

Dr hab. Franciszek Krok, prof. UJ
Instytut Fizyki UJ
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
tel. 12 664 4632
e-mail: franciszek.krok@uj.edu.pl

Kraków, 31.03.2016 r.



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Karola M.
Dąbrowskiego pt. „Holograficzne obrazowanie struktury
atomowej przy użyciu optyki polikapilarnej”**

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

Praca doktorska mgra Karola Dąbrowskiego została wykonana w Zakładzie Promieniowania Synchrotronowego Instytutu Fizyki UJ pod kierunkiem promotora dra hab. Pawła Koreckiego. Praca ma charakter doświadczalny i dotyczy zagadnienia obrazowania trójwymiarowej struktury atomowej kryształów z wykorzystaniem metody fluorescencji charakterystycznego promieniowania X pobudzanego promieniowaniem generowanym przez lampę rentgenowską.

Wyniki rozprawy doktorskiej zostały częściowo opublikowane w czterech publikacjach: w Europhys. Lett., Nucl. Instrum. Methods B, Z. Phys. Chem. i Phys. Rev. B. Zagadnienia rozpatrywane w rozprawie, dotyczące wyznaczania ogólnie mówiąc struktury krystalicznej na poziomie atomowym, a dokładniej wyznaczania lokalnej struktury atomowej w otoczeniu domieszek są bardzo aktualne. Istotnym osiągnięciem pracy mgra Dąbrowskiego jest rozwinięcie techniki obrazowania holograficznego z wykorzystaniem standardowej lampy rentgenowskiej. Holografia rentgenowska jest metodą wypełniającą lukę pomiędzy techniką dyfrakcji prom. X (XRD), dostarczającej informacji o dalekozasięgowej periodyczności atomowej badanego kryształu a techniką XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure - subtelna struktura blisko progu absorpcji promieniowania X) dostarczającej jednowymiarowej (zsumowanej po kącie bryłowym) informacji o lokalnym otoczeniu badanego atomu. Na tle powyższych technik holografia pozwala zobrazować w pełni trójwymiarowe otoczenie badanego atomu do odległości sięgającej nawet kilku nm z czułością chemiczną. Z racji bardzo małej amplitudy oscylacji holograficznej, z zakresu $0.1 \div 0.01\%$ poziomu tła rozproszonego promieniowania, holografia wymaga stosowania intensywnych źródeł promieniowania takich jak synchrotron. Ponieważ nie jest to źródło powszechnie dostępne, rozwijana przez Autora technika rejestracji hologramów z wykorzystaniem klasycznych lamp rentgenowskich jest bardzo pożądana. Pozwoli ona na prowadzenie wielu cennych badań w standardowych laboratoriach chociaż ceną będzie znacząco wydłużony czas akwizycji w porównaniu z eksperymentami prowadzonymi ze źródłami synchrotronowymi.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgra Karola Dąbrowskiego obejmuje 115 stron i podzielona jest na 7 rozdziałów poprzedzonych przedmową oraz zakończona bibliografią oraz jednym dodatkiem. W przedmowie Autor przedstawił cele swojej pracy, do których zaliczył przede wszystkim rozwój metody fluorescencyjnej holografii rentgenowskiej w warunkach laboratoryjnych tzn. z wykorzystaniem lampy promieniowania X w przeciwieństwie do wysokowydajnego źródła promieniowania jakim jest synchrotron. Technika holografii dotyczy pomiarów amplitudy oraz fazy rozproszonego promieniowania. Jeśli długość użytego promieniowania jest rzędu Å, a tak jest w przypadku prom. X, rejestrowane

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: fizyka@uj.edu.pl

hologramy pozwalają docelowo na trójwymiarowe zobrazowanie atomowej struktury krystalicznej z chemiczną zdolnością rozdzielczą.

Rozprawa doktorska mgra Karola Dąbrowskiego zredagowana jest starannie i w logiczny sposób przedstawia kolejne partie materiału podzielone na rozdziały. Rozdział pierwszy przedstawia ogólne wprowadzenie do tematyki rentgenowskiej optyki polikapilarnej. Ze swej natury promieniowanie rentgenowskie jest bardzo przenikliwe (słabo oddziałuje z materią) stąd badania z jego wykorzystaniem wymagają intensywnych źródeł lub długich czasów pomiarowych. W tym kontekście wspomniany jest synchrotron jako bardzo wydajne źródło wiązki polichromatycznej. Ponieważ nie jest to źródło powszechnie dostępne Autor definiuje dostępne elementy pozwalające na odpowiednie przygotowanie wiązki prom. z klasycznego źródła jakim jest lampa rentgenowska. Wykorzystanie optyki polikapilarnej tj. zestawu równolegle ułożonych kapilar odgrywających rolę „światłowodów” z całkowitym zewnętrznym odbiciem prom. X pozwala na ogniskowanie jego wiązki.

Rozdział II to obszerny i wyczerpujący opis metody holografii fluorescencyjnej. Na tzw. problem fazowy w dyfrakcji promieniowania, pozwalający na jednoznaczne wyznaczenie badanej struktury krystalicznej zwrócił uwagę już Max von Laue, ale dopiero Gabor w 1948 roku przedstawił zarys teoretyczny holografii, która pozwala na równoczesną rejestrację amplitudy i fazy rozproszonego promieniowania. W jego pierwotnym podejściu, koherentną wiązkę promieniowania skupia się (tworzy się punktowe źródło) w pobliżu obrazowanego atomu. W roku 1986 Szoek zaproponował holografię z wykorzystaniem wewnętrznych (atomowych) emiterów, która rozwiązywała problem skupiania wiązki do małych rozmiarów. W tym podejściu, padające prom. X na atom wzbudza go. Następnie ten atom emituje promieniowanie charakterystyczne, które częściowo rozproszone na sąsiednich atomach interferuje z częścią nierozproszoną. Metoda ta dobrze funkcjonuje dla próbek krystalicznych. Natomiast metoda, którą wykorzystuje Autor w swej pracy, opiera się na geometrii będącej odwróceniem czasowym geometrii Szokego, zaproponowanej po raz pierwszy przez Goga w 1996 r. W tym podejściu promieniowanie z oddalonego źródła jest rozpraszane na atomie, a następnie interferuje z wiązką nierozproszoną w miejscu drugiego atomu, który można uważać za wewnętrzny detektor promieniowania. W pomiarach rejestrujemy fluorescencje tego drugiego atomu w funkcji zmieniającego się kąta padania wiązki pierwotnej. Zmiana dróg optycznych wiązki rozproszonej i nierozproszonej skutkuje modulacją intensywności promieniowania w miejscu drugiego atomu i w rezultacie modulacją intensywności fluorescencji w zależności od kąta padania prom. wzbudzającego. Ponieważ w tej metodzie ostatecznie rejestrowana jest fluorescencja nosi ona nazwę Fluorescencyjnej Holografii Rentgenowskiej (XFH). Następnie Autor przedstawia formalizm matematyczny metody XFH dla wiązki monochromatycznej w dwóch interpretacjach. Pierwsza przedstawiająca mierzony sygnał jako sumę fal rozproszonych na pojedynczych atomach kryształu (szereg w przestrzeni rzeczywistej) i druga przedstawiająca hologram jako sumę sygnałów od całych płaszczyzn sieciowych (szereg w przestrzeni odwrotnej). W swojej pracy Autor wykorzystał to drugie podejście. Wyprowadza wyrażenie na oscylacje holograficzne atomu absorbującego, które jest podstawą do przeprowadzenia rekonstrukcji 3D badanych obiektów. W tym kontekście Autor dyskutuje

problem powstawania w rekonstrukcji obrazów urojonych jako konsekwencji istoty hologramu będącego dwuwymiarowym zapisem trójwymiarowego sygnału. Dla próbek wieloskładnikowych, rejestrując charakterystyczne promieniowanie fluorescencji poszczególnych pierwiastków metoda XRF pozwala na uzyskanie czułości chemicznej badanej próbki. Jednak w przypadku grubych próbek tzw. efekty matrycowe (osłabienie wiązki padającej oraz wzbudzenia wtórne) powodują, że rejestrowany hologram dla konkretnego pierwiastka jest superpozycją hologramów od pozostałych pierwiastków wydatnie zmniejszającą czułość chemiczną holografii a także wprowadza artefakty. Dla prezentowanych obliczeń teoretycznych dla kryształu Cu_3Au wzbudzenia wtórne zmieniają rejestrowane intensywności fluorescencji na poziomie 20% co jest dużym wkładem.

W rozdziale III Autor opisuje aparaturę oraz przedstawia sposób akwizycji danych. Dyskutowany jest sposób dopasowywania oraz odejmowania tła z rejestrowanych przebiegów kątowych pozwalających w efekcie na otrzymanie map holograficznych. W kolejnym rozdziale dla modelowej próbki Cu_3Au Autor przedstawia procedurę uzyskiwania hologramów z uwzględnieniem efektów matrycowych. Z uwagi na fakt, że oscylacje holograficzne są bardzo małe, na poziomie $10^{-4} - 10^{-5}$, poprawne uwzględnienie wszystkich czynników wpływających na rejestrowany sygnał jest bardzo ważnym zagadnieniem. Autor najpierw zajmuje się charakteryzacją właściwości symulowanych hologramów. Rozpatrywane są przypadki hologramów dla obu podsieci kryształu Cu_3Au ze strukturą dalekiego uporządkowania oraz strukturą „rozporządkowaną”, powstającą po „obróbce” termicznej kryształu, w którym atomy Cu i Au obsadzają losowo węzły sieci w proporcjach $\frac{3}{4}$ Cu i $\frac{1}{4}$ Au powodując, że otoczenia pierwiastków Cu i Au są takie same. Następnie, pokazane są otrzymane hologramy eksperymentalne, o których sam Autor mówi, że „pomimo słabego źródła rentgenowskiego otrzymane hologramy są dobrej jakości”. Rekonstrukcja obrazująca lokalną strukturę w sąsiedztwie emitującego atomu przeprowadzona była na dwa sposoby: metodą regresji liniowej i metodą Helmholtza-Kirchoffa (H-K). W pierwszym przypadku, wyraźnie widać poprawę jakości sygnału po zastosowaniu korekty na efekty matrycowe (oscylacje o większej amplitudzie). Procedura „rozporządkowania” kryształu Cu_3Au w procesie wygrzewania w wysokich temperaturach spowodowała powstanie na powierzchni kryształu warstwy tlenkowej Cu_2O . Obecność tej warstwy ma również wpływ na jakość rejestrowanego sygnału. Autor w analizie uzyskanych hologramów uwzględnił obecność takiej warstwy. Jakość skorygowanych hologramów a w szczególności brak ostrych linii Kossela w hologramach różnicowych ($\chi_{\text{Cu}} - \chi_{\text{Au}}$) przedstawia podstawową właściwość holografii czyli techniki pozwalającej na obrazowanie bliskiego otoczenia badanego atomu. Kolejnym ważnym etapem wyznaczania struktury atomowej badanej próbki jest przeprowadzenie rekonstrukcji hologramów. Przeprowadzona przez Autora rekonstrukcja symulowanych hologramów pokazała wszystkie charakterystyczne cechy kryształu Cu_3Au zarówno w jego fazie dalekiego uporządkowania jak i „rozporządkowania”. Z powodzeniem przeprowadzona została również rekonstrukcja zmierzonych hologramów. W jej wyniku Autor przedstawił mapy gęstości elektronowej w komórce elementarnej dla obu mierzonych pierwiastków. Uzyskane wyniki są dowodem czułości chemicznej

metody tj. możliwości określenia gęstości elektronowej w mierzonej pozycji atomowej. W porównaniu z metodą regresji liniowej, rekonstrukcja struktury atomowej prowadzona metodą Helmholtza-Kirchoffa, jest gorszej jakości. W szczególności dla kryształu Cu_3Au o dalekozasięgowym uporządkowaniu, zobrazone są tylko pozycje pierwszych sąsiadów oraz w pewnym stopniu drugich. Korekta na efekty matrycowe dla tych hologramów pogarsza jakość otrzymanych wyników - niewidoczni pierwsi i drudzy sąsiedzi, zarówno atomy Cu i Au. Jeszcze gorzej wygląda sytuacja dla próbki „rozporządkowanej”, dla której artefakty dominują w obrazie i żadne z pozycji atomowych nie zostały prawidłowo zobrazone. Brak możliwości prawidłowego zobrazenia struktury metodą H-K wynika z ułomności tej metody w przypadku przeprowadzenia rekonstrukcji w oparciu o hologram zarejestrowany dla pojedynczej energii.

W kolejnym rozdziale przedstawione są wyniki dotyczące obrazowania struktury kryształów ZnSe oraz $\text{Zn}_{0.74}\text{Mn}_{0.2}\text{Be}_{0.06}\text{Se}$. W przypadku tych kryształów Autor wskazuje, że z punktu widzenia zastosowania holografii najbardziej perspektywicznym jest jej użycie do obrazowania struktury w otoczeniu domieszek. Jest to zakres materiałowy do którego nie nadaje się klasyczna krystalografia rentgenowska. Te kryształy nie były do tej pory badane techniką holografii. W przeciwieństwie do wyżej badanych próbek Cu_3Au , obecne kryształy posiadają strukturę „niecentrosymetryczną” co skutkuje pojawieniem się w rejestrowanych hologramach linii obrazów urojonych. W przypadku prezentowanych hologramów kryształów ZnSe bardzo dobrze widać, że stosowana przez Autora procedura korekty znacząco podnosi jakość uzyskanych wyników wydatnie zwiększając amplitudę uzyskanych oscylacji i redukując poziom szumów. W przypadku kryształu $\text{Zn}_{0.74}\text{Mn}_{0.2}\text{Be}_{0.06}\text{Se}$ korekta ta przywraca czułość chemiczną. Istnieją jednak jeszcze efekty takie jak ekstynkcja i efekty dynamicznej teorii dyfrakcji, których ta korekta nie uwzględnia. Stąd, jak zwraca uwagę Autor, konieczne są dalsze prace nad udoskonaleniem procedury korekty.

W rozdziale 6-tym, przedstawione są wyniki pomiarów prowadzonych z wykorzystaniem wiązki polichromatycznej (białej). Są to pomiary pilotażowe przeprowadzone dla kryształu Cu_3Au , których celem było przedstawienie możliwości równoczesnej rejestracji sygnałów od obydwu pierwiastków przy użyciu lampy rentgenowskiej małej mocy. W porównaniu z hologramami uzyskanymi dla wiązki monochromatycznej, jakość hologramów dla wiązki polichromatycznej jest o wiele gorsza mimo zastosowania lampy z anodą wolframową posiadającą stosunkowo silne widmo hamowania w porównaniu z lampą molibdenową, używaną do eksperymentów z wiązką monochromatyczną. W konsekwencji uzyskane mapy gęstości elektronowych wykazują słabszą rozdzielczość z częściową tylko czułością chemiczną. Autor wyjaśnia jednak, że ta rozbieżność w stosunku do wyników otrzymanych z wykorzystaniem wiązki monochromatycznej może być spowodowana tym, że dla wiązki „białej” nie przeprowadzono korekty na efekty matrycowe. W podsumowaniu tego rozdziału Autor stwierdza, że pomiary polichromatycznych hologramów wymagają znacznie większej statystyki zliczeń niż pomiary dla wiązki monochromatycznej stąd bardziej perspektywiczne wydaje się zastosowanie źródeł synchrotronowych. W rozdziale VII Autor zawarł podsumowanie swojej pracy.

Do najistotniejszych osiągnięć pracy mgra Karola Dąbrowskiego zaliczam zbudowanie dla potrzeb przeprowadzonych pomiarów rentgenowskiej holografii fluorescencyjnej nowego układu eksperymentalnego wykorzystującego klasyczną lampę rentgenowską, jako źródło promieniowania wzbudzającego. Z pomocą optyki polikapilarnej uformowana wiązka z lampy rentgenowskiej pozwoliła zarejestrować hologramy o dobrej jakości zarówno dla badań struktury wewnętrznej kryształu Cu_3Au jako próbki modelowej, jak również dla nie badanych dotąd tą metodą kryształów ZnSe i $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Be}_y\text{Se}$. Autor dokonał rekonstrukcji struktury atomowej badanych próbek zarówno z wykorzystaniem wiązki monochromatycznej jak i białej. Ze swej natury rejestrowane sygnały holograficzne są bardzo słabe co powoduje, że wymagana jest duże doświadczenie w obróbce danych, w szczególności poprawne odjęcie tła. Autor w sposób ilościowy ocenił wpływ tzw. efektów matrycowych na intensywność rejestrowanych przez siebie sygnałów holograficznych, w tym uwzględnił wpływ warstwy powierzchniowej. Autor wykazał się bardzo dobrą znajomością środowiska Matlab, które pozwoliło mu z powodzeniem wpierw symulować oczekiwane hologramy a później na przeprowadzenie poprawnej rekonstrukcji badanej struktury na podstawie zarejestrowanych eksperymentalnie hologramów. Pokazał również, że rozwijana przez niego metoda pozwala na obrazowanie kryształów na poziomie atomowych z czułością chemiczną. Jego praca została doceniona przez fakt, przyznania grantów zarówno przez Narodowe Centrum Nauki oraz Wydział FAIS UJ w ramach dotacji celowych (dwukrotnie).

W rozprawie Autor nie ustrzegł się kilkunastu drobnych błędów edytorskich, tzw. „literówek” jak i powtórzeń tego samego wyrazu (których nie będę w tym miejscu przywoływał). Wspomnę tylko, że dyskusja jakości zrekonstruowanych map gęstości elektronowych (strona 86) z rysunku 5.8 dotycząca płaszczyzny o braku symetrii inwersyjnej kryształu ZnSe dotyczy płaszczyzny $z=a/4$ a nie $z=a/2$. Również rysunek 2.5 przedstawia zależność współczynnika struktury $\chi^{+/-}$ od kąta „ θ_B ” wcześniej niezdefiniowanego. Z kontekstu można wywnioskować, że chodzi o kąt, dla którego następuje wzmocnienie Braggowskie (potwierdzone w pracy kilka stron później). Brakuje mi również informacji dotyczącej w jakim stopniu procedura „symetryzacji” zarejestrowanych hologramów zmienia zakres kąta θ w końcowych mapach holograficznych (w eksperymencie rejestrowano sygnał dla zakresu $10^\circ \div 63.5^\circ$). Jednak na docenienie zasługuje staranna forma graficzna pracy bardzo ułatwiająca jej czytanie.

W podsumowaniu uważam, że materiał przedstawiony w rozprawie stanowi oryginalny i cenny wkład w rozwój trudnej techniki jaką jest holografia z wykorzystaniem słabych źródeł promieniowania. Na tej podstawie wysoko oceniam kunszt eksperymentatorski Autora.

Stwierdzam, że przedstawiony w rozprawie materiał spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgra Karola Dąbrowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Franciszek Kubiś