

Recenzja pracy doktorskiej

Mgr inż. Juliusza Kuciakowskiego

Ewolucja struktury i magnetyzmu nanocząstek ferrytów badana podczas wzrostu z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej

Praca doktorska mgr inż. Juliusza Kuciakowskiego mieści się w nurcie bardzo aktualnych badań nanocząstek, a w szczególności nanocząstek posiadających właściwości magnetyczne. Badane były nanocząstki magnetytu (Fe_3O_4) i ferrytu kobaltowego (CoFe_2O_4). Dzięki możliwości przeprowadzenia badań na dużym urządzeniu badawczym – największym w Europie synchrotronie badawczym Europejskiego Ośrodka Promieniowania Synchrotronowego (ESRF) w Grenoble doktorant stosując wysokorozdzielczą spektroskopię rentgenowską z zastosowaniem dichroizmu (RIXS-MCD) mógł śledzić i opisać ewolucje struktury i właściwości magnetycznych nanocząstek ferrytów podczas ich wzrostu, co lokuje jego prace w czołówce światowej.

Praca jest bardzo obszerna, liczy 164 strony i zawiera 7 rozdziałów. Bardzo bogata jest też lista referencji dobrze dobranych i licząca 191 pozycji. Praca jest napisana jasno i zrozumiale z dużą dbałością o szczegóły i o stronę edytorską pracy.

Pracę rozpoczyna Wstęp, który jest nietypowy, bo zawiera skrót pracy, podziękowania oraz informacje o prezentacjach wyników pracy na konferencjach naukowych oraz o publikacji wyników, w której doktorant jest pierwszym autorem. Rozdział 2 „Koncept badań” zawiera wprowadzenie w zagadnienia fizyki nanocząstek, których dotyczy praca oraz omówienie struktury i zakresu badań prezentowanych w pracy. W obszernym rozdziale 3 autor omawia podstawy teoretyczne zarówno technik badawczych, które stosował w zakresie promieniowania synchrotronowego, jak i opisuje magnetyzm nanocząstek oraz właściwości fizyczne magnetytu i ferrytu kobaltowego, które były materiałem wyjściowym badanych nanocząstek.

Rozdział 4 zawiera bardzo dobre omówienia stosowanej przez autora metodyki otrzymywania nanocząstek jak i zastosowanych technik badawczych.

W podrozdziale 4.1 autor przedstawia i uzasadnia wybór technologii chemicznej, przy zastosowaniu której obserwowano proces wzrostu nanocząstek przy optymalnie wybranych temperaturach z zakresu 160 – 200 °C. Maksymalny czas wzrostu wynosił ~ 180 min, co pozwoliło obserwować proces wzrostu cząstek „in situ”. W tym celu zbudowano bardzo pomysłowy piecyk. Do badania technikami statycznymi przygotowywano próbki uzyskane po kolejnych czasach procesu wzrostu. Autor był tu na tyle precyzyjny, że przeanalizował możliwości „starzenia się” próbek mogącego wpływać na rozkład objętości nanocząstek na skutek ich przechowywania w temperaturze pokojowej. W wyniku tej analizy mógł

stwierdzić, że w próbkach przygotowanych do badań proces wzrostu cząstek w temperaturze pokojowej jest zaniedbywalny. Natomiast zaobserwowanie widm maghemitu w badaniach mossbauerowskich dało mu podstawę do stwierdzenia, że dochodzi do utleniania próbek magnetytów trakcie długiego przechowywania bez zmiany rozkładu rozmiarów nanocząstek.

W kolejnych podrozdziałach autor opisuje techniki badań klasycznych, które stosował do charakterystyki fizycznej badanych nanocząstek. Są to: mikroskopia elektronowa, nisko-kątowa dyfrakcja rentgenowska, magnetometria i spektroskopia mossbauerowska. Zastosowanie tych technik badawczych jest warte uznania, gdyż pozwoliło autorowi bardzo kompleksowo i spójnie zinterpretować uzyskane wyniki. Z kolei w podrozdziałach 4.6 do 4.9 obszernie omówione są szczegóły badań synchrotronowych, ze szczególnym uwzględnieniem techniki RIXS MCD i metodyki analizy wyników MCR-ALS.

W rozdziale 5 zaprezentowane są szczegółowo wyniki badań autora, a także zaproponowany przez autora model ewolucji magnetyzmu w rosnących cząstkach oraz wnioski. Zaproponowany model tworzenia uporządkowania magnetycznego w miarę wzrostu nanocząstek oparty na interpretacji wyników badań autora uważam za istotne osiągnięcie tej pracy. Rozdział 6 zawiera podsumowanie i syntetycznie przedstawione konkluzje autora.

Kluczowymi dla pracy były badania „in situ” przy zastosowaniu technik synchrotronowych nanocząstek magnetytu (Fe_3O_4) i ferrytu kobaltowego (CoFe_2O_4). Badano wzrost objętości nanocząstek i towarzyszące temu zmiany właściwości magnetycznych nanocząstek, a najciekawsze były obserwacje ewolucji struktury i związanego z tym procesu pojawiania się sprzężenia momentów magnetycznych atomów prowadzącego do uporządkowania magnetycznego. Zaobserwowano tu różnicę w procesie formowania struktury magnetycznej w nanocząstkach ferrytów na bazie atomów żelaza i kobaltu, co wiąże się z różnicą momentów magnetycznych i właściwości atomów żelaza i kobaltu.

W odniesieniu do istotnego dla pracy rozdziału 5, który zawiera prezentację wyników badań i ich interpretacje, przedstawiam tutaj szerzej moje uwagi i komentarze.

W podrozdziale 5.1 przedstawione są wyniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i nisko-kątowego rozpraszania elektronów (SAXS), ich analiza i interpretacja. Autor korzystając z profesjonalnych programów analizy wyznaczył rozkłady średnic obserwowane po kolejnych czasach procesu wzrostu zarówno na podstawie wyników TEM jak i SAXS. Rozkłady były dopasowywane funkcją log-normal i wyznaczono parametry tych rozkładów. Rozkłady średnic nanocząstek mieściły się w granicach od 0.5 do 6 nm dla czasu reakcji 9 min do 4-12 nm po czasie 180 min dla magnetytu i 1-4 (10 min) do 4-9 nm (178 min) dla ferrytu kobaltowego. Z uwagi na duże podobieństwo rozkładów wyznaczonych tymi technikami wyliczono średnie i dopasowano zależności D od czasu reakcji dla magnetytu i ferrytu kobaltowego. Na tej podstawie zaproponowano uśrednioną (dla wyników TEM i SAXS) zależność średnicy cząstek od czasu reakcji $D(t) = At^{0.5}$. Moim zdaniem bliższa rzeczywistości byłaby zależność $\sim 1/3$ (jak dla ferrytu kobaltowego), gdyż wtedy średnia objętość cząstek wzrastała by liniowo. Uzyskane rozkłady okazały się istotne dla obliczeń właściwości magnetycznych w modelu ewolucji magnetyzacji nanocząstek.

W tym kontekście nie dziwi podobieństwo zależności magnetyzacji magnetytu i ferrytu kobaltowego w temperaturze pokojowej od czasu reakcji (rys. 5.12) i od średniej średnicy cząstek $\langle D \rangle$ (rys. 5.21). Zależności magnetyzacji od $\langle D \rangle$ przedstawione na tym rysunku są jednym z istotnych wyników tej pracy.

W podrozdziale 5.2 przedstawione są wyniki badań magnetycznych przy zastosowaniu magnetometru wibracyjnego (VSM) z polem 1,7 T. Badania przeprowadzono na próbkach w picyku, co pozwalało na bezpośrednie rejestrowanie zmian parametrów magnetycznych w trakcie wzrostu nanocząstek, oraz na próbkach wytworzonych w laboratorium o określonych czasach trwania reakcji. Badano wpływ pola (krzywa magnesowania i pętla histerezy) i temperatury na właściwości magnetyczne oraz ich zależność od czasu trwania reakcji. Interesującym i ważnym wynikiem jest zaobserwowanie szybszego wzrostu namagnesowania dla ferrytu kobaltowego niż dla magnetytu (rys. 5.12).

Autor podejmuje tu próbę wyliczenia namagnesowania nasycenia po danym czasie reakcji na podstawie wyrażenia 6.1. Dalsze rozważania autor prowadzi w funkcji pola magnetycznego H , którego wartość zmienia od 0 do około 1.5 i nie podaje jednostki pola. Pomiary były wykonywane w polach o indukcji B do 1,7 T, a indukcji B odpowiada w próżni natężenie pola magnetycznego H [A/m] = B/μ_0 . Wobec tego nie jest zrozumiałe stwierdzenie (str. 99): „Rozkład został przygotowany w ten sposób, aby suma momentów wszystkich cząstek osiągała 95% M_{sat} w polu ' $H=1$ '”. Podatność χ jest bezwymiarowa, więc pole H powinno przyjmować odpowiednio duże wartości w A/m , a M_{sat} też ma wymiar [A/m]. W związku z tym mam wątpliwości, czy wyniki symulacji na rys. 5.13 są poprawne. Czy w dopasowaniu uwzględniano, że dla magnetytu cząstki o średnicy poniżej D_{kr} (określone w modelu opisanym w rozdziale 5.6) są paramagnetyczne, a powyżej superparamagnetyczne? Jak to dopasowanie ma się do modelu przedstawionego w rozdziale 5.6?

Na rys. 5.15 przy krótkim czasie syntezy (17 min) dopasowanie programem MINORIM daje zbyt dużą frakcję cząstek o $D > 5$ nm, rodzi się więc pytanie jak to wpłynęło na oszacowanie $M_{vol}(D)$?

Autor na stronie 103 pisze, że nanocząstki $CoFe_2O_4$ stają się: „superparamagnetyczne (lub ferrimagnetyczne) dla znacznie mniejszych rozmiarów cząstek niż Fe_3O_4 ”. Jest to nieścisłe, gdyż cząstki o sprzężeniu ferrimagnetycznym mogą zachowywać się superparamagnetycznie. Następnie autor dyskutuje wyniki pomiarów magnetycznych dla $CoFe_2O_4$ (rys. 5.17 i 5.18) z pętlami histerezy w temperaturach niższych niż pokojowa nie podając przyczyny ich występowania. Pojawienie się pętli histerezy oznacza, że są to nanocząstki jednodomenowe o dużej anizotropii krystalicznej, gdyż zdjęcia TEM na rys. 5.5 wskazują na cząstki sferyczne, co oznacza zaniedbywalną anizotropię kształtu. Iloczyn stałej anizotropii i objętości (KV) istotnie wpływa na czas relaksacji, a zatem na temperaturę krytyczną, powyżej której cząstki są superparamagnetyczne. Na podstawie rys. 5.18 można oszacować, że wszystkie cząstki $CoFe_2O_4$ są superparamagnetyczne w temperaturach powyżej 200 K. Zatem dużą koercję przy 80 K należy wiązać z dużą anizotropią krystaliczną. Oczywiście autor ma rację, że zasadniczą przyczyną jest magnetyzm atomów kobaltu, jednakże problem jest bardziej złożony i wymaga dalszych badań.

W podrozdziale 5.3 dotyczącym wyników badań mossbauerowskich przedstawiono charakterystyczne widma, a ich analiza pozwoliła stwierdzić, że zależności parametrów oddziaływań nadsztywnych Fe od czasu wzrostu nanocząstek i temperatury pomiaru są w pełni zgodne z danymi dla litego magnetytu i wynikami TEM i VSM, a także ewolucja widm jest typowa dla cząstek superparamagnetycznych. Stwierdzono tu tylko, że widma mossbauerowskie odpowiadają strukturze maghemitu, co wyjaśniono faktem, że próbki

przeszły od struktury magnetytu do maghemitu na skutek utleniania w czasie pomiędzy ich wytworzeniem a pomiarami. Chciałbym tu spytać o pomiary mossbauerowskie dla ferrytu kobaltowego, których brak, a byłyby bardzo ciekawym uzupełnieniem przeprowadzonych badań.

Podrozdziały 5.4 i 5.5 dotyczą najistotniejszych dla pracy badań synchrotronowych techniką rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego z zastosowaniem magnetycznego dichroizmu kołowego (RIXS-MCD), ich analizy przy zastosowaniu metody obliczeń MCR-ALS i interpretacji. Pomiary te wymagają dużej precyzji, a ich interpretacja opiera się na złożonej analizie numerycznej w oparciu m. inn. o metodę MCR-ALS. Autor prezentuje tu wyniki wykazując duże doświadczenie eksperymentalne, znajomość szczegółów dotyczących ustawienia parametrów pomiarów, a także dużą swobodę w analizie uzyskanych wyników. Badania przeprowadzono na próbkach syntetyzowanych „in situ” w piecyku w czasie eksperymentu, a także na próbkach syntetyzowanych tuż przed eksperymentem i dużo wcześniej, a celem tego było sprawdzenie powtarzalności procesu wzrostu cząstek. Badania skupiły się na rejestracji widm magnetycznego dichroizmu kołowego związanych z krawędzią absorpcji K dla Fe i Co w badanych nanocząstkach. Analizowano ewolucję pre-pików i zmiany krawędzi absorpcji będące wynikiem wzrostu cząstek. Autor obszernie prezentuje wyniki i drobiazgowo je omawia oraz analizuje, chcąc wykazać ich wiarygodność i precyzję pomiarów. W dyskusji między innymi odnosi się do pomiarów krawędzi absorpcji próbek referencyjnych tlenków żelaza. Najwartościowszym wynikiem jest tu analiza intensywności sygnału dichroizmu (MCD), w tym pre-piku i krawędzi absorpcji w funkcji czasu wzrostu cząstek i pokazanie, że uzyskane zmiany namagnesowania są zgodne z wynikami VSM (rys. 5.38). Bardzo szczegółowo jest przeanalizowana amplituda pre-piku i jej związek z magnetyzmem nanocząstek, a także przesunięcie i kształt krawędzi K dla Fe i Co. Prowadzi to do wniosku, że z wyjściowego roztworu na bazie Fe cząstki formują się jako magnetyt, a dla roztworu z prekursorami na bazie Fe i Co cząstki tworzą ferryt kobaltowy, który jest niestechiometryczny. Bardzo interesujący był pomysł określenia minimalnej średnicy cząstek magnetycznych (D_{kr}) na podstawie amplitudy sygnału MCD. Okazało się to bardzo przydatne w modelu właściwości magnetycznych cząstek.

W podrozdziale 5.5 zaprezentowane są interesujące wyniki analiz numerycznych widm MCD przy zastosowaniu pakietu MCR-ALS pozwalającego szczegółowo analizować przyczynki zarówno do pre-piku jak i kształtu krawędzi. Po analizie autor stawia hipotezę, że na początku formowania cząstek atomy żelaza nie zajmują od razu idealnych pozycji w strukturze spinelu, lecz preferują pozycje typu Oh o większych lukach i w miarę wzrostu cząstek następuje wymuszenie przechodzenia do pozycji Td co daje lepsze upakowanie struktury i w efekcie skokowe pojawienie się sprzężenia magnetycznego. Można też przypuścić, że w odpowiednio małych cząstkach atomy Fe nie zajmują stabilnie pozycji Oh lecz przeskakują między takimi sąsiadującymi pozycjami. Chciałbym tu zwrócić uwagę, że ta koncepcja koreluje z dużą szerokością linii dla krótkich czasów syntezy, co widać na rys. 5.8. Z analizy dotyczącej formowania się ferrytu kobaltowego wynika, że atomy kobaltu od początku obsadzają preferencyjnie pozycje Td i to może być przyczyną szybszego pojawienia się sprzężenia magnetycznego w tych cząstkach. Co autor o tym sądzi?

Konsekwencją analizy uzyskanych wyników jest zaprezentowanie w podrozdziale 5.6 przez autora empirycznego modelu opisującego ewolucję magnetyzmu rosnących cząstek. Autor mając do dyspozycji rozkłady średnic cząstek po kolejnych czasach syntezy oraz uwzględniając D_{kr} , a także biorąc pod uwagę niemagnetyczne atomy na powierzchni cząstek uzyskuje bardzo dobrą zgodność z eksperymentalną zależnością magnetyzacji od czasu syntezy dla magnetytu. Użyte tu sformułowanie otoczki niemagnetycznej w odniesieniu do powłoki atomów Fe nie sprzężonych magnetycznie z wnętrzem cząstki jest niezbyt zręczne, gdyż przy zastosowaniach nanocząstek magnetycznych jako otoczkę niemagnetyczną rozumie się zewnętrzną warstwę atomów lub związków niemagnetycznych zapobiegającą aglomeracji i umożliwiającą wiązanie różnych ligandów, na przykład leków.

Natomiast dla ferrytu kobaltowego autor nie stosuje tego modelu z uwagi na fakt, że sygnał MCD zbyt szybko rośnie, praktycznie od początku procesu wzrostu cząstki mają uporządkowanie magnetyczne i powierzchnia cząstek jest też magnetyczna, oraz jest możliwa aglomeracja cząstek. Niemniej, sądząc na podstawie dopasowań sygnałów MCD dla Fe i Co (rys. 5.59) w zakresie do czasu syntezy ~ 40 min aglomeracja powinna być zanedbywalna i dopasowanie powinno być poprawne.

Podrozdział 5.7 zawiera ogólne wnioski z całości wykonanych badań, które wymagają komentarza. Pierwsze z nich dotyczą oceny zastosowanych syntez. O ile zaobserwowanie aglomeracji pod wpływem oddziaływań magnetycznych nie jest odkrywcze, to wykazanie, że nanocząstki magnetytu nie są uporządkowane magnetycznie od początku procesu wzrostu, czyli przy rozmiarach cząstek poniżej 4 nm i skokowe pojawienie się uporządkowania magnetycznego jest bardzo cenną obserwacją wskazującą na przejście fazowe pierwszego rodzaju będące wynikiem oddziaływania magnetycznego. Myślę, że można to opisać w oparciu o obliczenia typu „ab initio”. Równie istotne jest zaobserwowanie uporządkowania magnetycznego nawet dla bardzo małych cząstek ferrytu kobaltowego, co wynika z kolei z charakterystyki magnetycznej atomów kobaltu. Stwierdzenie faktu, że cząstki magnetytu pozostają superparamagnetyczne w niskich temperaturach wiązałbym z niską anizotropią magnetokrystaliczną w odróżnieniu od ferrytu kobaltowego, gdzie kobalt powoduje z kolei dużą anizotropię magnetokrystaliczną. Wniosek dotyczący z kolei stosowanych pól wydaje się oczywisty.

Z wniosków dotyczące wyników badań synchrotronowych najwartościowsze są te dotyczące powstawania i ewolucji struktury krystalicznej zarówno dla magnetytu jak i ferrytu kobaltowego. Analiza subtelnych zmian na krawędzi żelaza jak i kobaltu pozwoliła na precyzyjny opis tworzenia się docelowej struktury spinelu w rosnących z czasem cząstkach. Tak precyzyjna obserwacja i analiza wzrostu nanocząstek dowodzi kunsztu eksperymentalnego, wiedzy i doświadczenia doktoranta, które uzyskał jako członek zespołu profesora Marcina Sikory, pod którego kierunkiem powstała ta bardzo interesująca i wartościowa praca.

Uwagi krytyczne

Pisząc tak obszerną pracę autor nie ustrzegł się jednak drobnych usterek, głównie redakcyjnych, które poniżej wymieniam:

Rys. 5.2. Brak skali zdjęć TEM i opisu osi pionowej diagramów,

Rys. 3.21. Brak jednostek na osi poziomej,

Rys. 5.6. Niejasne oznaczenie osi pionowych (N) i brak skali,
Rys. 5.8. Brak opisu osi pionowej (a.u.),
Rys. 5.9. Brak jednostek na osi pionowej wykresu krzywych SAXS,
Na wielu rysunkach, np. Rys. 5.11, 5.15, 5. opis osi pionowej powinien być M/M_{\max} i N/N_{\max} , gdyż nie wiadomo do jakiej wartości jest normalizacja, a opis „M norm” sugeruje, że oś jest w jednostkach magnetyzacji,
Rys. 5.14. Brak jednostek dla M_s ,
Brak opisów osi pionowej np. na Rys. 5.24, 5.34, 5.35, 5.47 i kolejnych – tu też chodzi również o wielkości wyliczone lub znormalizowane.

Na uznanie zasługuje też duża aktywność doktoranta w środowisku naukowym. Jest współautorem 5 publikacji naukowych dotyczących badań nanocząstek, w tym jednej dotyczącej części wyników prezentowanych w pracy, prezentował swe prace w 7 konferencjach naukowych, w tym miał referaty na prestiżowej konferencji INTERMAG 2021, a także specjalistycznej konferencji „International Conference on Fine Particle Magnetism” w Japonii. Oprócz wyjazdów na sesje pomiarowe do ESRF w Grenoble uczestniczył też specjalistycznych szkoleniach w Hiszpanii, Francji, Niemczech i we Włoszech.

Biorąc pod uwagę jego dużą wiedzę i umiejętności eksperymentalne, bardzo wysoki poziom naukowy doktoratu oraz przedstawione uwagi krytyczne, które głównie dotyczą niejasności i pytań o dodatkowe informacje, pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska magistra inżyniera Juliusza Kuciakowskiego w pełni spełnia wymagania dotyczące rozpraw doktorskich zgodnie z brzmieniem ustawy z dnia 20 lipca 2018 „Prawo o szkolnictwie wyższym” wraz z jej późniejszymi zmianami. W związku z powyższym stawiam wniosek o przyjęcie tej rozprawy doktorskiej i o dopuszczenie mgr inż. Juliusza Kuciakowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

