

Prof. dr hab. Tomasz Stobiecki
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji
Instytut Elektroniki
e-mail: stobieck@agh.edu.pl

Kraków, 17. 10. 2024

Recenzja

pracy doktorskiej mgra Kamila Wardala

“Statyczne i dynamiczne właściwości magnetyczne nanokompozytów z układów Zn-Fe-O i Zn-Mn-O

Promotor: dr hab. inż. Monika Lewandowska, prof. ZUT

Promotor pomocniczy: dr inż. Grzegorz Żołnierkiewicz

Recenzja pracy doktorskiej o ww. tytule w dziedzinie **nauk inżynierjno-technicznych** w dyscyplinie naukowej: **inżynieria materiałowa** została opracowana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zchodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego nr z dnia 09. 09. 2024.

Wybór tematu pracy

Praca doktorska mgra Kamila Wardala jest pracą doświadczalną omawiającą właściwości magnetyczne tlenkowych nanokompozytów proszkowych związków dwuskładnikowych $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n(\text{ZnO})_{1-n}$ i $(\text{MnO})_n(\text{ZnO})_{1-n}$, gdzie indeks n zmienia się w granicach od 0 do 0.95. Podstawowym celem doktoratu były badania faz magnetycznych metodami magnetometrii statycznej i dynamicznej oraz spektroskopią elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR próbek z układu ZnO-Fe₂O₃: faz ZnFe₂O₄ i γ -Fe₂O₃ (maghematite) oraz próbek układu ZnO-MnO: faz ZnMnO₃, Mn₃O₄ i ZnMn₃O₄. Z literatury przedmiotu wiadomo, że nanocząstki fazy magnetycznej ZnFe₂O₄ i γ -Fe₂O₃ znajdują zastosowanie w medycynie jako kontrastowe środki w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego MRI (m. in. prace [39], [43], [44] i [45]), jako ukierunkowane nanocząstki w terapii nowotworowej, również ze względu na wysoką aktywność katalityczną i utlenianie mogą być stosowane do eliminacji zanieczyszczeń, na przykład z metali ciężkich, w wodzie (m. in. prace [42], [46] i [47]). Inny kierunek wymieniany w literaturze to zastosowanie związku ZnFe₂O₄ w magazynowaniu energii (m. in. prace [37] i [40]) oraz jako materiał elektrodowy w akumulatorach litowo-jonowych. Nie zgadzam się z opinią doktoranta o możliwościach zastosowania γ -Fe₂O₃, w zapisie magnetycznym, który jest superparamagnetykiem. Z kolei zastosowania paramagnetycznych faz układu Zn-Mn-O są w literaturze szeroko opisane pod kątem właściwości morfologicznych, nanodruty fazy Mn₃O₄ (prace [76] i [77]), nanocząstki Mn₃O₄ hamujące rozwój bakterii, grzybów oraz komórek rakowych (praca [80]). Ponadto, Mn₃O₄ aktywuje proces wielokrotnego ładowania/rozładowania w bateriach typu tlenek - Mn/Zn (praca [83]), a związek ZnMnO₃ jest stosowany jako materiał elektrodowy w jonowych bateriach litowych (prace [91], [92]), podobnie jak ZnMn₂O₄ [84].

Doktorant słusznie zauważył, w rozdziale 3. *Cel i zakres pracy*, że brak systematycznych badań magnetycznych, niezmiernie ważnych z punktu widzenia wymienionych zastosowań, istotnie powiększą naszą wiedzę w zakresie inżynierii materiałowej nanoprośzków, dlatego w mojej opinii wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej są nowe i wnoszą wiele ważnych informacji w tematyce nanokompozytów układów Zn-Fe-O i Zn-Mn-O.

Treść pracy i uwagi ogólne

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska liczy 248 stron ma tradycyjny układ, została podzielona na dwie części: literaturową i doświadczalną, w ramach których są główne rozdziały, 7 w części literaturowej i 3 w części eksperymentalnej, każdy rozdział główny podzielony jest na liczne podrozdziały, pracę kończy *Podsumowanie wyników badań i wnioski końcowe*, liczna bibliografia 229 pozycji. Ponadto spis tabel, rysunków, na początku streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych akronimów, skrótów i symboli oraz wykaz dorobku naukowego doktoranta. We *Wstępie* rozdział 1. Doktorant omawia zawartość rozprawy wskazuje istotny cel badań oraz omawia najważniejsze potencjalne zastosowania badanych układów. Moim zdaniem przeholowuje z opinią, możliwości zastosowania proszkowych nanokompozytów układów Zn-Fe-O i Zn-Mn-O w zapisie magnetycznym i spintronice. W tym miejscu należy nadmienić, że do zastosowań w elektronice spinowej nadają się przede wszystkim układy cienkowarstwowe na przykład na załączka tunelowe z barierą tlenku Fe_3O_4 (*F. Greullet et al. Large inverse magnetoresistance in fully epitaxial Fe/Fe₃O₄/MgO/Co magnetic tunnel junctions, Appl. Phys. Lett. 92, 053508 (2008)*) oraz antyferromagnetyczne epitaksjalne cienkie warstwy hematytu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*M. B. Jungfleisch, et al. Perspectives of antiferromagnetic spintronics, Phys. Lett. A 382, 865 (2018)*).

W obszernej części literaturowej na 71 stronach doktorant wyjaśnia podstawowe pojęcia i zjawiska nanomagnetyzmu (rozdział 2.1) i spektroskopii elektronowego paramagnetycznego rezonansu EPR (wymienne stosowana przez doktoranta nazwa EPR z ESR Electron Spin Resonance) jonów Fe i Mn (rozdział 2.2), następnie analizuje szczegóły doniesień publikacyjnych na temat własności magnetycznych fazy ZnO domieszkowanej jonami metali przejściowych (rozdział 2.3). Trzeba przyznać, że mgr Wardal wykazał bardzo solidne przygotowanie zarówno książkowe jak i publikacyjne z podstaw nanomagnetyzmu i zjawisk spektroskopowych EPR. Do części literaturowej włączył rozdział doświadczalny 2.4 *Preparatyka badanych nanokompozytów*, w którym opisał technologię wytwarzania próbek - z pewnością dlatego, że nie jest współautorem prac technologicznych - próbki otrzymał z Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego od zespołu prof. Urszuli Narkiewicz (tak wynika z wspólnych publikacji). Uważam że rozdział 2.4, jak również podrozdziały 2.5.1, 2.5.2 oraz 2.6.1 i 2.6.2. omawiające właściwości: strukturalne, spektroskopowe i magnetometrii zmiennoprądowej faz występujących w badanych układach powinny, dla zachowania naturalnej ciągłości charakteryzacji próbek, być w części doświadczalnej. Usprawiedliwieniem takiego rozwiązania jest w mojej opinii przesadna ostrożność doktoranta

przypisywania sobie nie wykonanych osobiście badań. Z kolei w części literaturowej bardzo dobrze opracowane są podrozdziały 2.5.3, 2.5.4 dla faz z układu Zn-Fe-O i odpowiednio 2.6.3 i 2.6.4 dla faz z układu Zn-Mn-O dotyczące właściwości magnetycznych i zastosowań, w których doktorant przedstawił aktualny stan wiedzy adresowany wprost do badań własnych (4. Część Doświadczalna) rozdziałów 4.2 *Charakterystyka nanokompozytów w układzie Zn-Fe-O* i 4.3 *Charakterystyka nanokompozytów w układzie Zn-Mn-O*. Część literaturową kończy podsumowanie z wnioskami do badań w rozdziałach części doświadczalnej 4.2 i 4.3.

Rozdział 3 Cel i zakres pracy zawiera szereg informacji wcześniej opisanych we wstępie i części literaturowej, doktorant również w tym miejscu pisze o potencjalnych zastosowaniach badanych nanokompozytów powtarza niestety nie prawdziwą informację cytując: „*Jednym z kluczowych obszarów zastosowania materiałów o specyficznych właściwościach magnetycznych jest detekcja magnetyczna oraz przechowywanie danych. Nanokompozyty, ze względu na swoje unikalne właściwości magnetyczne, mają potencjał zastosowania w takich urządzeniach sensory magnetyczne, urządzenia do przechowywania danych (np. dyski twarde) i magnetyczna pamięć nieulotna (MRAM)...*”, o możliwościach zastosowania badanych przez doktoranta nanokompozytów proszkowych w zapisie magnetycznym i spintronice, takie możliwości mają jedynie układy cienkowarstwowe zdolne do adaptacji z technologią CMOS, ta cecha wyklucza nanokompozyty proszkowe. Ostatecznie w rozdziale 3 doktorant formułuje tezę: „*Pomiary właściwości magnetycznych nanokompozytów z układów Zn-Fe-O i Zn-Mn-O powinny dostarczyć cennych informacji na temat ich potencjalnego zakresu zastosowań...*”, którą zamierza udowodnić poprzez badania magnetometrią i spektroskopią EPR w szerokim zakresie temperatur (2K – 300K).

Część doświadczalną rozpoczyna opis używanej przez mgra Wardala aparatury - rozdział 4.1 *Aparatura i metody badawcze*. W podrozdziale 4.1.1 *Magnetometr MPMS XL 7* opisuje zasadę działania magnetometru typu SQUID opartego na działaniu nadprzewodzącego złącza Josephsona. Korzysta z urządzenia bardzo czułego właściwego dla Jego próbek charakteryzujących się momentami magnetycznymi od paramagnetyków (PM), przez superparamagnetyki (SPM), szkło spinowe (SG) do ferromagnetyków (FM). Magnetometr *MPMS XL 7* zapewnia pomiary w polu magnetycznym do 7 T w temperaturze praktycznie od 2 K do 800 K. Opis magnetometru, moim zdaniem, jest zbyt szczegółowy, gdyż wiele detali tam zawartych jest powszechnie znanych naukowcom zajmujących się magnetyzmem. W podrozdziale 4.1.2 *Spektrometr elektronowego rezonansu magnetycznego Bruker E 500* doktorant opisuje spektrometr EPR, który umożliwiał mu pomiary w paśmie X (9.4 GHz), w polu magnetycznym do 3.5 T w temperaturach od 4 K do temperatury pokojowej. W tym przypadku opis jest znacznie krótszy, choć nie pozbawiony powszechnie znanych detali technicznych, jak na przykład: opis zasilania elektromagnesu, opis układu próżniowego i kriostatu, nieistotnych do zrozumienia przeprowadzonych badań.

Badania nanokompozytu Zn-Fe-O (rozdział 4.2 *Charakterystyka nanokompozytów w układzie Zn-Fe-O*) mgr Wardal prowadzi porównując właściwości nanocząstek układu

$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n(\text{ZnO})_{1-n}$ otrzymanych za pomocą dwóch różnych metod kalcynacyjnej i hydrotermalnej (stosuje wymiennie nazwę solwotermalnej). Próbki scharakteryzował strukturalnie pomiarami XRD, identyfikując wprost występujące fazy krystaliczne ZnFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i ZnO , otrzymał wyniki zbieżne z literaturowymi. Dlaczego, proszę o wyjaśnienie podczas obrony, nie identyfikuje faz magnetytu Fe_3O_4 i hematytu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w metodach chemicznej preparatyki? Ważny wynik jaki doktorant otrzymał to, że ilość spineli w fazie ZnFe_2O_4 otrzymanej metodą hydrotermalną jest znacznie mniejsza w porównaniu do metody kalcynacyjnej. Oczywistym celem doktoranta w dalszej kolejności było skorelowanie występujących faz krystalicznych z pomiarami magnetometrycznymi i spektroskopowymi. Doktorant w podrozdziale 4.2.1 *Ogólna analiza spektroskopowa nanokompozytów z układu Zn-Fe-O* przeprowadził systematyczne pomiary w temperaturze pokojowej oraz szczegółową analizę parametrów linii rezonansowej: amplitudy peak to peak, szerokości linii i pola rezonansowego w szerokim zakresie zmiany parametru n . Mgr Wardal pokazał, że w próbkach zawierających niewielkie ilości fazy ZnFe_2O_4 ($n < 0.40$) występują istotne różnice szerokości linii dla próbek wytworzonych dwoma różnymi metodami (rys. 4.24 i 4.25). Dla próbek z metody kalcynacyjnej otrzymał poszerzenie linii na poziomie 0.25 KG (rys. 4.24), a dla próbek hydrotermalnych na poziomie 0.45 kG (rys. 4.25). W zakresie zmian $0.4 < n < 0.6$ dla próbek hydrotermalnych i kalcynacyjnych otrzymał podobne szerokości linii rezonansowej. Natomiast szerokość linii rezonansowej fazy maghemitowej $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jest większa niż dla fazy ZnFe_2O_4 proszę o wyjaśnienie podczas obrony. W kolejnym podrozdziale eksperymentalnym 4.2.2 *Ogólne badanie nanokompozytów z układu Zn-Fe-O z użyciem magnetometru nadprzewodzącego* w tym przypadku doktorant przeprowadził badania tylko dla próbek otrzymanych metodą kalcynacyjną (brak wyników, dlaczego?) Pomiarami podatności FC (Field Cooling) i ZFC (Zero Field Cooling) wykazał występowanie, w zakresie zmiany temperatury od 4K do 300K dla $0.05 < n < 0.95$, przejścia od stanu superparamagnetycznego (SPM) dla $n = 0.05$ do szkła spinowego dla $n > 0.05$. Temperaturowe pomiary pętli histerezy $M(H)$, pola koercji i namagnesowania remanencji potwierdziły ten wniosek. Dalsze podrozdziały od 4.2.3 do 4.2.8 to szczegółowe badania temperaturowe zmian kształtu linii rezonansowej, w szczególności asymetrii wywołanej składową efektu Landau-Lifshitz, anizotropią magnetyczną, bądź rozmiarami nanocząstek, to wszystko w zależności od zmian koncentracji Fe_2O_3 do ZnO czyli parametru n układu $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n(\text{ZnO})_{1-n}$. Mgr Wardal tak dobiera n aby być blisko charakterystycznych faz krystalicznych ZnO , ZnFe_2O_4 i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a pomiary spektroskopowe wspiera magnetometrią SQUID-ową. W podsumowaniu badań magnetycznych układu $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n(\text{ZnO})_{1-n}$ doktorant prezentuje zbiorczą tabelę (Tab. 4.2) charakterystycznych właściwości w zależności od n takich jak występowanie: określonych faz uporządkowania magnetycznego, charakterystycznych temperatur krytycznych tych przejść fazowych oraz występowania określonych faz krystalicznych. Wyznaczone dane pozwalają mu skonstruować magnetyczny diagram fazowy $T(n)$, rozumiem dla próbek wytworzonych metodą kalcynacyjną (brak tej informacji w podpisie pod rys. 4.78), z którego można odczytać zakresy temperatur i parametru n występowania faz magnetycznych: do $n = 0.8$ szkła spinowego (SG), paramagnetycznej z domieszkami klastrów ferro- i antyferromagnetycznymi (PM+FM/AFM)

i czystej paramagnetycznej (PM). Dla $n > 0.8$ identyfikuje w niskich temperaturach ($T < 20\text{K}$) fazę ferromagnetyczną z klasterami ferro- i antyferromagnetycznymi (FM+AFM/FM), dla $T > 20\text{K}$ FM+klastery nie podał jakie? Doktorant na diagramie fazowym (rys.4.78) nie zaznaczył zakresów występowania fazy superparamagnetycznej (SPM). W podsumowaniu podkreślił, że nanokompozyty z fazami ferromagnetycznymi (FM) występujące dla $n > 0.8$ znajdują zastosowanie w medycynie jako środki kontrastowe w obrazowaniu MRI. W podrozdziale 4.2.7 w części dotyczącej badań nanokompozytu $0.7\text{Fe}_2\text{O}_3/0.3\text{ZnO}$ rozproszonego w matrycy polimerowej PEN-b-PTMO doktorant przedstawia ciekawe wyniki, które zostały częściowo opublikowane w pracy: J. Typek, K. Wardal, et al. *Magnetic studies of $0.7(\text{Fe}_2\text{O}_3)/0.3(\text{ZnO})$ nanocomposites in nanopowder form and dispersed in polymer matrix*, *Materials Science-Poland* **34** (2016), no. 2, 286. Wyniki nanokompozytu rozproszonego w matrycy polimerowej niepotrzebnie rozszerzają rozprawę wychodząc poza zasadniczy nurt pracy doktorskiej. W tym miejscu należy wspomnieć, że większość wyników badań nanokompozytu $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n(\text{ZnO})_{1-n}$ została opublikowana w następujących pracach wymienionych na końcu rozprawy *Wykazie dorobku naukowego*:

1. N. Guskos, S. Glenis, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, P. Berczynski, **K. Wardal**, A. Guskos, D. Sibera, D. Moszynski, W. Lojkowski, and U. Narkiewicz, *Magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles*, *Cent. Eur. J. Phys.* **10** (2012), no. 2, 470.
2. J. Typek, **K. Wardal**, G. Zolnierkiewicz, A. Szymczyk, N. Guskos, U. Narkiewicz, and E. Piesowicz, *Magnetic studies of $0.7(\text{Fe}_2\text{O}_3)/0.3(\text{ZnO})$ nanocomposites in nanopowder form and dispersed in polymer matrix*, *Materials Science-Poland* **34** (2016), no. 2, 286.
3. **K. Wardal**, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, U. Narkiewicz, and D. Sibera, *FMR study of $0.30(\text{Fe}_2\text{O}_3)/0.70(\text{ZnO})$ nanocomposite*, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **62** (2013), 10402.
4. J. Typek, **K. Wardal**, N. Guskos, D. Sibera, and U. Narkiewicz, *FMR and magnetization study of ZnFe_2O_4 nanoparticles in $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3/0.60\text{ZnO}$ nanocomposite*, *IEEE Transactions on Magnetics* **50** (2014), no. 12, 6101606.
5. J. Typek, **K. Wardal**, G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, and U. Narkiewicz, *Magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposites*, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security ISBN 978-94-017-9005-5 (2013), 93.
6. N. Guskos, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, **K. Wardal**, D. Sibera, and U. Narkiewicz, *Magnetic resonance study of nanocrystalline ZnO nano powders doped with Fe_2O_3 obtained by hydrothermal synthesis*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **29** (2011), 142.
7. N. Guskos, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, **K. Wardal**, A. Guskos, P. Berczynski, and D. Petridis, *Magnetic resonance study of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles dressed in oxygen based free radicals*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **31** (2013), 587.

8. J. Typek, K. Wardal, G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, D. Sibera, A. Guskos, and U. Narkiewicz, *Magnetic study of 0.20(Fe₂O₃)/0.80(ZnO) nanocomposite*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **361** (2014), 12.

Badania magnetyczne układu (MnO)_n(ZnO)_{1-n} rozdział 4.3 mgr Wardal prowadzi w podobny sposób jak dla (Fe₂O₃)_n(ZnO)_{1-n} posługując się temperaturową magnetometrią SQUID-ową i temperaturowymi pomiarami EPR w szerokim zakresie zmienności parametru n ($0.05 < n < 0.95$). Jak wynika z tabeli (tab.2.3) próbki były preparowane metodą kalcynacyjną i solwotermalną (autor rozprawy stosuje też wymiennie nazwę hydrotermalną), tą ostatnią metodą w węższym zakresie $0.05 < n < 0.70$. Ponieważ w badaniach rozdziału 4.3 doktorant nie pisze jaką metodą były otrzymane próbki zakładam, że ze względu na szerszy zakres zmienności parametru n badał próbki wytworzone metodą kalcynacyjną. Wykazał, że próbki ubogie w tlenki manganu dla $n=0.05$ i 0.10 zawierają fazy hexagonalną ZnO i kubiczną ZnMnO₃, krystality o wielkości 9 nm, są paramagnetyczne dla $T > 50K$, spełniają prawo Curie-Weissa (wyznacza stałą Curie C z niej efektywny moment magnetyczny na jon Mn). Dla $T < 50 K$ pomiary ZFC i FC oraz zmiana temperatury blokowania (T_{max} wartości w Tab. 4.4) wskazują na zachowanie superparamagnetyczne. Pomiary pętli histerezy, w szczególności interpretacja namagnesowania remanencji, czy pola koercji moim zdaniem nie ma sensu w tym przypadku ze względu na możliwe zanieczyszczenia pierwiastkami ferromagnetycznymi z procesu technologicznego, w tym miejscu zgoda z autorem rozprawy. Mgr Wardal w podrozdziale 4.3.1.2 dla próbek $n=0.05$ i 0.10 przeprowadza pomiary i analizę widma ESR trzema składowymi: S1 nadsubtelną strukturą jonów Mn²⁺ (6 linii), za S2 odpowiedzialne są klastry oddziaływających par jonów Mn⁴⁺, natomiast składowa S3 pochodzi od nanocząstek magnetycznych kubicznej fazy ZnMnO₃. Temperaturowa analiza szerokości linii wykazuje malenie dla $T < 170K$ i wzrost pola rezonansowego zdaniem doktoranta jest wynikiem efektów anizotropowych na skutek zamrażania spinów, efekt widoczny w szczególności dla próbek z $n=0.05$. Dalsze badania w funkcji parametru n doktorant opisał w kolejnych podrozdziałach i tak w 4.3.2 *Magnetyczne właściwości nanokompozytów (MnO)_n(ZnO)_{1-n} dla $n = 0.20, 0.30, 0.40$* a w podrozdziale 4.3.3 dla $n = 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90$. Wyniki badań podrozdziału 4.3.2 zostały opublikowane w obszernej pracy dobrze i zrozumiale zredagowanej J. Typek, K. Wardal, et al. *Magnetic Study of ZnMnO₃ in ZnO/MnO Nanocomposites*, *IEEE Transactions on Magnetism* **57** (2021), no. 10, 2300512. Nie ma potrzeby tych wyników omawiać, gdyż zostały zrecenzowane przez specjalistów. Natomiast wyników badań podrozdziału 4.3.3 do tej pory mgr Wardal nie opublikował. Na podstawie pomiarów podatności w trybie FC i ZFC próbek $n = 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90$ dla wysokich temperatur $T > 50K$ doktorant pokazał obecność stanu paramagnetycznego pochodzącego od dwóch faz magnetycznych ZnMn₂O₄ i Mn₃O₄. W fazie ZnMn₂O₄ wykazał silne oddziaływanie AFM pomiędzy centrami paramagnetycznymi, a w fazie Mn₃O₄ słabe oddziaływanie FM. W zakresie niskich temperatur ($T < 40 K$) zależność temperaturowa podatności magnetycznej w trybie FC sugeruje, że w próbkach $n = 0.6, 0.7, 0.8$ i 0.9 występuje faza szkła spinowego, natomiast w próbce $n = 0.5$ faza superparamagnetyczna. Na podstawie pomiarów widm ESR mgr Wardal wykazał, że wysokotemperaturowa ($T > 70K$) asymetryczna linia rezonansowa, złożona z dwóch składowych, pochodzi od centrów

paramagnetycznych z oddziaływaniem AFM (pierwsza składowa) i nie oddziaływujących centrów paramagnetycznych (druga składowa). Z kolei, niskotemperaturowa linia rezonansowa, także mająca dwie składowe, wynika z zamrożenia domen SPM lub szkła spinowego SG. Te obserwacje wspierają dwuskładnikowe pętle histerezy $M(H)$ dla 0.6 , 0.8 i 0.9 zmierzone w $T=2K$. Podsumowaniem badań nanokompozytu $(MnO)_n(ZnO)_{1-n}$ jest zbiorcza tabela (Tab. 4.9) charakterystycznych właściwości zależnych od n . Zebrane w tabeli dane pozwalają doktorantowi skonstruować diagram $T(n)$ występujących faz magnetycznych na tle zakresów faz krystalicznych $ZnO+ZnMnO_3$, $ZnMn_2O_4$ i Mn_3O_4 (rys. 4.143). Dla niskich temperatur ($T<5K$) przeważają zamrożone domeny faz SPM lub SG z wyraźnym wzrostem tych faz dla nanokompozytów z $n>0.5$. Powyżej $T>5K$ do $n=0.5$ dominuje faza SPM, która następnie maleje na rzecz wzrostu faz SPM i SG. Powyżej $T>50K$ w całym zakresie zmienności n ($0.05<n<0.9$) dominuje faza PM.

Rozprawę doktorską mgr Kamil Wardal kończy podsumowaniem, gdzie wymienia najważniejsze osiągnięcia uzyskane przez Niego w badaniach nanokompozytów Zn-Fe-O i Zn-Mn-O. Uważam, że **stworzenie diagramów magnetycznych przejść fazowych w szerokim zakresie temperatury i składu chemicznego w korelacji do faz krystalicznych badanych układów jest bardzo wartościowym wynikiem rozprawy doktorskiej.**

Praca jest bardzo obszerna, w mojej opinii za obszerna, bo doktorant w części eksperymentalnej zgromadził bardzo bogaty materiał badawczy, który następnie szczegółowo analizował, bez odpowiedniej selekcji, pomiar po pomiarze dla każdej z zastosowanych metod osobno, nie szukając cech wspólnych wynikających z zastosowanych metod i badanych materiałów. Niestety język rozprawy jest raczej toporny, miejscami bałaganiarski i żargonowy (np. Tab. 4.9), obarczony licznymi błędami gramatycznymi i "literówkami" (jest ich tak dużo, że aż trudno wymieniść).

Powyższe uwagi krytyczne nie umniejszają mojej **pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej** mgra Kamila Wardala.

W tym miejscu jestem zobowiązany podkreślić, że mgr Kamil Wardal jest współautorem 9 publikacji (z listy filadelfijskiej) z tematyki rozprawy doktorskiej, w jednej jest na pierwszym miejscu w pięciu na drugim, świadczy to o tym że był wykonawcą większości pomiarów magnetycznych i ich analizy. Prace zostały zauważone przez środowisko nanomagnetyków gdyż zebrały łącznie 40 cytowań (bez autocytowań) według bazy Web of Science.

Wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej mgra Kamila Wardala zatytułowanej „**Statyczne i dynamiczne właściwości magnetyczne nanokompozytów z układów Zn-Fe-O i Zn-Mn-O**” stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy ustawy z 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie

sztuki. W związku z powyższym mgr Kamil Wardal spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych, w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa, wnioskuje o dopuszczenie Go do publicznej obrony.

T. Hołbicki