

Warszawa, dn. 11 października 2023 r.

prof. dr hab. Andrzej Wawro
Instytut Fizyki PAN

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Pitali pt.:
Wysokorozdzielcza spektroskopia rentgenowska nanostrukturyzowanych
magnetycznych tlenków żelaza

Przedmiotem mojej oceny jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Krzysztofa Pitali zatytułowana: *Wysokorozdzielcza spektroskopia rentgenowska nanostrukturyzowanych magnetycznych tlenków żelaza*. Została ona przygotowana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod naukową opieką dra hab. inż. Marcina Sikory, pełniącego rolę promotora, oraz dra inż. Antoniego Żywczaka, będącego promotorem pomocniczym. Niniejsza recenzja została przygotowana zgodnie z wymogami Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (art. 187).

Tlenki żelaza tworzą grupę związków o zróżnicowanej stechiometrii i właściwościach wynikających z różnego stopnia utlenienia atomów Fe na poziomie +2 lub +3. Do najczęściej badanych należą: wustyt (FeO), magnetyt (Fe_3O_4) oraz dwie fazy Fe_2O_3 : alfa – hematyt oraz gamma – maghemit. Szczególnie związki o mieszanej wartościowości mogą tworzyć bogactwo składów chemicznych, jak np. $\text{Fe}_{13}\text{O}_{19}$ czy $\text{Fe}_{25}\text{O}_{32}$, występujących w specyficznych kombinacjach ciśnienia i temperatury. Tlenki żelaza są np. dobrymi katalizatorami w reakcjach niskotemperaturowego utleniania CO. W zastosowaniach medycznych atrakcyjna jest ich nietoksyczność i biogodność. Z kolei ich struktura elektronowa (np. polaryzacja spinowa) i zróżnicowane właściwości magnetyczne powodują, że są one przydatne dla zastosowań w spintronice, która wykorzystuje nie tylko ładunek elektryczny, ale również moment magnetyczny elektronu do kontroli przepływu prądu elektrycznego oraz stanów namagnesowania nanometrowych obiektów. Intencjonalna strukturyzacja materiałów tlenkowych w skali nano, której poświęcona jest niniejsza rozprawa, prowadzi do wzrostu udziału efektów powierzchniowych oraz dalszego ograniczenia rozmiarowości powstałych obiektów. Modyfikacje te są przyczynkiem do dalszej ewolucji właściwości fizyko-chemicznych tych materiałów. Dużym zainteresowaniem badaczy cieszą się również nanocząstki wykonane z tych materiałów.

Opisane w rozprawie badania eksperymentalne poświęcone są statycznym właściwościom magnetycznym tlenków żelaza wykonanych w formie cienkich warstw. Wartym podkreślenia jest zastosowanie technik synchrotronowych, których zaletą jest m. in. wysoka czułość oraz możliwość prowadzenia badań dla wybranego rodzaju atomów związku chemicznego. Autor początkowo bada zachowanie warstw ciągłych,

a następnie przeprowadza ich nanostrukturyzację za pomocą technik litograficznych oraz próbuje określić i wyjaśnić wpływ wprowadzonej redukcji rozmiarowości badanych obiektów na modyfikację ich właściwości magnetycznych.

W przedstawionej do oceny rozprawie doktorant zdefiniował trzy cele badawcze (rozdział 5), które planował osiągnąć w czasie swej aktywności naukowej. Są nimi:

- (i) wytworzenie cienkowarstwowych nanokompozytów i nanostruktur i określenie ich właściwości magnetycznych w zależności od warunków wytwarzania,
- (ii) analiza wpływu nanostrukturyzacji na właściwości magnetyczne, ze szczególnym uwzględnieniem anizotropii,
- (iii) określenie wpływu różnych technik litograficznych, EBL oraz FIB, na właściwości strukturalne i magnetyczne obiektów tlenkowych.

Rozprawa doktorska została przygotowana w klasycznej formie opisowej w języku polskim. Otwiera ją strona tytułowa, po której pojawiają się oświadczenia autora i promotorów oznajmiające odpowiednio o samodzielnie wykonanej pracy oraz gotowości rozprawy do jej oceny przez recenzentów. W dalszej kolejności następują podziękowania współpracownikom naukowym i osobom bliskim autorowi. Spis treści poprzedza lista projektów, w ramach których prowadzone były badania. Po wspomnianym spisie treści podana jest lista używanych w rozprawie skrótów oraz streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim. Esencję merytoryczną rozprawy stanowią rozdziały: 4 (wstęp teoretyczny), 6 (opis strony eksperymentalnej) i najważniejszy z nich – 7 (opis i interpretacja uzyskanych wyników). Podsumowanie osiągnięć zamieszczone jest w rozdziale 8. Rozprawę zamykają: spis rysunków i tabel, lista cytowanych w rozprawie prac (141 pozycji), spis wystąpień konferencyjnych i publikacji współautorstwa doktoranta.

Wstęp teoretyczny (rozdział 4) obejmuje opis zjawisk fizycznych związanych z prowadzonymi badaniami. Autor rozprawy charakteryzuje w nim rodzaje faz magnetycznych, omawia czynniki będące źródłem anizotropii magnetycznej i struktury domenowej. Tę część kończy krótka charakterystyka trzech związków/faz tlenkowych: magneytu, maghemitu i hematytu.

Rozdział 6 wprowadza czytelnika w dwie użyte techniki wytwarzania warstw tlenkowych oraz metody litograficzne: fotolitografię, litografię elektronową, trawienie z wykorzystaniem plazmy argonowej oraz zogniskowanej wiązki jonów. W dalszej części opisane są zastosowane metody pomiarowe: mikroskopia elektronowa oraz standardowa magnetometria z drgającą próbką. Rozdział ten kończy się szerszym opisem kilku użytych technik synchrotronowych, których zaletą jest wysoka czułość pomiarowa oraz możliwość analizy zachowania się wybranego rodzaju atomu (w tej rozprawie – Fe) wchodzącego w skład badanego związku chemicznego. Wśród nich znalazły się: XANES (ang.: *X-ray Absorption Near Edge Structure*) wspomagany przez HERFD (ang.: *High Energy Resolved Fluorescence Detection*) oraz RIXS (ang.: *Resonant Inelastic X-ray Scattering*), połączony z MCD (ang.: *Magnetic Circular Dichroism*). Ponieważ techniki synchrotronowe zalicza się do bardziej „ekskluzywnych” (trudniej

dostępnych), zamieszczone w niniejszej rozprawie wprowadzenie do nich może być cennym źródłem wiedzy dla osób stawiających pierwsze kroki w tego typu badaniach.

Rozdział 7, zawierający opis i dyskusję uzyskanych wyników, został podzielony na dwie zasadnicze części.

Pierwsza z nich jest poświęcona nanokompozytom w postaci ciągłych warstw osadzonych za pomocą rozpylania magnetronowego. Autor wykonał serię 27 próbek, ale do dalszych badań wybrał 5 z nich (NC1-NC5). Nie zostało jednak podane kryterium dokonanej selekcji. Badane próbki były wytwarzane w różnych warunkach, a zmiennymi parametrami była dodatkowa obecność azotu, obrót próbki w czasie procesu jej wytwarzania, grubość warstwy.

W dwóch próbkach zaobserwowano niezerową remanencję po nasyceniu w polu prostopadłym do warstwy. Z pomiarów pętli histerezy magnetycznej, przeprowadzonych dla różnych orientacji pola magnetycznego względem powierzchni próbki, wyznaczono kątowne zależności koercji i znormalizowanej do nasycenia remanencji. Na tej podstawie dość ogólnikowo próbowano wnioskować o różnych postaciach anizotropii w badanych próbkach. Podjęte w dalszej kolejności badania TEM pokazały nieco odmienną konfigurację ziaren krystalicznych (określanych przez autora jako wtrącenia) w analizowanych warstwach. Przeprowadzone następnie badania synchrotronowe miały na celu określenie stanów elektronowych atomów Fe i struktury krystalicznej (analiza widm w pomiarach HERFD-XANES) oraz uzyskanie dodatkowych informacji z pętli histerezy magnetycznej (pomiar RIXS-MCD dla stanów 1s2p) rejestrowanej poprzednio metodą VSM. Analiza strukturalna doprowadziła do wniosku, że wszystkie próbki nanokompozytowe mają strukturę spinelu, a widoczne różnice muszą wynikać z odmiennego średniego stopnia utleniania atomów Fe. W próbkach NC2 i NC3, wyróżniających się największą remanencją namagnesowania prostopadłego, istotny wpływ wywierają wydłużone w kierunku prostopadłym ziarna magnetytu, natomiast o właściwościach próbki NC1 decyduje maghemitowa matryca.

Magnetometria synchrotronowa RIXS-MCD pozwoliła – z pewnymi trudnościami – na wyekstrahowanie sygnału pochodzącego od warstw magnetycznych. Aby uzyskać więcej informacji na temat ilościowego występowania poszczególnych faz, przeprowadzone zostało modelowanie zarejestrowanych kształtów pętli histerezy z uwzględnieniem trzech komponentów: paramagnetycznego, superparamagnetycznego i ferromagnetycznego. Na tej podstawie podjęta została próba szerszego omówienia czynników wpływających na anizotropię poszczególnych warstw. W moim odczuciu analiza ta ma charakter nieco spekulacyjny i nie jest dla mnie w pełni jasne pochodzenie proponowanej anizotropii kształtu (czy chodzi o kształt ziaren, czy całej warstwowej próbki). Wyznaczone wartości anizotropii z różnicy pól pomiędzy krzywymi magnesowania M-H są efektywne i zawierają wszystkie możliwe wkłady.

Druga część rozdziału 7 poświęcona jest nanostrukturom tlenków żelaza wykonanym technikami litograficznymi. Przeprowadzone zostały pomiary porównawcze takich układów z warstwami ciągłymi. Wszystkie warstwy opisane w tym

rozdziale zostały przygotowane w innej technologii niż poprzednie – PLD z użyciem podłoża MgO.

W podrozdziale 7.2.1 opisano właściwości pasków magnetytu przykrytych Pt. Badania te były kontynuacją analizy podjętej w czasie realizacji pracy magisterskiej, poświęconej zmianom widm XANES magnetytu po strukturyzacji. Autor wyraził przypuszczenie, że w czasie trawienia jonowego może być zmieniona struktura niezabezpieczonych rezystem powierzchni i powstających ścian nanostruktur. W celu ich scharakteryzowania przeprowadzona została symulacja widm XANES za pomocą programu FDMNES (ang.: *Finite Difference Method Near Edge Structure*) dla kilku zmodyfikowanych otoczeń atomów Fe. Autor doszedł do wniosku, że w wyniku strukturyzacji mogą wbudowywać się atomy Ga oraz być przesuwane atomy Fe z luk tetraedrycznych do pustych oktaedrycznych.

Kolejne dwa podrozdziały obejmowały wyniki badań morfologii bez analizy ich właściwości magnetycznych. Część 7.2.2 jest poświęcona nanostrukturom magnetytowym przykrytym Au. Za pomocą technik litograficznych wykonano strukturyzacje w zróżnicowanej formie: pasków kwadratów i sześciokątów. Badania SEM potwierdziły planarny wzór zaplanowanych układów, natomiast obrazowanie TEM – uzyskaną strukturyzację widoczną na przekrojach warstw.

W podrozdziale 7.2.3 opisane zostały nanostruktury magnetytu przykryte cienkimi warstwami Cu, Co oraz CuCo. Strukturyzacja miała negatywny charakter do opisanej powyżej, tzn. w ciągłej warstwie wytrawiono otwory o podobnych kształtach. Część próbki niepoddana strukturyzacji służyła za referencję. Podobnie jak dla poprzednich układów, badania SEM potwierdziły występowanie zaplanowanych wzorów – choć w przypadku antyheksagonów z pewnymi niedoskonałościami, natomiast badania TEM – występowanie tych nanostruktur na przekrojach przez grubość warstwy.

Kolejny podrozdział 7.2.4 zawiera opis badań spektroskopowych (HERFD-XMCD oraz HERFD-XANES) ciągłej warstwy magnetytu wykonanych w trzech orientacjach katowych pola magnetycznego: 15°, 45° i 75° mierzonych od płaszczyzny warstwy. Struktura pre-piku wskazuje na fazę magnetytu. Postać histerezy magnetycznej zmierzonej na tych warstwach dowodzi występowania anizotropii kształtu, a przeprowadzone dokładniejszego modelowania jej kształtu – na występowanie wkładu paramagnetycznego i ferromagnetycznego.

Podrozdział 7.2.5 przedstawia wyniki badań nanostruktur z pokryciem Au. Przedkrawędziowa część widma RIXS-MCD zawiera dodatkowe piki powiązane przez doktoranta ze zniszczeniem struktury krystalicznej powstałym w czasie procesu litograficznego. Na stronie 103 występuje stwierdzenie, że nie wpływają one na sygnał dichroizmu magnetycznego. Natomiast pół strony później można znaleźć zapis, że wartość opisująca dichroizm maleje ze zmniejszaniem się rozmiaru nanostruktur. Obserwowane zmiany przypisane są zmieniającej się ilości powierzchni bocznych ingerujących w anizotropię magnetyczną. Występuje zatem, przynajmniej dla mnie, niejasność w interpretacji wyników. W przypadku widm HERFD-XANES zwiększenie

wysokości pików w widmie przykrawędziowym struktur heksagonalnych, które pochodzi z przejścia nielokalnego, dowodzi największego wpływu metamorfizacji lokalnej struktury atomowej w trakcie procesu nanostrukturyzacji (w tym przypadku procesom trawienia poddana jest największa objętość materiału).

W podrozdziale 7.2.6 omówiono pętle histerezy procesów przemagnesowania uzyskane w pomiarach HERFD-XMCD. Zaprezentowano 8 zestawów krzywych M-H dla różnych form strukturyzacji (zabrakło wyników z heksagonów). W każdym z nich wyniki eksperymentalne uzyskane z techniki synchrotronowej były dopasowane za pomocą zmodyfikowanej funkcji Brillouina (równanie 7.3). Dobrze widoczne różnice kształtu pętli histerezy są widoczne pomiędzy pomiarami wykonanymi w polu magnetycznym zorientowanym pod kątem 15° i 75° . Wskazują one na istotny wpływ warstwowej natury próbek na płaszczyznową preferencję anizotropii we wszystkich przypadkach strukturyzacji. Niezauważalne różnice w kształtach pętli dla odmiennych nanostruktur mają miejsce dla pól przyłożonych pod kątem 15° (brak różnic w kształtach pętli na rysunkach 7.30 i 7.31). Wyraźniej widoczną odmiennością cechują się pętle mierzone w polu 75° . (Rys. 7.32). Najsilniejszą prostopadłą składową namagnesowania w remanencji charakteryzuje się układ pełnych kwadratów. Moim zdaniem jest to najistotniejszy wynik wskazujący na pewien wpływ sposobu strukturyzacji warstw magnetytu na ich anizotropię magnetyczną. Zaprezentowane kształty pętli histerezy pokazują, że struktura namagnesowania badanych układów jest złożona i trudna do jednoznacznej interpretacji. Autor rozprawy próbuje analizować ilościowo obserwowane różnice kształtów pętli w kontekście znormalizowanej do nasycenia remanencji, jednak bez głębszej argumentacji. Obawiam się, że istotny wpływ na błąd oszacowania wielkości analizowanego parametru, wyznaczonego z dopasowania za pomocą równania 7.3 (tylko wkład superparamagnetyczny), może wywierać dość duży rozrzut punktów pomiarowych. W grupie tych próbek zabrakło zestawienia na tym samym wykresie pętli z warstwy ciągłej i strukturyzowanej, które lepiej uwidoczniliby wpływ strukturyzacji na anizotropię magnetyczną. Takie porównanie zostało natomiast pokazane w następnym rozdziale. Sugeruję, aby w czasie obrony takie zestawienie zostało zaprezentowane. Wyniki pomiarów widm HERFD-XANES, przedstawione w dalszej kolejności, wskazują na magnetytową naturę nanostruktur, a dodatkowe piki przedkrawędziowe przypisane są zmodyfikowanym obszarom przy krawędziach wytworzonych nanostruktur.

Ostatnia część – 7.2.7 – opisuje nanostruktury negatywowe przykryte Cu i Co oraz ich stopem. Doktorant wspomina o trudnościach z pomiarami samych nanostruktur dla 75° . Uzyskane wyniki w tym przypadku miały wkład również od warstwy ciągłej i były one porównywane z wynikami uzyskanymi tylko z warstwy ciągłej. Proces dopasowania wykonany został również z zastosowaniem wzoru (7.3). Zestawienie pętli pokazanych na rysunkach 7.34-7.36 wyraźnie dowodzi, że nanostrukturyzacja prowadzi do wzmocnienia anizotropii w płaszczyźnie. Natomiast rodzaj warstwy wierzchniej nie odgrywa istotniejszej roli (porównanie rys. 7.37 i 7.38). W tej części dyskusji doktorant skupił się na analizie koercji jako miary anizotropii. Nie jest to parametr miarodajny, ponieważ silnie zależy on od morfologii warstwy (np. może występować kotwiczenie ścian domenowych na granicach ziaren i innych defektach). Znormalizowana

remanencja byłaby odpowiedniejszym parametrem użytym do tego celu. Wzrost anizotropii w płaszczyźnie w modyfikowanych próbkach jest przypisany wkładowi powierzchniowemu, który istotnie rośnie wskutek strukturyzacji. Analiza spektralna HERFD-XANES wskazuje na tendencję atomów Cu do wbudowywania się w strukturę magnetytu. Obecność Co ma nieco spowalniać ten proces. Zaobserwowane zmiany w strukturze pre-piku sugerują, że pokrycie warstwy magnetytu atomami Co i Cu prowadzi do silniejszej ochrony powierzchni w czasie trawienia atomami Ga lub Ar.

Oceniana rozprawa doktorska przedstawia oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego. Poświęcona jest ona przede wszystkim właściwościom magnetycznym cienkich warstw tlenków żelaza i efektom ich nanostrukturyzacji. Główna uwaga zogniskowana jest na procesach ich przemagnesowania zilustrowanych pętlami histerezy magnetycznej ze szczególnym uwzględnieniem anizotropii magnetycznej. W uzupełnieniu analizowane są obrazy mikroskopowe i widma spektroskopowe uzyskane za pomocą technik synchrotronowych dopełniające wiedzę nt. struktury atomowej badanych układów. Zastosowanie technologii napyłania magnetronowego pozwala na zmianę parametrów procesu prowadzącą do powstania różnych faz tlenków żelaza o istotnie odmiennych właściwościach magnetycznych. Doktorant koreluje je z wynikami strukturalnymi. Z kolei zestaw warstw wykonanych techniką PLD ma ustaloną strukturę magnetytu, a ich właściwości są modyfikowane wskutek nanostrukturyzacji prowadzonej za pomocą procesów litograficznych. Pokazana i omówiona jest zależność właściwości magnetycznych (w tym anizotropii prostopadłej) od rodzaju wytworzonych wzorów. Zmiany strukturalne powstałe w obszarze modyfikowanym trawieniem jonowym i elektronowym zostały przeanalizowane i zidentyfikowane za pomocą spektroskopii synchrotronowej.

Uzyskanie wyników opisanych w rozprawie doktorskiej wymagało zastosowania szerokiej gamy technik badawczych. Odpowiednie próbki warstwowe wykonano za pomocą osadzania magnetronowego (ang.: *sputtering*) oraz impulsowej depozycji laserowej (PLD). Ich strukturyzację przeprowadzono z wykorzystaniem metod litograficznych (litografia elektronowa, EBL i zogniskowana wiązka jonów, FIB). Do badań strukturalnych użyto mikroskopii elektronowej SEM i TEM. Właściwości magnetyczne były badane za pomocą magnetometru z wibrującą próbką (VSM) oraz techniki synchrotronowej wykorzystującej zjawisko dichroizmu (XMCD). Druga spośród użytych technik synchrotronowych (XANES) umożliwiała spektralną analizę stanów elektronowych atomów Fe. Uzyskane wyniki eksperymentalne były również modelowane za pomocą obliczeń numerycznych. Moim zdaniem w przedstawionej analizie zabrakło pomiarów mikroskopii sił magnetycznych (MFM). Jest to dość powszechna i łatwa w użyciu technika. Zarejestrowana struktura domenowa, w szczególności układów strukturyzowanych, pozwoliłaby niewątpliwie na pełniejszą interpretację uzyskanych wyników i głębsze zrozumienie właściwości magnetycznych badanych obiektów.

Przedstawione wyniki zrealizowały cele rozprawy zdefiniowane przez doktoranta w rozdziale 5. Dwa pierwsze – wytworzenie warstw z określonymi właściwościami magnetycznymi oraz wykazanie istotnego wpływu strukturyzacji na te

właściwości zostały w pełni wykonane. W moim odczuciu trzecie zadanie zostało lepiej przedyskutowane w kontekście modyfikacji strukturalnych i nieco słabiej pod kątem zmian właściwości magnetycznych. Należy jednak pamiętać, że zadanie to mogło być zrealizowane za pomocą technik synchrotronowych, do których dostęp jest ograniczony, a kilkudniowy czas pomiarowy uzyskuje się zazwyczaj na drodze konkursu.

Jak już wspomniałem, wyniki opisane w niniejszej rozprawie wymagały zastosowania różnorodnych technik wytwarzania próbek oraz metod badawczych. W rozprawie nie wspomniano wyraźnie, czy inne osoby były znacząco zaangażowane w uzyskanie przedstawionych rezultatów. W oświadczeniu zamieszczonym na początku rozprawy autor deklaruje samodzielne wykonanie badań. W podziękowaniach doktorant wyraża współpracownikom wdzięczność za wsparcie i wprowadzenie go w zastosowane techniki, a także wspomina finansowanie jego badań w ESRF. Na tej podstawie można przypuszczać, że kandydat był osobiście zaangażowany we wszystkie badania opisane w rozprawie. Spektrum zastosowanych metod świadczy o jego umiejętności prowadzenia samodzielnych badań w dość szerokim zakresie. Pozytywny akcent stanowią również projekty NCN, w realizacji których doktorant brał udział, choć nie podano, na jakim stanowisku.

Doktorant wykazuje się ogólną wiedzą teoretyczną z zakresu tematyki pracy doktorskiej. W rozdziale 4 pokrótce opisuje podstawy teoretyczne właściwości fizycznych materiałów analizowanych w rozprawie. Rozdział 6 poświęcony jest z kolei technikom wytwarzania próbek, procesom litograficznym, mikroskopii elektronowej i magnetometrii. Najpełniejszy opis poświęcony jest technikom synchrotronowym, które odgrywają kluczową rolę w realizacji celów rozprawy. W stosunku do metod wcześniej omawianych są one trudniej dostępne i mniej zgłębione przez standardowego eksperymentatora. O ogólnej wiedzy może też świadczyć 141 pozycji cytowanej literatury. Obejmuje ona zarówno publikacje wcześniejsze, jak również te, które ukazały się w ostatnich latach.

Oprócz pozytywnych aspektów rozprawa ma też swoje słabsze strony.

W moim odczuciu zabrakło krótkiego rozdziału opisującego motywację podjętych badań i zawierającego skondensowaną informację co w dziedzinie nanostrukturyzacji tlenków żelaza zostało już zrobione, w którym miejscu globalnych badań jest ulokowana zawartość niniejszej rozprawy i jakie elementy nowości ona wnosi.

Anizotropia magnetyczna, występująca w warstwach ciągłych i strukturyzowanych, omawiana była w sposób raczej ogólnikowy, hasłowy i często w trybie przypuszczającym (powtarzające się użycie słowa „prawdopodobnie”). W wielu przypadkach w ramach argumentacji przytaczana była anizotropia kształtu (związana ze zjawiskiem odmagnesowania), przy czym autor nie precyzował, czy chodzi o kształt związany z warstwowym charakterem próbek, kształtem ziaren w przypadku warstw wykonanych techniką magnetronową, czy strukturyzowanych obiektów. Należy w tym miejscu nadmienić, że odmagnesowanie jest zjawiskiem trudnym do analizy ilościowej i może być ono opisane dość dokładnie jedynie dla kilku prostych kształtów.

Należy żałować, że badania TEM nie zostały przeprowadzone z rozdzielczością atomową. Określenie orientacji przestrzennej krystalitów mogłoby ułatwić interpretację danych uwzględniającą anizotropię magnetokrystaliczną.

Jak już wspomniałem, bardzo przydatne byłyby pomiary MFM. Zarejestrowana struktura domenowa, szczególnie nanostruktur, pozwoliłaby na jej korelację z krzywymi M-H i pełniejszy wgląd w stan namagnesowania, za który odpowiedzialna jest anizotropia.

Schematyczne przedstawienie namagnesowania ferrimagnetyka (Tabela 4.1, str.18) nie jest poprawne. W ferrimagnetyku dwie podsieci mają wzajemnie antyrównoległe namagnesowanie o różnych wartościach.

Wzory 4.2 i 4.4: jaki model anizotropii został przyjęty? Skąd się wzięła różnica w tych wzorach?

Czy K_1 we wzorze 4.2 i K_u w 4.3 są innymi wielkościami?

Jakie są przyczynki do K_s we wzorze 4.5 w przypadku nanostruktur badanych w rozprawie?

Str. 67: jakie było kryterium wyboru 5 próbek do dalszych badań spośród 27 wykonanych? Czy właściwości próbek wykonywanych w tych samych warunkach były powtarzalne (por. cyt. ze str. 72: *... skład chemiczny warstw NC2 i NC3 jest odmienny od pozostałych warstw i odbiega znacząco od stechiometrii tarczy, czyli Fe_2O_3 .*)?

Dopasowania pętli histerezy dyskutowanych w podrozdziałach 7.2.6 i 7.2.7 były przeprowadzone z użyciem wzoru 7.3, który wg autora opisuje jedynie składnik superparamagnetyczny. Czy oznacza to, że analizowane struktury miały tylko tę naturę bez cech ferromagnetyzmu? Jeśli nie, to czy dopasowanie opisane tylko wzorem 7.3 dobrze odzwierciedla właściwości nanostruktur?

Inne uwagi natury technicznej:

Rys. 7.1: oznaczenia warunków technologicznych dla próbek NC4 i NC5 powinny być odwrotne.

Rys. 7.16: brak markera długości (nie wiadomo, jaki jest rozmiar skanowanego obszaru).

Rys. 7.21: brak rozdzielenia podpisu na część A i B.

Występuje brak konsekwencji w nazewnictwie próbek strukturyzowanych: omawiane w podrozdziale 7.2.6 nie zawierają rodzaju warstwy przykrywającej, a te z podrozdziału 7.2.7 mają takie oznaczenia.

Oprócz powyższych niedociągnięć należy zauważyć, że przy pisaniu rozprawy zabrakło nieco staranności. Dość często w jej tekście można znaleźć sformułowania niepoprawne gramatycznie i literówki.

Już poza zakresem oceny rozprawy wymaganej przez Ustawę chciałbym zauważyć, że autor niniejszej dysertacji jest współautorem 5 publikacji, w tym dwóch zamieszczonych w wysoko notowanych czasopismach: *Nature Communication*

i *Nanoscale*. Praca opublikowana w *J. Magn. Magn. Mater.*, której doktorant jest pierwszym współautorem oraz korespondencyjnym, zawiera część wyników z rozdziału 7.1 niniejszej rozprawy. Swoje wyniki prezentował na 7 konferencjach, również międzynarodowych, w tym dwukrotnie w formie wygłoszonego referatu.

Choć wymienione powyżej słabości obniżają nieco moją ocenę rozprawy doktorskiej autorstwa mgra inż. Krzysztofa Pitali pt.: *Wysokorozdzielcza spektroskopia rentgenowska nanostrukturyzowanych magnetycznych tlenków żelaza*, to uważam, że wypełnia ona wszystkie wymagania Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. zapisane w artykule 187. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgra inż. Krzysztofa Pitali do kolejnych etapów postępowania w celu nadania mu stopnia doktora nauk fizycznych.

Andrzej
Waldemar
Wawro

Elektronicznie
podpisany przez
Andrzej Waldemar
Wawro
Data: 2023.10.11
12:12:54 +02'00'

