyjnej mikroskopii elektronowej jakim są Centrum Mikroskopii im. Ernsta Ruski w Julich oraz Uniwersytet w Kadyksie.

Układ pracy jest czytelny i składa się z 6 rozdziałów, z których dwa pierwsze podają aktualny stan wiedzy o syntezie, krystalografii oraz termodynamice realnych kryształów, o technikach badawczych transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz metodach obliczeniowych opartych na teorii funkcjonału gęstości. Oba te rozdziały kończą się bogatym spisem literatury liczącym 340 pozycji, z których 95% zostało opublikowanych w 21 wieku. Przedstawione informacje są czasami niespójnie. Wzór 2.1.6 na str. 42 oraz opis do rys. 2.1.5 ze str.49 podają dwie definicje limitu informacyjnego, których równoważność należałoby skomentować w połączeniu ze wzorem 2.1.44 ze str. 67. Inne spostrzeżenie dotyczy ciemnego, bądź jasnego kontrastu kolumn atomowych na obrazach wysokorozdzielczych. W podrozdziale 2.1.2.3 podano informację, że obraz kolumn jest jasny gdy  $CTF = 1$  a ciemny gdy  $CFT = -1$ , zaś na początku str. 48, że jasny bądź ciemny kontrast zależy od grubości próbki. Inna uwaga dotyczy fragmentu z podrozdziału 1.3 str. 21, gdzie jest napisane, że morfologia nanokryształu może być opisana przez jedną z 32 punktowych grup symetrii. W ogólności jest możliwe aby nanokryształ, jako bryła geometryczna, nie należał do żadnej z 32 grup symetrii punktowych, a z lektury tego fragmentu podrozdziału 1.3 można odnieść inne wrażenie. W całej pracy da się zauważyć dowolne stosowanie nawiasów klamrowych, okrągłych, ostrych i kwadratowych przy zapisie wskaźników płaszczyzn i kierunków krystalograficznych, np. na stronach str. 21 „specific (hkl) directions”, str. 23 „given (hkl)

direction”, str. 25 „given (hkl) orientation”.

Rozdział 3 przedstawia jako główny cel pracy opracowanie nowych i dostosowanie już istniejących metod badawczych do zaawansowanej, wieloskalowej, ilościowej analizy morfologii i struktury nanokrystalicznych tlenków przy użyciu obliczeń *ab-initio* oraz metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Sformułowane są cztery szczegółowe cele:

1. analiza morfologii i struktury nanokrystalitów tlenków cyrkonu za pomocą metody DFT, TEM w połączeniu z konstrukcją Wulffa,
2. rozwój metod znajdowania rozmiaru i kształtu losowo zorientowanych nanokrystalitów o średnicy mniejszej niż 100 nm,
3. opisanie z pikometrową dokładnością efektów relaksacji niskoindeksowych zewnętrznych płaszczyzn monoklinicznych nanokrystalitów tlenku cyrkonu,
4. obliczenie z zasad pierwszych kontrastu fazowego obrazów TEM na przykładach zorientowanych kryształów tlenku cyrkonu, spinelu kobaltowego i rutyłu.

Czwarty rozdział zawiera prezentacje 5 transmisyjnych mikroskopów elektronowych, za pomocą których wykonano pomiary, oraz 20 pakietów oprogramowania użytych do obróbki danych i symulacji numerycznych. W tym rozdziale brakuje informacji, jakie mikroskopy wykorzystano do badania konkretnych próbek.

Piąty rozdział prezentuje wyniki prac doświadczalnych oraz ich interpretację i jest podzielony na podrozdziały. Pierwszy z nich 5.1.2.1 poświęcony jest badaniom w skali nanometrycznej morfologii kryształów monoklinicznego i tetragonalnego tlenku cyrkonu. Zaprezentowano wysokorozdzielcze obrazy trzech nanokrystalitów tlenku cyrkonu o strukturze monoklinicznej i dwóch o strukturze tetragonalnej. Identyfikacji struktury krystalicznej nanokrystalitów dokonano na podstawie analizy dwuwymiarowej transformaty Fouriera obliczonej dla wybranego fragmentu kryształu. Brakuje w tym miejscu udowodnienia jednoznaczności takiej interpretacji przez potwierdzenie zgodności wyznaczonych doświadczalnie odległości i kątów międzypłaszczyznowych z wartościami teoretycznym dla danej struktury z jednoczesnym wykluczeniem możliwości interpretacji innej struktury. Następny podrozdział 5.1.2.2 rozpoczyna się od opisu i podania wyników obliczeń gęstości energii powierzchniowej obliczonych za pomocą pakietu programów komputerowych VASP. Sądzę, że byłoby logicznej, gdyby rozdział 5.1.2.2 następował po rozdziale 5.1.2.2a, który podaje wyniki obliczeń dla kryształu objętościowego, które świetnie zgadzają się z wartościami eksperymentalnymi. Taka kolejność przekonałaby czytelnika, że dalsze obliczenia mają realną podstawę. Do obliczeń gęstości energii powierzchniowej przyjęto podane w tabeli 5.1.1 arbitralnie wybrane wartości parametrów  $a$ ,  $b$  i  $c$  superkomórki. Taki opis jest mało przejrzysty bo na

podstawie długości wektorów  $a$ ,  $b$  i  $c$  trudno zorientować się jaki jest kształt superkomórki i jakimi atomami obsadzone są zewnętrzne powierzchnie. Można się domyslać, że podane parametry  $a$ ,  $b$  są długościami konkretnych wektorów translacyjnych w płaszczyźnie, dla której liczona jest gęstość energii powierzchniowej a  $c$  jest długością wektora w kierunku do niej prostopadłym. Podrozdział 5.1.2.2 kończy się podaniem równowagach kształtów krystalitów obliczonych dla zrelaksowanych i niezrelaksowanych energii powierzchniowych. Znaczące różnice w procentowym udziale powierzchniowym uzyskano dla płaszczyzn  $\{101\}$  niezrelaksowanych (86%) i zrelaksowanych (68%) w przypadku kryształów tetragonalnych. Kolejny podrozdział 5.1.2.3 opisuje budowę zewnętrznych płaszczyzn w skali atomowej z jednoczesnym opisem przemieszczeń pozycji atomów w wyniku relaksacji. Tu przydałoby się wyjaśnić symbolikę zapisu „ $\{2Zr_{5c} (9.3 \text{ nm}^{-2}), 2Zr_{6c} (9.3 \text{ nm}^{-2}), \dots\}$ ” i czy istnieje związek wektorów  $a$  i  $b$  z Fig.5.1.8 z Tabelą 5.1.1? Jeżeli tak czy nie byłoby warto zmienić kolejność rozdziałów?

Dopasowanie rzutu teoretycznie obliczonego kształtu nanokrystalitu do obrazu HRTEM jest problemem rozważanym w rozdziale 5.1.2.4. Badano obrazy dla trzech nanokrystalitów tlenu cyrkonu o strukturze monoklinicznej i dwóch o tetragonalnej. Dla tych trzech monoklinicznych krystalitów uzyskano 37%, 37% i 36% udział powierzchni  $\{111\}$ , a dla powierzchni  $\{-111\}$  odpowiednio 59%, 53% i 30%. Procentowy udział powierzchni  $\{111\}$  świetnie zgadza się z 37% teoretycznie obliczonym dla zrelaksowanej powierzchni i nie najgorzej dla powierzchni  $\{-111\}$ , której udział w przypadku zrelaksowanym wyniósł 59%. Dla dwóch krystalitów tetragonalnych zgodność w jednym przypadku jest idealna a w drugim raczej słaba. Biorąc pod uwagę powyższe nie całkowicie jestem przekonany o „doskonałej zgodności” teorii z eksperymentem, wyrażonej w rozdziale 5.1.2.5.

Rozdział 5.1.3 dotyczy badań morfologii nanokrystalitów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  techniką skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Idea badań opiera się na związku intensywności rozpraszania zbieżnej wiązki elektronów od drogi jaką ta wiązka pokonuje w nanokrystalicie. Kluczowe jest zrozumienie realizacji opisywanej metody, której idea pokazana jest na Fig.5.1.16. Dalsza lektura nie jest łatwa. Nie potrafiłem zrozumieć sensu wyboru modelu rozmiarów  $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ , opisanego na stronach 168 i 169 i użytego do obliczeń zależności intensywności od grubości. Z dalszej lektury wywnioskowałem, że są to rozmiary superkomórki użytej do obliczeń związku grubości próbki ze znormalizowaną intensywnością sygnału HAADF przy pomocy programu DrProbe. Nie jest dla mnie jasne dlaczego obliczenia wykonano dla 25 losowych orientacji tej superkomórki a potem podano uśredniony wynik. Wiadomo, że w przypadku gdy orientacja kryształu jest bliska niskowskazyńkowemu kierunkowi wiązki efekty dyfrakcyjne skutkują anomalnym rozpraszaniem nieproporcjonalnym do grubości preparatu, zaś w pozostałych wypadkach zależność ta jest

proporcjonalna do grubości. Dla przykładu, podany w tabeli 5.1.10 (w tekście 5.1.9) kierunek o numerze 22 jest bliski kierunkowi [110]. Dalsze rozważania zawarte w rozdziałach 5.1.3.2 i 5.1.3.3 dotyczą wpływu parametrów wiązki, czułości detektora pierścieniowego na pomiar grubości preparatu. Są to rozważania oparte na symulacjach komputerowych, których praktycznego wykorzystania nie znalazłem w dalszej części pracy. Kolejny rozdział 5.1.3.4 to analiza obrazów STEM/HAADF w celu wykrycia krawędzi i wierzchołków wielościanu opisanego na nanokrystalicie. W tym celu zastosowano algorytm Sobdela i Robertsa dla wykrywania krawędzi w połączeniu z wygładzaniem za pomocą algorytmu Canny'ego. Przy odpowiednim dobraniu parametru filtracji otrzymano czytelne obrazy krawędzi pozwalające na identyfikacje wierzchołków. Tabela 5.1.18 podaje wartości współrzędnych  $x, y$  znalezionych wierzchołków oraz prawdopodobną współrzędną pionową z wynikającą z kształtu wielościanu rozważanego w następnym rozdziale 5.1.3.5. Opis metody jest wyszczególniony w trzech punktach podanych na stronie 194. Uzyskane wyniki prezentowane na Fig.5.1.32 (tej na stronie 196) są przekonujące a opis pod tym rysunkiem zwiera ideę metody.

Ostania część rozdziału 5 dotyczy badań metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej relaksacji zewnętrznych płaszczyzn krystalitów. Zastosowano zaawansowane techniki rekonstrukcji funkcji falowej wiązki elektronowej na podstawie serii rozogniskowanych obrazów wysokorozdzielczych. Wyniki odległości pomiędzy zewnętrzną a pierwszą wewnętrzną oraz kolejnymi płaszczyznami porównano z obliczonymi metodą DFT dla płaszczyzn {100}, {111} oraz {-111} monoklinicznego tlenku cyrkonu. Uzyskano dobrą zgodność wartości doświadczalnych z teoretycznymi dla odległości między drugą a trzecią oraz trzecią i czwartą płaszczyzną. W przypadku odległości zewnętrznych płaszczyzn {111} oraz {-111} od pierwszej wewnętrznej wartość doświadczalna była odpowiednio mniejsza o 0,07 nm i o 0,14 nm od wartości teoretycznej. Być może ten systematyczny błąd ma źródło w delokalizacji położenia krawędziowych kolumn atomowych wynikającej z efektów dyfrakcji Fresnela na krawędzi krystalitu.

Na zakończenie pracy przedstawiono wyniki badań w skali atomowej nanokrystalitów spinelu kobaltowego, nano-prętów rutyłu oraz symulacje obrazów HRTEM dla heterostruktury Zn-MOF-5. W przypadku spinelu prezentowane są jasno-polowe obrazy STEM a w interpretacji tych obrazów jest mowa o kontraście fazowym (pierwszy akapit pod rys.5.2.22 na stronie 236). Czy to zwykła pomyłka? Jest tu też mowa o „close-to-Scherzer” warunkach obrazowania.

Rozdział 6 kończy pracę i jest jej podsumowaniem. Bez wątpliwości można stwierdzić, że cele przedstawione w rozdziale 4 zostały osiągnięte. W sposób ilościowy wykazano bardzo dobrą zgodność pomiędzy morfologią wyznaczoną doświadczalnie metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej a uzyskaną za pomocą konstrukcji Wullfa wykonanej w oparciu o obliczoną

teoretycznie gęstość energii powierzchniowej zrelaksowanych płaszczyzn dla monoklinicznych i tetragonalnych nankryształów tlenku cyrkonu. Wyznaczono eksperymentalnie z kilkudziesięciu pikometrową precyzją odległości pomiędzy zewnętrznymi płaszczyznami krystalicznymi i obliczono te odległości metodą funkcjonału gęstości otrzymując niemal idealną zgodność. Z kolei na przykładzie spinelu kobaltowego przedstawiono innowacyjną technikę odtwarzania trójwymiarowego kształtu nanokrystalitów na podstawie ilościowej analizy kontrastu HAADF oraz zaawansowanych metod przetwarzania obrazów. Zaletą tej metody jest, to że pozwala ona uzyskać trójwymiarowy model nanokrystalitu na podstawie tylko jednego obrazu, co wyróżnia ją od innych technik wymagających wykonania kilku obrazów przy różnych nachyleniach preparatu. Praca jest niezwykle bogata w materiał doświadczalny i teoretyczny na najwyższym poziomie. Przedstawione w recenzji wątpliwości czy trudności jakie spotkałem w zrozumieniu niektórych poruszanych w pracy problemów świadczą o tym, że wiedza doktorantki jest interdyscyplinarna i ma bogate oparcie w najnowszej literaturze światowej. Wiedza ta obejmuje zarówno modelowanie teoretyczne struktur krystalicznych za pomocą DFT jak i obliczania oddziaływania wiązki elektronowej z preparatem, dotyczy mechanizmu powstawania obrazów elektronomikroskopowych z zastosowaniem zaawansowanych technik numerycznych do rekonstrukcji elektronowej funkcji falowej, metod informatycznych służących do przetwarzania obrazów w zastosowaniu do wykrywania krawędzi i rekonstrukcji 3D.

Recenzja tej pracy sprawiła mi dużą satysfakcję a przytoczone uwagi są tylko dowodem na to, że błędów nie robi ten, kto nic nie robi. Pani Joanna Gryboś wykonała wielką pracę a szczególne uznanie należy się Jej za połączenie kilku różnych materiałów, wielu technik badawczych oraz metod obliczeniowych w jedną spójną rozprawę doktorską. Wyniki uzyskane dla energii powierzchniowej zrelaksowanych zewnętrznych płaszczyzn ograniczających nanokrystality tlenku cyrkonu są innowacyjne na skalę światową, podobnie jak autorska metoda rekonstrukcji kształtu nanokrystalitu na podstawie jednego obrazu HAADF/STEM.

Uważam, że recenzowana praca spełnia w pełni ustawowe warunki stawiane pracom doktorskim i wnioskuje o dopuszczenie mgr Joanny Gryboś do dalszego etapu przewodu doktorskiego oraz proponuję wyróżnienie tej pracy ze względu na oryginalność i innowacyjność uzyskanych wyników.

*Warszawa 26 kwietnia 2016 roku*

*Piotr Dziwiel*