



Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
tel. 61 8695 112, 234, fax 61 8684 524
www.ifmpan.poznan.pl

Prof. dr hab. Andrzej Jezierski

Poznań, 19.08.2020 r.

Ocena merytoryczna i metodologiczna rozprawy oraz ocena dorobku naukowego i aktywności naukowej dr Carmine Autieri w postępowaniu habilitacyjnym pt „New Phase of transition-metal oxides/ Nowe fazy tlenków metali przejściowych”

Dostarczona dokumentacja do oceny składa się: z wniosku, z autoreferatu w języku polskim i angielskim, wykazu osiągnięć oraz kopii dyplomu dra C. Autieri. Integralną częścią jest zbiór 7 publikacji stanowiących osiągnięcia habilitacyjne. Powyższa dokumentacja jest zgodna Ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art.219 ust.1 pkt.2).

Sylwetka Habilitanta

Carmine Autieri uzyskał tytuł magistra fizyki ciała stałego na Università degli Studi di Salerno we Włoszech roku 2008.

W roku 2012 Carmine Autieri uzyskał stopień doktora na Università degli Studi di Salerno (Włochy) za rozprawę pt. ” *Interplay of spin-orbital correlations and structural distortions in Ru- and Cr-bases perovskite systems*”.

W latach 2012-2013 dr Carmine Autieri przebywał w Jülich Forschungszentrum (Niemcy) w grupie prof. E. Pavarini na stażu podoktorskim.

W latach 2014/2015 Habilitant przebywał w Seagate Company w Derry (Wielka Brytania).

W latach 2013-2016 dr Carmine Autieri przebywał na stażu podoktorskim w Uppsala University (Szwecja) w grupie prof. B. Sanyal i prof. O. Erikssona.

W latach 2016-2018 Habilitant był na stażu podoktorskim w Instytucie SPIN-CNR (Włochy).

Od 1 czerwca 2018 roku dr Carmine Autieri jest zatrudniony na etacie adiunkta w International Centre for Interfacing Magnetism and Superconductivity with Topological Matters (MAGTOP) w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Według załączonej dokumentacji dr Carmine Autieri jest współautorem 35 publikacji (wg Bazy Web of Science Habilitant jest współautorem 42 prac, index h=11, cytowania bez autocytowań 145).

Dr Carmine Autieri jest współautorem rozdziału w książce Oxide Spintronics.

Omówienie i ocena osiągnięcia habilitacyjnego stanowiącego znaczny wkład rozwój dyscypliny (zgodnie z art. 219 ust.1. pkt.2 Ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce)

W skład osiągnięcia naukowego wchodzi cykl powiązanych tematycznie 7 publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych :

- p1.** C. Autieri, M. Cuoco and C. Noce: *Structural and electronic properties of Sr_2RuO_4 - $Sr_3Ru_2O_7$ heterostructures*. Phys. Rev. B 89, 075102 (2014). (IF=3.736).
- p2.** C. Autieri and B. Sanyal: *Unusual ferromagnetic $YMnO_3$ phase in $YMnO_3$ - $La_xSr_{1-x}MnO_3$ heterostructures*. New J. Phys. 16, 113031 (2014). (IF=3.558).
- p3.** S. Roy, C. Autieri, B. Sanyal and T. Banerjee: *Interface control of electronic transport across the magnetic phase transition in $SrRuO_3$ / $SrTiO_3$ heterointerface*. Sci. Rep. 5, 15747 (2015). (IF=5.228).
- p4.** C. Autieri: *Antiferromagnetic and xy ferro-orbital order in insulating $SrRuO_3$ thin films with SrO termination*. J. Phys. Condens. Matter. 28(42):426004 (2016). (IF=2.649).
- p5.** D. J. Groenendijk, C. Autieri, J. Girovsky, M. Carmen Martinez-Velarte, N. Manca, G. Mattoni, A. M.R. V. L. Monteiro, N. Gauquelin, J. Verbeeck, A. F. Otte, M. Gabay, S. Picozzi, and A. D. Caviglia: *Spin-orbit semimetal $SrIrO_3$ in the two-dimensional limit*. Phys. Rev. Lett. 119, 256403 (2017). (IF=8.839).
- p6.** M. Asa, G. Vinai, J. L. Hart, C. Autieri, C. Rinaldi, P. Torelli, G. Panaccione, M. L. Taheri, S. Picozzi and M. Cantoni: *Interdiffusion-driven synthesis of cubic Chromium (III) oxide on $BaTiO_3$* . Phys. Rev. Materials 2, 033401 (2018). (IF=2.926).
- p7.** M. Asa, C. Autieri, C. Barone C. Mauro, S. Picozzi, S. Pagano and M. Cantoni. *Disclosing anti-ferromagnetism in tetragonal Cr_2O_3 by electrical measurements*. Phys. Rev. B 100, 174423 (2019) (IF=3.736)

Z oświadczeń współautorów wynika, że dr Carmine Autieri wykonał samodzielnie obliczenia struktury elektronowej i własności magnetycznych badanych układów.

Osiągnięcie naukowe zatytułowane „Nowe fazy tlenków metali przejściowych” obejmuje następujące zagadnienia:

- Przejście metal-izolator w ultracienkich warstwach $\text{Sr}(\text{Ru},\text{Ir})\text{O}_3$ (prace p4, p5)
- Właściwości strukturalne, elektronowe i magnetyczne na granicy faz strontowych tlenków rutenu (praca p1, p3)
- Przesunięcie pionowe w heterostrukturach (prace p2)
- Zdefektowana faza tetragonalna tlenków chromu (prace p6, p7)

Tematyka badań Habilitanta obejmuje zjawiska fizyczno-chemiczne zachodzące w pobliżu powierzchni tlenków metali przejściowych. Są to problemy bardzo interesujące, ale zarazem wymagające zaawansowanych obliczeń teoretycznych. W przypadku układów tlenkowych w obliczenia z pierwszych zasad należy uwzględnić wpływ korelacji elektronowych. W metodach DFT często stosuje się przybliżenie GGA+U, choć w przypadku pojawienia się przerwy energetycznej stosuje się metody hybrydowe w celu uzyskania dokładnych wartości przerw. Bardzo istotnym problemem w przypadku powierzchni jest problem dyfuzji oraz niedopasowania strukturalnego dwóch różnych układów. W takim przypadku często stosuje się relaksacje położenia atomów.

Metody obliczeniowe oraz przyjęte przybliżenia

Dr Carmine Autieri wykonał większość obliczeń struktury elektronowej oraz własności magnetycznych korzystając z programu VASP(Vienna Ab initio Simulation Package) opartego o pseudopotencjały. W pracy p1 Habilitant zastosował kod ABINIT, natomiast w pracy p1, p2, p3 zastosowany został program Wannier90 przy wyznaczeniu efektywnego Hamiltonianu ciasnego wiązania w bazie funkcji Wanniera. W obliczeniach zostały zastosowane następujące przybliżenia: PBE, PBEsol, LSDA+U.

Głównym zagadnieniem badanym przez Habilitanta był wpływ wymiarowości na strukturę elektronową oraz własności magnetyczne układów tlenkowych (heterostruktur). Zasadniczym problemem w tych badaniach była relaksacja położenia atomów w międzywierzchniach. Zmiana struktury krystalicznej w istotny sposób wpływała na własności elektronowe i magnetyczne w tym na przejścia ferro- antyferromagnetyzm w układach tlenkowych. Właściwości strukturalne, elektronowe i magnetyczne tlenków metali przejściowych są badane zarówno doświadczalnie jak i teoretycznie przez wiele zespołów badawczych. Powiązanie obliczeń teoretycznych z nowymi wynikami doświadczalnymi jest bardzo cenne z punktu interpretacji zjawisk fizycznych zachodzących w tych układach. Stąd też przedstawione prace jako osiągnięcie habilitacyjne są bardzo interesujące i wnoszą do tej dziedziny znaczący wkład. Badania teoretyczne dra Carmine Autieri koncentrują się nie-

zależnie od materiału na zjawiskach fizycznych zachodzących pomiędzy powierzchniami różnych tlenków. Przyjęta metoda obliczeń (program VASP) oraz wybór formy potencjałów wymiennie-korelacyjnych (LSDA+U) umożliwiły Habilitantowi wyjaśnienie teoretyczne wielu interesujących wyników doświadczalnych. Szkoda, że dr Carmine Autieri nie zastosował innych przybliżeń dostępnych w programie VASP (np. potencjały hybrydowe B3L4P, HSE, PBO0), które być może dałyby lepszą zgodność z eksperymentem.

Część teoretyczna przedstawiona w publikacjach (p1, p3, p5, p6, p7) jest rezultatem obliczeń wykonanych przez dra Carmine Autieri zgodnie z oświadczeniami współautorów. Na szczególną uwagę zasługują dwie prace teoretyczne (p2 i p4), w których udział Habilitanta jest znaczący.

Omówienie głównych rezultatów z prac będących osiągnięciem habilitacyjnym.

W pracach p1 i p3 wyznaczone zostały właściwości strukturalne, elektronowe i magnetyczne na granicy faz strontowych tlenków rutenu w heterostrukturach $\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ oraz $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. W pracy p1 dr Carmine Autieri zastosował (program ABINIT w przybliżeniu GGA do wyznaczenia struktury elektronowej Sr_2RuO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ oraz heterostruktury HET33 zbudowanych z Sr_2RuO_4 i $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. W zrelaksowanej heterostrukturze zaobserwowano zmiany struktury elektronowej w pobliżu powierzchni Fermiego. Zanalizowano wpływ wiązań Sr-O i Ru-O na strukturę elektronową układu. Zbadano zmianę położenia osoblności Van Hove'a (VHS) w supersieci w porównaniu z fazami czystymi. Stwierdzono, że wzrost gęstości stanów na poziomie Fermiego oraz zmiana szerokości pasma prowadzi do niestabilności ferromagnetycznej. Teoretyczna analiza została wzmocniona o analizę w oparciu o efektywny hamiltonian ciasnego wiązania na bazie zlokalizowanych funkcji Wanniera. Rezultaty teoretyczne oraz szczegółowa analiza zmiany struktury elektronowej na powierzchni pomiędzy Sr_2RuO_4 a $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ daje nowe informacje o własnościach elektronowych takich heterostruktur.

W pracy p3 Habilitant zastosował program VASP w przybliżeniu Perdew-Zunger z parametryzacją Ceperly-Alder do obliczenia struktury elektronowej układu $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. Praca p3 zawiera wyniki doświadczalne oraz analizę teoretyczną opartą o obliczenia z pierwszych zasad. W pracy p3 badany był transport w nanoskali metodą balistycznej mikroskopii emisyjnej elektronów (BEEM). Dr Carmine Autieri wykonał obliczenia dla superkomórki z 3,6 i 9 komórek $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ rozdzielonych 12Å pustą przestrzenią w celu uzyskania warstwy. Obliczenia zostały wykonane dla fazy niemagnetycznej (RT) i ferromagnetycznej (LT). Taka superkomórka została zrelaksowana w celu otrzymania stabilnej energetycznie struktury. Obliczenia zostały wykonane w przybliżeniu LSDA+U dla $U=5$ eV, $J=0.64$ eV dla Ti 3d oraz $U=0.3$ eV $J=0.05$ eV dla Ru 4d. Zastosowane został także program Wannier90 w celu analizy funkcji Wanniera. W pracy pokazano, że na granicy

faz następuje znacząca zmiana geometrii i struktury co się objawia w zmianie charakterystyk transportowych w magnetycznym przejściu fazowym w złożonych heterostrukturach tlenkowych.

W pracach p1 i p3 dr Carmine Autieri pokazał jak zmieniają się własności strukturalne i elektronowe dla supersieci rutenowych.

W pracach p4 i p5 zbadane było przejście metal-izolator w ultra cienkich warstwach $\text{SrRu}(\text{Ir})\text{O}_3$. W pracy p4 Habilitant jest jedynym autorem. W pracy tej zostały wyznaczone własności strukturalne elektronowe i magnetyczne cienkich warstw SrRuO_3 osadzanych na SrTiO_3 .

Obliczenia zostały wykonane dla supersieci składającej się od 1-4 warstw $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. Wolna przestrzeń pomiędzy supersieciami wynosiła 12 Å. W pracy określona została różnica energii na superkomórce między fazą antyferromagnetyczną i ferromagnetyczną w funkcji liczby komórek elementarnych dla różnych wartości parametru U w przybliżeniu LSDA+ U . Wyniki teoretyczne pokazały, że stan podstawowy w takich heterostrukturach zależy od przyjętych wartości parametrów U i modelu struktury (rys, 12 w pracy p4).

Praca p5 jest publikacją, w której wyniki eksperymentalne zostały wsparte obliczeniami z pierwszych zasad wykonanych przez Habilitanta. Pomiary doświadczalne (HAADF STEM, XPS) wskazywały na przejście półmetal –izolator pomiędzy strukturą złożoną z 4 i 3 komórek elementarnych. Dr Carmine Autieri obliczył strukturę elektronową w przybliżeniu LSDA+ U dla 4 i 3 komórek elementarnych SrIrO_3 osadzonych na SrTiO_3 . Wyniki teoretyczne potwierdziły obserwację eksperymentalną dotyczącą przejścia półmetal - izolator.

W pracach p6 i p7 zbadana została struktura elektronowa w przybliżeniu LSDA+ U ($U=0, 6$ eV) ultracienkich warstw Cr_2O_3 osadzonych na zdefektowanej soli kuchennej i korundzie. Wyznaczona została przerwa energetyczna dla obu przypadków. W oparciu o obliczenia z pierwszych zasad i model Heisenberga określona została temperatura krytyczna. Wyniki teoretyczne pokazały, że tetragonalny Cr_2O_3 posiada antyferromagnetyczny stan podstawowy.

Praca p2, w której Habilitant ma także znaczący udział dotyczy trochę innego układu. Dr Carmine Autieri zbadał własności strukturalne, elektronowe i magnetyczne heterostruktur $\text{YMnO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Zbadane zostały własności struktury zbudowanej z dwóch oraz sześciu warstw YMnO_3 i LaSrMnO_3 . Obliczenia wykonano dla różnych wartości parametru U . Pokazano, że cztery fazy magnetyczne mają energię bliskie stanu podstawowego. Heterostruktura jest ferromagnetyczna dla wartości parametru $1.8 < U < 4.0$ eV. Obliczenia z pierwszych zasad pokazały, że warstwa międzywierzchniowa wykazuje półmetaliczne zachowanie ferromagnetyczne. Zaproponowano także mikroskopowy mechanizm przesunięcia poziomego i pionowego w heterostrukturach $\text{YMnO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$.

Dorobek naukowy dra Carmine Autieri można podzielić na dwie grupy. Prace p1, p3, p5, p6, p7 oraz p2 i p4. W pierwsza grupa prac jest doświadczalnie-teoretyczna, druga tylko teoretycz-

na. Udział Habilitanta w pierwszej grupie prac polegał na wykonaniu obliczeń z pierwszych zasad, które umożliwiły interpretacje nowych wyników doświadczalnych. W drugiej grupie prac dr Carmine Autieri zbadał własności strukturalne, elektronowe i magnetyczne $\text{YMnO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (praca p2) oraz $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (praca p4). Te dwie ostatnie prace pokazują szerokie spektrum badawcze Habilitanta.

Analizując dorobek naukowy dra Carmine Autieri w szczególności 7 prac stanowiących osiągnięcie habilitacyjne można stwierdzić, że najważniejszymi osiągnięciami naukowymi są:

- Wyznaczenie struktury elektronowej oraz szczegółowa analiza procesów elektronowych zachodzących w heterostrukturze Sr_2RuO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, SrRuO_3 , SrIrO_3 (p1, p3, p4, p5)
- Kompleksowe zbadanie własności strukturalnych, elektronowych, magnetycznych heterostruktur $\text{YMnO}_3/\text{LaSrMnO}_3$. Pokazano, że warstwa międzywierzchniowa wykazuje półmetaliczne zachowanie ferromagnetyczne. Obliczenia teoretyczne pozwoliły wyjaśnić przesunięcie poziome i pionowe obserwowane w pętłach histerezy (p2).
- Wyznaczenie struktury elektronowej Cr_2O_3 o zdefektowanej strukturze soli kuchennej i korundu Dla różnych wartości parametru U w przybliżeniu LSDA+U. Określenie wartości przerwy energetycznej dla obu przypadków. Teoretyczne wyznaczenie temperatury krytycznej w przybliżeniu pola średniego dla Cr_2O_3 (p6, p7).

Osiągnięcie habilitacyjne dra Carmine Autieri można podsumować następującymi wnioskami: Habilitant we wszystkich pracach wykonał samodzielnie obliczenia struktury elektronowej i własności magnetycznych dla badanych nowych układów. Były to obliczenia dla złożonych heterostruktur tlenków metali przejściowych. Każda nowa struktura została zrelaksowana w celu osiągnięcia najniższej całkowitej energii. W obliczeniach dla układów tlenkowych został uwzględniony wpływ korelacji elektronowych w przybliżeniu LSDA+U. Wartości parametrów U były zmieniane, w celu osiągnięcia wyników zbliżonych do eksperymentu. Istotnym elementem obliczeń było zbadanie wpływu wielkości heterostruktury na własności magnetyczne w szczególności na przejście ferro-antyferromagnetyczne w badanych układach. W celu szczegółowej analizy wyników doświadczalnych analizowano także typy oddziaływań w modelu Heisenberga. Uważam, że wyniki przedstawione w publikacjach p1-p7 są interesujące i wnoszą nowe informacje o zjawiskach fizyczno-chemicznych zachodzących na powierzchni tlenków metali przejściowych co może stanowić cenną informację dla zespołów doświadczalnych.

Ocena pozostałego dorobku naukowego Habilitanta

Poza 7 pracami, które stanowią dorobek habilitacyjny, dr Carmine Autieri jest współautorem 35 publikacji w czasopismach międzynarodowych. Prace te powstały we współpracy z zespołami doświadczalnymi i udział dra Carmine Autieri polegał na wykonaniu obliczeń z pierwszych zasad własności elektronowych i magnetycznych badanych układów.

Podsumowanie dorobku naukowego

Na osiągnięcie naukowe dra Carmine Autieri składa się 7 publikacji w czasopismach o dużym IF. W jednej pracy dr Carmine Autieri jest jedynym autorem, w pozostałych publikacjach jego rola jest jasno określona przez oświadczenia współautorów. Główne osiągnięcia przedstawiłem powyżej.

Badania dra Carmine Autieri obejmowały własności elektronowe i magnetyczne obszarów wewnątrz warstwy złożonej z różnych materiałów. Wyniki teoretyczne pozwoliły wyjaśnić wiele ciekawych wyników doświadczalnych. Jedyną uwagą dotyczącą obliczeń może być forma uwzględnienia efektów korelacyjnych w układach tlenkowych. W literaturze znane są także inne przybliżenia, które zostały zastosowane także w programie VASP. Habilitant podaje w autoreferacie, że przyjęte przybliżenia najlepiej stosują się do badanych układów.

Analizując szczegółowo dorobek publikacyjny Habilitanta należy stwierdzić, że opanował On bardzo dobrze metody obliczeniowe, które zostały zastosowane do złożonych układów fizycznych. Obliczenia z pierwszych zasad dla tak złożonych układów, a w szczególności dla układów warstwowych nie są trywialne i wymagają dobrej znajomości zarówno teorii jak i wyników doświadczalnych. Habilitant większość wyników otrzymał stosując metodę pseudopotencjałów zastosowaną w kodzie VASP, który umożliwia zbadanie własności elektronowych i magnetycznych dużych układów. Należy podkreślić bardzo ścisły związek Jego obliczeń teoretycznych z eksperymentem. Dzięki analizie teoretycznej prace nabrały większej wartości naukowej i zostały opublikowane w znaczących czasopismach naukowych. Przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe doskonale wpisuje się w temat rozprawy pt. „Nowe fazy tlenków metali przejściowych „

Ocena istotnej aktywności naukowej

Po otrzymaniu stopnia doktora dr Carmine Autieri wygłosił 2 wykłady na zaproszenie na międzynarodowych konferencjach (Włochy i Polska) oraz miał 11 prezentacji swoich wyników na międzynarodowych konferencjach. Dr Carmine Autieri brał udział w organizacji dwóch międzynarodowych konferencji.

Dr C. Autieri prowadził wykłady dla studentów z teorii DFT dla studentów na szkołach międzynarodowych.

Habilitant był także współpromotorem trzech prac magisterskich (Włochy, Szwecja) oraz jest promotorem pomocniczym dwóch doktorantów w IF PAN.

Dr Carmine Autieri recenzował liczne prace w czasopismach międzynarodowych (ACS Applied Materials & Interfaces, 2D Materials, Scientific Reports, JAP, J.Phys. Condens. Matter., Materials Chemistry and Physics, J. Electronic).

Dr Carmine Autieri brał udział w projekcie EU Nu-MATHIMO.

Habilitant odbył liczne staże podoktorskie (Niemcy, Anglia, Szwecja, Włochy)

Powyższe fakty świadczą o dużej mobilności Habilitanta, dzięki czemu zdobył cenne doświadczenie naukowe i możliwość współpracy z grupami doświadczalnymi.

Podsumowanie i ocena końcowa

Zgodnie z umową nr 22/2020 §3 pkt 1. recenzja powinna zawierać ocenę merytoryczną i metodologiczną rozprawy, ocenę dorobku osoby ubiegającej się o stopień naukowy oraz wniosek końcowy. Do oceny został dostarczony autoreferat w języku angielski oraz wersja w języku polskim. Biorąc pod uwagę narodowość Habilitanta można pominąć niedoskonałości autoreferatu w wersji polskiej, choć odniosłem wrażenie, że wersja polska jest tłumaczeniem części prac opublikowanych. Wersja angielska jest merytoryczna i dr Carmine Autieri przedstawił w niej główne Swoje osiągnięcia. Szkoda jedynie, że Habilitant nie dołączył kopii pdf swoich 7 publikacji, co nie wymagałoby szukania tych prac w bazie danych. Nie mniej te drobne uchybienia nie wpływają na moją pozytywną ocenę dorobku naukowego dra Carmine Autieri.

Dokładna analiza dorobku naukowego oraz aktywności naukowej dra Carmine Autieri pozwala stwierdzić, że Jego dorobek naukowy oraz osiągnięcia we współpracy naukowej spełniają wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora habilitowanego zgodnie z art. 219 ust.1. pkt.2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz.1668 ze zm.) Biorąc pod uwagę powyższe fakty, popieram wniosek o nadanie doktorowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne i wnioskuję o dopuszczenie dra Carmine Autieri do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

