

Warszawa, 17 marca 2016

Prof. dr hab. Andrzej Wiśniewski
Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Marcina Krajewskiego pod tytułem: „*Structural and magnetic properties of iron nanowires, iron nanoparticles and multiwall carbon nanotubes covered by iron oxides*” wykonanej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Dariusza Wasika

Przedmiot i cel badań

Intensywne badania różnych postaci nanomateriałów opartych na związkach żelaza są prowadzone w wielu ośrodkach na świecie. Dzieje się tak zarówno ze względu na aspekt badań podstawowych – właściwości tych struktur są istotnie różne od właściwości materiałów objętościowych, jak i ze względu na ich zastosowania w wielu dziedzinach (np. gromadzenie i przechowywanie informacji, kataliza chemiczna, baterie litowe, różnego rodzaju czujniki, panele słoneczne). Ze względu na niską toksyczność i biokompatybilność większości związków (tlenków) żelaza oraz ich właściwości magnetyczne, szczególny obszar zastosowań nanomateriałów stanowi medycyna. Materiały te, dzięki ich odpowiedniej funkcjonalizacji, mogą być wykorzystywane na przykład do ukierunkowanego dostarczania leków, w diagnostyce medycznej: do oznaczania chorych komórek, wzmacniania kontrastu używanego w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego. Dodatkowym, bardzo ważnym czynnikiem jest duże rozpowszechnienie żelaza w skorupie ziemskiej, dzięki temu jest to surowiec stosunkowo łatwo dostępny i tani. Z drugiej jednak strony, żelazo łatwo wchodzi w reakcje chemiczne, w szczególności bardzo łatwo się utlenia. Jest to proces, którego nie można uniknąć, trzeba go więc dobrze zrozumieć – był to jeden z celów jaki postawił sobie w swojej pracy mgr Krajewski i od razu można skomentować, że w odniesieniu do badanych nanostruktur, z powodzeniem zrealizował. Za główny cel pracy można uznać bezpośrednie porównanie właściwości magnetycznych nanodrutów i nanocząstek żelaza o prawie identycznym składzie chemicznym (co można było osiągnąć stosując bardzo zbliżone warunki ich wygrzewania). Faktycznie, tak jak pisze we wstępie do swojej pracy mgr Krajewski, brak było publikacji naukowych przedstawiających takie porównanie.

Należy więc uznać, że zarówno obiekt badań, jak i główny problem fizyczny, który był badany w rozprawie zostały dobrze wybrane. Pozwoliło to na uzyskanie szeregu nowych,

ważnych wyników, które istotnie zwiększają naszą wiedzę o właściwościach nanomateriałów opartych na związkach żelaza. Wymiernym tego dowodem jest 5 publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej podsumowujących wyniki otrzymane w trakcie przygotowywania rozprawy doktorskiej. Tak więc, spełnione zostały z powodzeniem wymagania stawiane pracom doktorskim, co wykażę bardziej szczegółowo poniżej.

Wyniki prezentowane w rozprawie

Nie będę omawiał szczegółowo czterech pierwszych rozdziałów. Rozdział pierwszy to wprowadzenie do zagadnień związanych z nanostrukturami na bazie żelaza. Rozdział drugi zawiera dyskusję istotnego problemu: procesów związanych z utlenianiem żelaza. W rozdziale trzecim omówione są podstawowe właściwości nanorurek węglowych. W rozdziale czwartym (16 stron) przedstawione są podstawowe informacje na temat magnetyzmu. Mam uwagę związaną z tym rozdziałem: rozumiem, że podane są tam najbardziej podstawowe informacje, trudno mi jednak pogodzić się z tym, że zabrakło miejsca dla terminu „oddziaływania wymiany”. To przecież właśnie te oddziaływania, pochodzenia elektrostatyczno-kwantowego (tzn. wynikające z tego, że elektrony oddziałują ze sobą elektrostatycznie i że ich wieloelektrodowa funkcja falowa musi być zgodna z zakazem Pauliego, a więc musi być funkcją antysymetryczną) prowadzą do powstania długozasięgowego uporządkowania magnetycznego. Jest więc w pełni uprawnione stwierdzenie, że znajomość tych oddziaływań, a więc de facto także mechaniki kwantowej, jest niezbędna do pełnego zrozumienia zjawisk magnetycznych. Proponuję więc, aby ten brak mgr Krajewski zrekompensował wyczerpującą odpowiedzią na pytanie o oddziaływania wymiany, które chcę mu zadać w czasie jego egzaminu doktorskiego. W rozdziale szóstym omówiony jest szereg metod doświadczalnych wykorzystywanych w badaniach prowadzonych przez mgr. Krajewskiego. Imponuje różnorodność i komplementarność wykorzystanych technik (transmisyjna mikroskopia elektronowa, dyfrakcja promieni rentgenowskich, skaningowa mikroskopia elektronowa, analiza termogravimetryczna i różnicowa analiza termiczna, spektroskopia Ramana i Mossbauera, pomiary fotoluminescencji i magnetyczne). W dużej mierze właśnie to bogactwo technik umożliwiło sformułowanie przekonujących wniosków z przeprowadzonych badań. Na marginesie mogę skomentować, że przed przeczytaniem tej pracy, nie zdawałem sobie sprawy jak bardzo zmieniają się właściwości fizyczne (optyczne i magnetyczne) nanostruktur na bazie żelaza pod wpływem wygrzewania w różnej atmosferze.

W rozdziale siódmym zawarte są wyniki stanowiące trzon rozprawy. Za najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań, moim zdaniem, można uznać:

- wykazanie, jak różnią się właściwości magnetyczne nanocząstek i nanodrutów, w szczególności pokazanie, że bardzo istotny parametr – namagnesowanie nasycenia ma zawsze większą wartość w nanodrutach (jeśli ich oś łatwego namagnesowania jest skierowana równolegle do ich długości),
- określenie w jaki sposób powiązane są z właściwościami strukturalnymi nanodrutów ich właściwości magnetyczne i optyczne, jak można je modyfikować poprzez proces wygrzewania, w szczególności wykazanie na podstawie pomiarów fotoluminescencji występowania dwóch przerw energetycznych w hematycie, jednej związanej z materiałem objętościowym, drugiej – z powierzchnią,
- pokazanie jak rozmiary i kształt nanostruktur wpływa na ich właściwości fotoluminescencyjne,
- określenie w jaki sposób pod wpływem wygrzewania ewoluuje struktura typu „core-shell” badanych materiałów.

Na uznanie zasługuje również dobre opanowanie przez mgr. Krajewskiego metod technologicznych wytwarzania badanych w pracy nanomateriałów.

W pracy nie znalazłem żadnych poważnych błędów, czy kontrowersyjnych lub słabo udokumentowanych stwierdzeń, które wymagałyby wyjaśnień ze strony mgr. Krajewskiego. Zapoznając się z pracą, nasuwało mi się natomiast na myśl szereg pytań, na które chętnie poznałbym odpowiedź. Pytań tych nie należy traktować jako zawołowanej krytyki rozprawy doktorskiej – zdaję sobie sprawę, że praca doktorska ma określone ograniczenia związane z jej rozmiarami i czasem, jaki można poświęcić na jej wykonanie. Pytania te należy traktować jako pretekst, do mam nadzieję ciekawej dyskusji naukowej w czasie publicznej obrony. Poniżej sformułuję kilka problemów, które nie zostały poruszone/zbadane w rozprawie.

Pytania, do których chciałbym, żeby Doktorant odniósł się w czasie obrony:

1. W pracy badane są nanocząstki stosunkowo duże, o ustalonym rozmiarze ok. 100 nm, w których warstwa powierzchniowa stanowi stosunkowo mały procent całej objętości. Ciekawym zagadnieniem byłoby prześledzenie, w jaki sposób w miarę systematycznego zmniejszania rozmiarów nanocząstek zmieniają się ich właściwości magnetyczne i optyczne (w szczególności fotoluminescencja) oraz właściwości tworzonych z nich nanodrutów. W szczególności, czy przy rozmiarach nanocząstek

rzędu kilkunastu nanometrów i mniejszych, można się spodziewać jakichś jakościowo nowych zjawisk/właściwości?

2. Na ile wygrzewanie w różnej temperaturze i atmosferze mogło istotnie wpłynąć na wartość temperatury Curie?
3. Nanodrutu magnetyczne były wytwarzane w ustalonym polu magnetycznym o indukcji 0,2 T. Czy zastosowanie pola o mniejszej/większej indukcji istotnie wpłynęłoby na końcowy rezultat?

Drobne uwagi krytyczne, jest ich niewiele, poniżej tylko kilka przykładowych uwag:

1. W tabeli na stronie 19 użyte są skróty (SWCNTs i MWCNTs), które są zdefiniowane dopiero na str. 21.
2. Strona 28, opis wzoru (10): H_d to nie „magnetizing field” lecz „demagnetizing field”.
3. Strona 31, rys. 13a przedstawiający zależność namagnesowania od temperatury – w opisie jest „ferromagnet or ferrimagnet”. Zdecydowanie lepiej byłoby pokazać oddzielny rysunek dla ferrimagnetyka ilustrujący, że mamy do czynienia z namagnesowaniem dwóch podsieci, co może prowadzić do różnej zależności namagnesowania wypadkowego od temperatury, w szczególności może istnieć punkt (temperatura) kompensacji, w której namagnesowanie wypadkowe jest równe zero.
4. Strona 33: zdanie „However, ferromagnets as well as ferrimagnets are usually composed of numerous small regions called domains ... ” pośrednio sugeruje, niezgodnie ze stanem faktycznym, że w antyferromagnetykach nie występuje struktura domenowa.

Warstwa językowa pracy nie budzi zastrzeżeń, praca jest napisana bardzo dobrze po angielsku, klarownym językiem, dobrze się ją czyta. Co najwyżej pozwolę sobie na drobną złośliwość – na tle tekstu angielskiego zdecydowanie gorzej wypada krótki (1,5 strony) tekst streszczenia napisany po polsku (np. „Ale jednocześnie ich szybki rozwój (*AW* – *nanomaterialów*) dostarcza coraz więcej pytań, które są nowe lub nadal są niejasne i powinny zostać wyjaśnione.”, „ogromna ilość naukowców” – powinno być liczba, „formy nanocząstek i nanodrutów są najbardziej interesujące z punktu widzenia naukowego oraz możliwości ich zastosowań.”)

Wnioski końcowe

Uważam recenzowaną pracę za bardzo wartościową. Autor wykazał się bardzo dobrym opanowaniem technologii wytwarzania nanodrutów i nanocząstek żelaza oraz

nanorurek węglowych pokrytych tlenkami żelaza. Badane obiekty zostały bardzo starannie scharakteryzowane za pomocą licznych, dobrze dobranych, komplementarnych technik eksperymentalnych. Pomiary optyczne i magnetyczne pozwoliły na ustalenie, czym różnią się właściwości poszczególnych struktur. Przedstawione wyniki pozwalają na zdecydowanie lepsze zrozumienie zjawisk, jakie obserwuje się w tych nanostrukturach magnetycznych, w szczególności krytycznie zestawiono właściwości nanodrutów i nanocząstek. Pomimo iż tematyka pracy dotyczyła zagadnień, które są badane przez wiele grup na świecie, mgr. inż. Krajewskiemu udało się otrzymać i opublikować w dobrych czasopismach szereg wartościowych wyników. Na pewno przyczyniła się do tego jego dobra znajomość chemii wyniesiona ze studiów magisterskich, imponująca znajomość różnych technik pomiarowych, zdobyta w trakcie studiów doktoranckich i dobra znajomość literatury. Uważam, że mgr inż. Krajewski bardzo dobrze wykorzystał czas w trakcie pracy nad rozprawą doktorską i jest doskonale przygotowany do dalszej pracy naukowej.

Uważam, że praca spełnia wszystkie wymagania przewidziane odpowiednią ustawą. Wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Marcina Krajewskiego do publicznej obrony.

Andrzej Włodarczyk