

Białystok, 27.07.2023 r

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Juliusza Kuciakowskiego
„Ewolucja struktury i magnetyzmu nanocząstek ferrytów badana podczas wzrostu
z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej”

Podstawa wykonania recenzji i informacje ogólne dotyczące pracy

Recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne prof. dr hab. Janusza Wolnego, z dnia 31.05.2023 r. powołującego mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr. Juliusza Kuciakowskiego.

Praca doktorska Pana mgr. Juliusza Kuciakowskiego wykonana została na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierunkiem dr. hab. Marcina Sikory, prof. AGH oraz prof. dr. hab. Szczepana Zapotocznego z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Przedstawiona rozprawa obejmuje problematykę badawczą dotyczącą nanomateriałów magnetycznych na przykładzie magnetytu i ferrytu kobaltowego.

Ocena formalna – układ pracy

Dostarczona do recenzji praca jest klasyczną monografią obejmującą 153 strony jednolitego tekstu. Zawartość manuskryptu została podzielona w sposób typowy dla prac z zakresu nauk doświadczalnych czyli na: „Wstęp” (2 strony), „Koncept badań” (3 strony), „Podstawy teoretyczne” (35 stron), „Techniki badawcze” (38 stron), „Wyniki badań i wnioski” (66 stron), „oraz „Zakończenie” (1 strona), „Referencje” (7 stron, 191 pozycji). W skład rozprawy wchodzi również „Streszczenie” (2 strony) i „Abstract” (2 strony).

Celem pracy było ustalenie *in situ* granicznego rozmiaru nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego, w którym następuje przejście ze stanu superparamagnetycznego do ferrimagnetycznego. Ponadto Autor podjął się ustalenia kinetyki reakcji, zmian stanu nanocząstek

w czasie (przechowywania), pomiaru rozmiaru nanocząstek *ex situ* oraz pomiarów magnetometrycznych.

Do osiągnięcia celu pracy wykorzystano metodę rezonansowego, nieelastycznego rozpraszania promieniowania X połączonego z magnetycznym dichroizmem kołowym, co umożliwiło nie tylko badania strukturalne, ale również stan magnetyczny nanocząstek. Eksperymenty synchrotronowe przeprowadzono podczas trwania reakcji, w stanie *in situ*. W celu kompleksowego opisu materiału badawczego wykorzystano również klasyczne metody charakteryzacji nanomateriałów *ex situ*: mikroskopię elektronową (TEM), niskokątową dyfrakcję rentgenowską (SAXS), magnetometrię wibracyjną (VSM), a także spektroskopię Mössbauera.

Autor we wstępie pokazuje wyłącznie bardzo syntetyczny skrót pracy. Celowość prowadzonych badań szerzej opisano dopiero w rozdziale zatytułowanym „Koncept badań”. Tu Pan mgr. Juliusz Kuciakowski wskazuje problemy, które dotyczą nanomateriałów, ich złożoność i mnogość. Pomimo ogromniej ilości badań prowadzonych na materiałach w nanoskali nie wszystkie obserwowane zjawiska są do końca poznane. Związane jest to najczęściej z różnorodnością zjawisk, które należy brać pod uwagę przy opisie nanomateriałów. Większość z nich jest zaniedbywana w skali makroskopowej, a odgrywa ogromną rolę w zredukowanej wymiarowości. Zaliczamy do nich przede wszystkim efekty powierzchniowe, na granicy faz, itp. Różnorodność nanomateriałów nie tylko pod względem składu chemicznego, ale również formy i rozmiaru powoduje, że źródła wielu obserwowanych właściwości nie zostały dostatecznie dokładnie poznane. Najczęściej zależności znanych dla jednych układów nie da się przenieść na inne. Z tego też powodu każdy przypadek nanomateriałów należy traktować indywidualnie. Autor podkreśla istotność uwzględnienia wielu parametrów w opisie materiału badawczego. W nanoskali dodatkową komplikacją w charakteryzacji materiałów są właściwości magnetyczne, które również posiadają swoje zależności. Pomimo wielu trudności, nanomateriały są szeroko badane w ostatnich dekadach, ze względu na ogromny potencjał ich zastosowań przy ograniczeniu zużycia surowców. Niemalże w każdym obszarze życia i działalności człowieka możemy znaleźć próby zastosowania nanomateriałów: od medycyny po IT, od ochrony środowiska po technologie kosmiczne, od żywności po tekstylia, itp.

Niestety, wszystkie zastosowania wymagają dokładnej charakterystyki nanomateriałów, użycia zaawansowanych technik pomiarowych i skomplikowanych modeli teoretycznych, czego przykładem jest niniejsza praca, ponieważ techniki stosowane przez Pana mgr. Juliusza Kuciakowskiego nie należą do standardowych.

Przedstawione w pracy wyniki doświadczalne dotyczą spektroskopii RIXS-MCD *in situ* rosnących nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego, co pozwala na jednoczesną obserwację złożonych zmian strukturalnych i magnetycznych. Jak pisze Autor, większość publikowanych wyników dotyczy produktów syntezy po dojściu do nasycenia. Badania pośrednich etapów należą do rzadkości. Ponadto eksperymenty *in situ* ograniczają wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na wyniki badań, ze względu na naturalną, niezaburzoną separację nanocząstek w roztworze. Metoda RIXM-MCD umożliwia pomiary bardzo małych wartości momentów magnetycznych, które nie są możliwe do zmierzenia w tradycyjnych eksperymentach *ex situ*, ponieważ ewentualny wpływ otoczenia może być tu pominięty. Zdaniem Pana mgr. Juliusza Kuciakowskiego, dzięki metodzie RIXM-MCD, możliwe jest wyjaśnienie źródła dalekozasięgowego oddziaływania magnetycznego oraz poznanie, co odpowiada za sprzężenie momentów magnetycznych wewnątrz nanocząstek.

W części teoretycznej Autor: przedstawia podstawowe informacje dotyczące zjawisk absorpcji i emisji, elastycznego oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią; wskazuje założenia dyfrakcji rentgenowskiej, absorpcji promieniowania rentgenowskiego na krawędzi i poza nią; definiuje emisję fotonów i elektronów w zakresie energii promieniowania rentgenowskiego, opisuje metody rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieniowania X (RIXS) oraz dichroizmu liniowego i kołowego. Znajduje się tu również opis: magnetyzmu nanocząstek, sposobu ich magnesowania, granic domenowych oraz superparamagnetyzmu. Na koniec tego rozdziału Pan mgr. Juliusz Kuciakowski opisuje materiał badawczy, czyli magnetyt i ferryt kobaltowy.

Język rozprawy jest poprawny, ale Autor nie ustrzegł się pewnych nieścisłości, skrótów myślowych, błędów językowych i edytorskich. Niektóre z nich z obowiązku recenzenta przytoczę:

Str. 35: „...walce o mniejszej szerokości...”, „...mokrymi metodami syntezy chemicznej...”, „...Bez podejmowania szczególnych, wyrafinowanych akcji,..”

Str. 47: „...a więc ciężko uznać ładunek jonu za stały i całkowity...”, „...co powoduje, że ferryt kobaltowy ma niższe namagnesowanie nasycenia (około 420 kA/m³ względem 620 kA/m³)...”

Str. 53: „...minimalnie wyprzedzając metodę hydrotermalną...”

W rozdziale 4 Techniki badawcze, podrozdziale 4.1 Otrzymywanie nanocząstek, kolejne podpunkty mają nielogiczne nazwy.

Str. 58: „...mieszadło magnetycznym wykonanym pod badania...”, „...wykorzystywana do prowadzenia syntezy nanocząstek z udziałem termicznej dekompozycji...”

Niektóre dane są podawane w pracy w różnych wersjach np.: namagnesowanie nasycenia (str. 40 w kA/m³, a na str. 57 - 120 Am²/kg, na wykresach μAm²/100μl)

Str. 59: „...formowanie strumienia realizowane jest...”, „...jest skupiana na możliwie najmniejszym punkcie i przesuwana...”, „...może być także używana do wpływania na strukturę...”, „... i substancji dodawanych do komory...”.

Str. 62: „... schemat badania SAXS...”

W podrozdziale 4.9 podpunkty powinny być rozwiniętą nazwą metod a nie ich skrótami. Podobna uwaga dotyczy rozdziału 5.

Str. 87: „...⁵⁷Co w osnowie rodu...”, „...była wypełniana dyspersją nanocząstek...”

Str. 125: „...czyli niegodnie z danymi na wykresie...”.

Str.130: „...poniżej którego są one niemagnetyczne...”.

Ponadto na niektórych rysunkach i wykresach pojawiają się oznaczenia, które nie zostały wytłumaczone (np.: Rys. 5.12, Rys. 5.48, Rys. 5.50, Rys. 5.55)

Ocena merytoryczna

Analiza aktualnego stanu wiedzy na podstawie dostępnej literatury dotyczącej przedmiotu rozprawy została przedstawiona w sposób właściwy i stanowi cenne wprowadzenie do dalszych jej części.

Badania własne – część doświadczalną Doktorant podzielił na dwie zasadnicze części: (1) Techniki badawcze i (2) Wyniki badań. W pierwszym podrozdziale umieszczono typowo techniczne informacje na temat wykorzystywanych metod badawczych. Autor podaje w nich nie tylko parametry wykorzystywanych urządzeń, ale również sposoby przygotowania próbek do pomiarów. W kolejnym rozdziale omawiane są kolejno wyniki eksperymentów wraz z krótkimi podsumowaniami.

Pomiar wielkości nanocząstek został wykonany za pomocą standardowej metody, czyli mikroskopii TEM. Proszę o komentarz, co Autor miała na myśli pisząc: „...w przeciwieństwie do fabrycznego oprogramowania, nie miała pionowych zakończeń...”, „...przygotowanie polegało na kąpieli dyspersji nanocząstek...”. Jak długo trwało rozbijanie aglomeratów za pomocą łaźni ultradźwiękowej i czy ten proces nie wpływał na skład nanocząstek? O ile mogę zrozumieć wpływ rodzaju alkoholu na dyspersję nanocząstek, to zupełnie nie rozumiem stwierdzenia, że: „alkohol etylowy... poprawiał kontrast (rozjaśniał tło)..”. Podobnie, co oznacza: „...Czas ok. 50 min odpowiada pojawieniu się superparamagnetyzmu...”. Na obrazach TEM (Rys. 5.2) brak skali. Dlaczego wielkości nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego nie były porównywane po tym samym czasie trwania syntezy?

Pomiar wielkości nanocząstek po 5 miesiącach dotyczył mieszaniny reakcyjnej z nanocząstkami, czy „oczyszczonych” nanocząstek, bo to moim zdaniem ma zasadnicze znaczenie?

Na podstawie zarejestrowanych wyników SAXS Autor zaobserwował, że ostrość pików dyfrakcyjnych rośnie wraz z czasem trwania reakcji. Wydaje się to być bardzo logiczne stwierdzenie, ponieważ jakość i wielkość krystalitów wzrasta. Czy Autor próbował zmierzyć dyfraktogramy za pomocą klasycznej dyfrakcji proszkowej i porównać je z wynikami SAXS?

Podczas opisu wyników pomiarów namagnesowania Pan mgr. Juliusz Kuciakowski dyskutuje wpływ np.: roztworu i rozmiaru na wartość namagnesowania nasycenia, ale w ogóle nie jest brana pod uwagę możliwa obecność innych tlenków żelaza na powierzchni. Czy są ku temu jakieś przesłanki? Czy pomiary namagnesowania były porównywane z próbkami w postaci proszku? Ze względów aplikacyjnych interesujące jest namagnesowanie w temperaturze pokojowej. Dlaczego takie pomiary nie zostały wykonane?

Podobnie, jak w przypadku badań namagnesowania spektroskopia Mössbauera wykonana została tylko w niskich temperaturach (180 i 80 K), a jak wyglądały widma w temperaturze pokojowej? W celu wyeliminowania fluktuacji superparamagnetycznych można było zastosować zewnętrzne pole magnetyczne podczas pomiaru. Zupełnie nie rozumiem fragmentu: „...sektet pojawiający się w 80K jest stosunkowo szeroko rozłożony, tj. nie jest to np. suma sektetów o wąskim rozłożeniu na osi ν , blisko dubletu na środku. Można z tego wnioskować, że cząstki po 64 minutach syntezy zawierają już komponent o wysokim parametrze B_{HF} i rozwiniętym magnetyzmie...”. Dlaczego nie pokazano widm Mössbauera nanocząstek ferrytu kobaltowego dla porównania? Byłoby to bardzo cennym uzupełnieniem dyskusji.

Kolejne podrozdziały eksperymentalne dotyczą szczegółów przebiegu eksperymentów synchrotronowych RIXS-MCD, na podstawie których stwierdzono, że „...magnetyzm w magnetycie pojawia się z opóźnieniem, natomiast w ferrycie kobaltowym szybko rośnie od początku syntezy...”. Ponadto uzyskano odpowiedź, że produktem syntezy jest magnetyt, a ferryt kobaltowy jest niestechiometryczny.

Porównanie położenia krawędzi absorpcji Fe i Co w czasie pozwoliło zaobserwować, że struktura cząstek ferrytu kobaltowego w czasie jest stabilna podczas, gdy żelazo w Fe_3O_4 ulega utlenianiu. Tempo tego procesu zależy od wielkości nanocząstek.

Rozdział ten kończy krótkie podsumowanie opatrzone wnioskami. Na ich podstawie można stwierdzić, że założone cele zostały osiągnięte. Jednak nurtuje mnie wciąż, co Autor miał na myśli pisząc we wnioskach:

1. „...wytwarzane są nanocząstki magnetytu o dobrej jakości...”
2. „...nanocząstki Fe_3O_4 są superparamagnetyczne nawet w temperaturze 80K...”
3. „...Pole o indukcji 1.7T jest za małe, aby przybliżyć magnetyczne nasycenie ...”

Wnioski końcowe

Cel pracy, czyli prześledzenie *in situ* zmian strukturalnych i magnetycznych zachodzących podczas wzrostu nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego został osiągnięty.

Część doświadczalna, w tym interpretacja wyników badań przedstawionych w pracy nie budzą zastrzeżeń. Wkład pracy eksperymentalnej oraz analiz numerycznych oceniam wysoko.

Rozprawa zawiera wiele rysunków, wykresów oraz zdjęć opatrzonych obszernymi opisami.

Mogę stwierdzić, że Doktorant prawidłowo zaplanował prowadzone badania, a przedmiot rozprawy dotyczy zagadnień ważnych i aktualnych. Wyniki uzyskane przez Pana mgr. Juliusza Kuciakowskiego są oryginalne i mają istotne znaczenie poznawcze nie tylko jako badania podstawowe, ale i aplikacyjne. Doktorant wykazał się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz niezwykłym warsztatem eksperymentalnym. Znajomość literatury przedmiotu i zdobyta dzięki temu wiedza została wykorzystana, w odpowiedni sposób, do interpretacji wyników badań.

Na uwagę zasługuje świadomość Autora, że ekstrapolacja uzyskanych wyników na dowolne nanocząstki nie jest możliwa, ponieważ przedstawione badania dotyczą wybranego typu nanocząstek i specyficznej ścieżki syntezy. Zastosowane metody eksperymentalne i opracowane modele teoretyczne mogą być jednak dostosowane do poszczególnych przypadków.

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr. Juliusza Kuciakowskiego ma charakter oryginalnej pracy naukowej i zawiera wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej. Stanowi ona ważny wkład w rozwój fizyki i chemii nanomateriałów. Ponadto, prowadzone przez Doktoranta badania zostały udokumentowane artykułami opublikowanymi w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym znajdującymi się na liście filadelfijskiej.

Zamieszczone w recenzji uwagi mają charakter formalny i wynikają z zainteresowania recenzenta rezultatami pracy. Nie mają one negatywnego wpływu na jednoznacznie pozytywną ocenę merytoryczną badań przedstawionych w ramach rozprawy.

Chciałabym podkreślić również aktywność publikacyjną Doktoranta (5 publikacji) oraz udział w konferencjach (7 referatów) i wyjazdach zagranicznych (8 wyjazdów).

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca Pana mgr. Juliusza Kuciakowskiego „Ewolucja struktury i magnetyzmu nanocząstek ferrytów badana podczas wzrostu z wykorzystaniem

wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej” spełnia wszystkie wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.) i zwracam się do wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne AGH o dopuszczenie mgr. Juliusza Kuciakowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Beata Kalska-Szostko, prof. UwB