



Kraków, 8.09.2023

Dr hab. inż. Michał Krupiński
Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
w Krakowie

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Krzysztofa Pitali
pt. „Wysokorozdzielcza spektroskopia rentgenowska
nanostrukturyzowanych magnetycznych tlenków żelaza”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Krzysztofa Pitali została przygotowana w Akademii Górniczo-Hutniczej pod kierunkiem dr hab. inż. Marcina Sikory oraz dr inż. Marcina Żywczaka. Praca ma charakter doświadczalny z zakresu fizyki ciała stałego i dotyczy metod preparatyki cienkich warstw oraz nanostruktur tlenków żelaza, a także badań ich struktury lokalnej i własności magnetycznych. Najważniejsze wyniki przedstawione w pracy zostały uzyskane za pomocą spektroskopii rentgenowskiej ze szczególnym uwzględnieniem metody rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieniowania X z magnetycznym dichroizmem kołowym (RIXS-MCD), które zostały uzyskane w pomiarach z wykorzystaniem synchrotronu Soleil w Saint-Aubin oraz dodatkowo Europejskiego Synchrotronu w Grenoble.

Układ i zawartość pracy

Rozprawa doktorska mgr. Krzysztofa Pitali zredagowana jest poprawnie i logicznie. Zawiera streszczenie, typowy układ rozdziałów oraz wykaz skrótów, bibliografię, spis rysunków, tabel, publikacji i wystąpień konferencyjnych. Praca liczy 138 stron i została napisana w języku polskim. Omówienie zastosowanych technik badawczych oraz same wyniki badań przedstawione są w formie graficznej na 68 rysunkach, a wartości liczbowe zaprezentowane są w 4 tabelach. Spis literatury składa się ze 141 pozycji istotnych dla rozpatrywanych w rozprawie zagadnień.

Wstęp pracy (rozdział 4) stanowi krótkie omówienie najważniejszych typów faz magnetycznych, ich podstawowych własności oraz źródeł anizotropii magnetycznej, ze szczególnym uwzględnieniem anizotropii magnetokrystalicznej oraz anizotropii kształtu. W tej części pracy opisano także strukturę trzech tlenków żelaza, tj. magnetytu, maghemitu oraz hematytu.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

W rozdziale piątym rozprawy zdefiniowane są cele prowadzonych badań wraz z określeniem stojącej za nimi motywacji. Doktorant słusznie zauważa, że anizotropia magnetyczna jest jednym z kluczowych parametrów materiałów magnetycznych. Jednakże anizotropia większości ferrimagnetycznych tlenków jest zbyt niska, co utrudnia ich zastosowanie np. w urządzeniach spintronicznych. Założoną hipotezą było to, że zmiany wymiarowości, tekstury oraz struktury lokalnej tlenków żelaza mogą posłużyć do kształtowania ich własności magnetycznych, a także zwiększyć ich anizotropię. Doniesienia literaturowe wskazują, że podejście to jest skuteczne w przypadku innych nanomateriałów ferri- i ferromagnetycznych, dlatego też postawiony cel uznać należy za uzasadniony, a tematyka pracy dobrze wpisuje w aktualne trendy badań w obszarze nanomagnetyzmu. Dodatkowo wybór metody rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieniowania X z magnetycznym dichroizmem kołowym (RIXS-MCD) oraz magnetometrii RIXS-MCD podwyższa oryginalność podejścia, jako że techniki te, poprzez dużą precyzję i selektywność, są w stanie dostarczyć informacji niedostępnych klasycznym metodom pomiarowym.

W rozdziale szóstym opisano techniki użyte do wytwarzania cienkich warstw tlenków żelaza. Przedstawione metody preparatyki, takie jak reaktywne rozpylanie magnetronowe oraz osadzanie z wykorzystaniem lasera impulsowego, są dobrze znanymi metodami wytwarzania cienkich warstw, dlatego nie dziwi ich skrótowy opis. Wydaje się jednak, że Autor powinien poświęcić kilka zdań na wyjaśnienie roli azotu w procesie depozycji, szczególnie że w następnych paragrafach zaprezentowane są wyniki pokazujące, że gaz ten ma znaczący wpływ na anizotropię i własności magnetyczne wytwarzanych układów. Dlatego też powinno zostać wyjaśnione, jaki jest jego udział w modyfikacji struktury na etapie wzrostu warstwy.

Następne części tego samego rozdziału zawierają opis metod nanostrukturyzacji oraz technik charakteryzacji próbek. Ostatnią część stanowi wprowadzenie do metod spektroskopii rentgenowskiej z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Na 20 stronach Autor opisuje procesy fizyczne oddziaływania promieniowania X z materią, porównuje ze sobą wybrane techniki pomiarowe, wskazując ich wady i zalety oraz przedstawia metody rejestracji i analizy sygnału spektroskopowego. Ta część pracy przedstawia w mojej opinii wysoki walor edukacyjny i stanowi jeden z najważniejszych fragmentów dysertacji. W szczególności na uwagę zasługuje opis metody RIXS-MCD oraz magnetometrii RIXS-MCD, w którym klarownie wyjaśnione są ich podstawy fizyczne wraz z odpowiednimi przykładami.

W kolejnym, najobszerniejszym rozdziale przedstawiono opis wyników, które omówione są w dwóch podrozdziałach. W pierwszym z nich Autor prezentuje wyniki pomiarów dla nanokompozytów otrzymanych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego, podczas gdy w drugim skupia się na nanostrukturach magnetytu wytwarzanych za pomocą litografii elektronowej. Każdy z podrozdziałów rozpoczyna się opisem metod preparatyki próbek, przy czym najwięcej miejsca Doktorant poświęca technice litografii elektronowej, opisując równocześnie napotkane problemy podczas kolejnych kroków procesu. Najobszerniejszą



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

część rozdziału 7 stanowi opis i analiza wyników pomiarów spektroskopii rentgenowskiej oraz magnetometrii RIXS-MCD. Przedstawiony materiał badawczy należy uznać za bogaty i ciekawy. Jego analiza przedstawiona jest w sposób rzetelny i zgodny ze standardami pracy naukowej.

Rozdział ósmy zawiera krótką dyskusję najważniejszych rezultatów zakończoną zwięzłym podsumowaniem.

Ocena merytoryczna

Wykonywane i przedstawione w pracy pomiary i analizy wpisują się w tematykę badań prowadzonych w AGH. Podjęty został aktualny temat badawczy, a mgr Krzysztof Pitala uzyskał szereg interesujących wyników. Pomimo że w większości omówionych przypadków uzyskane zmiany anizotropii warstw tlenków żelaza są niewielkie, to docenić należy mnogość technik i podejść służących preparatyce próbek oraz systematyczność badań przeprowadzonych za pomocą metod spektroskopii rentgenowskiej.

W mojej opinii szczególnie interesującym fragmentem pracy jest zaprezentowanie jak lokalne uszkodzenia struktury magnetytu spowodowane nanostrukturyzacją wpływają na kształt widma w obszarze przedkrawędziowym krawędzi K żelaza. Serie pomiarów dla wielu próbek o różnej wielkości struktur dostarczają systematycznej informacji, która może być wykorzystana w przyszłości przez inne grupy do oceny jakości nanostruktur, a także może posłużyć do weryfikacji, która z metod nanostrukturyzacji w najmniejszym stopniu ingeruje w strukturę lokalną materiału. Cennym uzupełnieniem danych doświadczalnych są wyniki symulacji przedstawione w rozdziale 7.2, demonstrujące jakościowe zmiany obszaru przedkrawędziowego spowodowane trawieniem jonowym. Na ich podstawie autor zaproponował, że proces trawienia powoduje pojawianie się jonów żelaza w niezapełnionych lukach w strukturze spinelu. Sugestia ta jest ciekawą propozycją zasługującą w mojej opinii na dalsze badania.

Jeżeli chodzi o techniczny i pomiarowy aspekt badań, na uwagę zasługuje korekta sygnału uzyskanego z magnetometrii wibracyjnej za pomocą wyników pomiarów RIXS-MCD. Tego typu korekty nie są typowym podejściem spotykanym w magnetyzmie i dlatego należy docenić je jako rzadkie i oryginalne. Zaproponowana metoda pozwoliła w szczególności określić udział fazy paramagnetycznej w cienkiej warstwie magnetytu, co byłoby trudne za pomocą metod klasycznej magnetometrii. Wartościowe jest także opisanie problemów napotkanych podczas preparatyki próbek oraz sposobów radzenia sobie z nimi. Z jednej strony, ich opis świadczy o umiejętności samodzielnego prowadzenia prac eksperymentalnych z zakresu fizyki nanomateriałów. Z drugiej, zwiększa edukacyjną wartość pracy, stanowiąc cenną informację dla osób chcących rozpocząć lub kontynuować tego typu badania.

Niestety, Autor nie ustrzegł się licznych, choć drobnych omyłek językowych (np. „implementowane jony argonu” zamiast „implantowane jony argonu”), gramatycznych



i ortograficznych (np. „hematyt” przez „ch”), które utrudniają miejscami odbiór treści pracy. W kilku fragmentach pojawiają się również drobne nieścisłości merytoryczne. Wybrane z nich przytaczam poniżej:

1. W pracy używane są różne jednostki natężenia pola magnetycznego, np. na str. 20 mamy kA/m oraz natężenie pola w przeliczeniu na tesle, natomiast na str. 25 ta sama wielkość fizyczna wyrażona jest w kOe. Zwyczajowo w tego typu opracowaniach powinno stosować się spójny system jednostek.
2. Na stronie 25 czytamy: „Na rysunku 4.6 przedstawiono zależność namagnesowania monokryształu Fe_3O_4 w kierunku dwóch osi krystalograficznych w temperaturze ciekłego helu”. Nie jest to zgodne z danymi na wykresie, gdzie widzimy zależności dla trzech osi krystalograficznych, zmierzone w temperaturze 295 K.
3. Na stronie 29 czytamy „Powstawanie domen magnetycznych wynika z konkurencji różnych energii wewnętrznych, takich jak energia wymiany, energia magnetostrykcyjna i energia anizotropii magnetokrystalicznej.” Brakło tutaj wzmianki o energii oddziaływania dipolowego pomiędzy momentami magnetycznymi, która jest kluczowa w procesie powstawania domen magnetycznych.
4. Na stronie 44 Autor twierdzi, że „Magnetometr typu VSM (...) działa w oparciu o prawo Faradaya, które mówi, że siła elektromotoryczna indukcji jest proporcjonalna do strumienia pola magnetycznego zgodnie z zależnością opisaną wzorem 6.1” Nie jest to prawdą, gdyż zgodnie z przytoczoną zależnością siła elektromotoryczna indukcji jest proporcjonalna do pochodnej po czasie lub do szybkości zmian strumienia pola magnetycznego.
5. Stwierdzenie na stronie 50, mówiące że „Poszerzenie to wynika z zasady nieoznaczoności Heisenberga, która mówi, iż iloczyn niepewności pomiaru energii oraz niepewność pomiaru czasu jest mniejszy lub równy połowie zredukowanej stałej Plancka.” nie jest poprawne. Z przytoczonej zasady Heisenberga wynika, że odpowiedni iloczyn nieokreśloności energii i czasu jest większy lub równy połowie zredukowanej stałej Plancka.
6. Struktura typu planszy szachowej opisana na stronach 90 – 93 jako „chess” jest inaczej przedstawiona w tekście i na rysunku 7.12, a inaczej prezentuje się na rysunku 7.13. Podczas gdy na rysunku 7.12 kwadraty magnetytu dotykają się rogami, na obrazie SEM są oddalone od siebie, a ich geometria ułożenia jest inna. Jest to niespójność, która powinna zostać wyjaśniona.
7. Na stronie 96 czytamy „Proces przeprowadzono przy użyciu apertury 30 μm , przy prądzie 20 kV oraz zoptymalizowanej przez proces dawce naświetlania (...)” Zdanie to jest nieprecyzyjne, bo nie jest jasne co oznacza prąd 20 kV. Wskazane byłoby również podanie ilościowej informacji dotyczącej zastosowanej dawki.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Podczas czytania rozprawy nasunęły mi się również dodatkowe pytania i zwracam się z prośbą do Doktoranta o odpowiedź na nie podczas obrony.

1. Autor wspomina, że rozmiar wiązki promieniowania synchrotronowego był mniejszy niż wielkość obszarów poddanych nanostrukturyzacji, jednak nie podaje konkretnej liczby. Ile wynosił ten parametr w przeprowadzanych eksperymentach?
2. Jaki był cel wprowadzania warstw tytanu pomiędzy warstwy tlenku żelaza? Dlaczego został wybrany ten właśnie pierwiastek?
3. Na stronie 69 czytamy, że „W przypadku NC1 pole koercji ma podobną wartość w obu geometriach (6,4 mT dla orientacji równoległej oraz 5,6 mT dla prostopadłej)”. Są to wartości indukcji pola porównywalne z indukcją remanencji własnej typowych magnesów wykorzystywanych w magnetometrach typu VSM. Jaka jest niepewność pomiaru zaprezentowanych wartości i czy poprawka na remanencję własną magnesu została uwzględniona w powyższych wynikach?
4. Autor opisuje w rozdziale 7 procedurę dopasowania zależności 7.1. do wyników przedstawionych na rysunku 7.2., jednakże wartości parametrów tego dopasowania (A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 , B_3) nie są wyszczególnione w pracy. Uważam, że cenne byłoby przedstawienie tych parametrów w formie tabeli.
5. Jedną z ważniejszych metod doświadczalnych używanych przez Autora do badania tekstury i struktury krystalicznej warstw tlenków żelaza była transmisyjna mikroskopia elektronowa, czego dobrym przykładem jest rysunek 7.3. Czy Autor próbował również zastosować metody dyfrakcyjne (np. dyfrakcję elektronów lub promieniowania X) w celu określenia stopnia stekstrowania próbek oraz określenia wielkości i kształtu krystalitów?
6. Na stronie 82 czytamy, że „Słaba anizotropia pozostałych próbek, jest prawdopodobnie wynikiem oddziaływania międzycząsteczkowego małych, sferycznych superparamagnetycznych wtrąceń umieszczonych w maghemitowej matrycy.” Czy autor mógłby rozwinąć tę hipotezę? Jakie oddziaływania międzycząsteczkowe Autor ma na myśli i jaki jest proponowany mechanizm obniżenia z ich udziałem anizotropii?
7. Jedną z serii próbek została pokryta warstwą miedzi oraz kobaltu, w celu dodatkowej modyfikacji anizotropii powierzchni. Jaki jest mechanizm modyfikacji anizotropii w tego typu układach i dlaczego na warstwy przykrywające zostały wybrane kobalt i miedź? Zaprezentowane w rozprawie wyniki pokazują, że dla tej serii próbek modyfikacja anizotropii magnetycznej nie jest duża. Proszę o wyjaśnienie, czy brak tej modyfikacji wynika z dyfuzji atomów kobaltu i miedzi w głąb warstwy?
8. Dlaczego na skanach EDX zaprezentowanych na stronie 100, rysunek 7.19., dla próbek CuCo_Fe3O4:nS_100nm nie jest widoczny sygnał od kobaltu?



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Ocena końcowa

Drobne uchybienia redakcyjne lub nieścisłości pojawiające się w pracy nie zmieniają mojej opinii o rzetelności Autora. Dysertacja napisana jest naukowym językiem i prezentuje dużą wiedzę teoretyczną Doktoranta w zakresie poruszanej tematyki. Przedstawione wyniki świadczą o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej polegającej na przeprowadzaniu eksperymentów, analizie wyników, ich dyskusji oraz wyciągania wniosków. Konkludując uważam, że rozprawa doktorska mgr. Krzysztofa Pitali pt. „Wysokorozdzielcza spektroskopia rentgenowska nanostrukturyzowanych magnetycznych tlenków żelaza” zawiera wartościowe wyniki, prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wnosi istotny wkład w rozwój nanomagnetyzmu, a w szczególności w zrozumienie wpływu nanostrukturyzacji na anizotropię i strukturę lokalną cienkich warstw tlenków żelaza. Rozprawa spełnia wszystkie kryteria stawiane kandydatom do stopnia doktora w Ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. 2023 poz. 742 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie pracy do obrony, a Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mieczysław Krupniński