

Warszawa, dn. 23 lutego 2024 r.

prof. dr hab. Andrzej Wawro  
Instytut Fizyki PAN

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Hashima Nayyefa pt.:**  
***Tailoring the magnetic anisotropy of antiferromagnetic thin films in epitaxial multilayer systems and ferromagnetic / antiferromagnetic nanostructures***

Przygotowana przeze mnie recenzja dotyczy rozprawy doktorskiej złożonej przez mgr inż. Hashima Nayyefa pt.: *Tailoring the magnetic anisotropy of antiferromagnetic thin films in epitaxial multilayer systems and ferromagnetic / antiferromagnetic nanostructures*. Praca ta została wykonana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod opieką naukową dra hab. inż. Michała Ślęzaka. Niniejszą ocenę przygotowałem zgodnie z wymogami Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (art. 187).

Oceniana praca zawiera opis wyników badań statycznych właściwości magnetycznych sztucznie wytworzonych układów cienkowarstwowych składających się z ferromagnetyka (FM) i antyferromagnetyka (AFM). Choć materiały antyferromagnetyczne znane są od kilkudziesięciu lat, to istotny wzrost zainteresowania nimi rozciąga się na znacznie krótszy, bieżący okres, gdy zasugerowano potencjalną możliwość do stosowania ich w układach spintronicznych, wykorzystujących nie tylko ładunek elektryczny elektronu, ale również jego moment magnetyczny – spin. Ze względu na specyficzną strukturę magnetyczną na poziomie atomowym, charakteryzującą się antyrównoległym, identycznym namagnesowaniem obu podsieci, antyferromagnetyki wykazują zarówno zalety jak i wady w kontekście ich praktycznych zastosowań. Do zasadniczych pozytywów należy zaliczyć małą wrażliwość na zewnętrzne pole magnetyczne oraz brak emisji magnetycznych pól rozproszonych. Właściwości te przekładają się na wysoką stabilność konfiguracji magnetycznej i brak oddziaływań dipolowych pomiędzy elementami nanostrukturizowanych układów. Istotną niedogodnością jest trudność sterowania orientacją magnetyczną AFM oraz jej detekcji. Postęp w tej dziedzinie dokonał się wraz z rozwojem technik synchrotronowych wykorzystujących liniową polaryzację wiązki. Ponadto interfejs FM/AFM charakteryzuje się sprzężeniem (ang.: *exchange bias*) prowadzącym do pojawienia się anizotropii kierunkowej warstwach FM. Z drugiej strony sprzężenie to pozwala na zmianę orientacji magnetycznej AFM poprzez zmianę kierunku namagnesowania warstwy FM. Oceniana przeze mnie rozprawa poświęcona jest tego typu układom.

Celem rozprawy, określonym przez jej autora, było opracowanie metody sterowania magnetyczną anizotropią warstwy antyferromagnetycznej strukturach FM/AFM. Wykorzystuje ona oddziaływania pojawiające się na interfejsie FM/AFM dla

warstwy Fe sąsiadującej z warstwą tlenkową – NiO lub CoO, które charakteryzują się nieco odmiennymi właściwościami. Badania miały być przeprowadzone dla różnych grubości warstwy Fe o odmiennych kierunkach łatwej osi magnesowania oraz ze zmianą temperatury. Szczególna uwaga poświęcona została relacji pomiędzy płaszczyzną anizotropią magnetyczną (MA) i sprzężeniem interfejsowym (ang.: *exchange bias*, EB). Modyfikacja tych relacji miała zostać uzyskana poprzez rozdzielanie magnetycznych składników warstwą niemagnetyczną (Au). Zrozumienie tych oddziaływań i umiejętność ich intencjonalnego kontrolowania są niezbędne do zastosowania tego typu materiałów w projektowaniu i wytwarzaniu nowych urządzeń spintronicznych.

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim w formie opisowej. Po stronie tytułowej pojawia się informacja o projekcie finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, w ramach którego prowadzono opisane badania. Spis treści rozprawy poprzedzają krótkie podziękowania skierowane do współpracowników i rodziny oraz streszczenie w języku angielskim, zakończone listą publikacji doktorskich. Streszczenie w języku polskim zostało dołączone jako oddzielny dokument. Tekst rozprawy podzielony jest na siedem rozdziałów. Rozpoczyna go wprowadzenie do tematyki rozprawy. Rozdział 2 zawiera krótką charakterystykę właściwości badanych materiałów. Przedstawione jest w nim pochodzenie anizotropii magnetycznej, ze szczególną uwagą poświęconą epitaksjalnym warstwom Fe(110) osadzonym na powierzchni (110) monokryształu wolframu (W). Dokładnie omówiona jest reorientacja osi łatwej ze zmianą grubości warstwy Fe oraz temperatury. Dalej opisane są podstawowe właściwości tlenkowych cienkich warstw antyferromagnetycznych i scharakteryzowane jest sprzężenie (*exchange bias*) pojawiające się pomiędzy warstwami FM i AFM, gdy są w bezpośrednim kontakcie oraz rozdzielone niemagnetyczną przekładką. Rozdział 3 przedstawia zastosowane metody wytwarzania warstw składowych (epitaksja z wiązki molekularnej, MBE) oraz techniki badawcze (dyfrakcję niskoenergetycznych elektronów, LEED; magnetometrię wykorzystującą efekt Kerr'a, MOKE; oraz spektroskopię synchrotronową z detekcją liniowego i kołowego dichroizmu magnetycznego, XMLD i XMCD). W kolejnych rozdziałach 4-6 opisane są wyniki uzyskane dla trzech epitaksjalnych układów warstwowych: W(110)/Fe(110)/NiO(111), W(110)/Fe(110)/CoO(111) oraz W(110)/Fe(110)/Au(111)/CoO(111). W ostatnim rozdziale, nr 7, podsumowano uzyskane wyniki. Rozprawę kończy lista cytowanej w niej literatury (152 pozycje) oraz spis wszystkich opublikowanych artykułów współautorstwa doktoranta.

Poniżej przedstawiony jest zwięzły opis uzyskanych wyników.

W układzie W/Fe/NiO (**rozdział 4**) w pomiarach XMCD-PEEM pokazana została reorientacja osi łatwej anizotropii warstwy Fe ze zmianą jej grubości. Obserwacja podobnego kontrastu magnetycznego z wykorzystaniem techniki XMLD-PEEM sugeruje, że konfiguracja magnetyczna warstwy NiO jest bezpośrednio skorelowana z uporządkowaniem magnetycznym warstwy Fe.

W celu dokładniejszej analizy właściwości układu W/Fe/NiO przeprowadzono pomiary XMLD w funkcji kąta pola elektrycznego wiązki do powierzchni próbki oraz temperatury. Badania te pokazały, że asymetria sygnału XMLD zależy również od orientacji wiązki względem osi krystalograficznych NiO. Z kolei ze zmian intensywności sygnału XMLD z temperaturą wyznaczono temperaturę Neela  $T_N$  warstwy NiO o grubości 4 nm równą 380K. Skorelowane pomiary MOKE i XMLD pokazują podążanie struktury magnetycznej NiO za Fe. Świadczy o tym brak charakterystycznego przesunięcia pętli histerezy przy przemagnesowaniu warstwy Fe wzdłuż kierunku łatwego. Również skorelowane pomiary XMCD i XMLD dowodzą pełnej koincydencji orientacji struktur magnetycznych obu warstw składowych.

W ostatniej części tego rozdziału zaproponowano możliwość przemagnesowania układu Fe/NiO bez udziału pola magnetycznego. Moim zdaniem jest to jeden z ciekawszych wyników opisanych w tej rozprawie. Takimi właściwościami charakteryzują się układy z odpowiednio dobraną grubością warstwy Fe, bliską SRT. Wskutek zmiany temperatury struktura magnetyczna całego układu przełącza się pomiędzy kierunkami wyznaczonymi przez osie łatwe warstwy Fe. Zjawisko to przyjmuje charakter histerezy przy obu kierunkach zmiany temperatury. W próbkach ze schodkowym profilem warstwy Fe pokazano, że z malejącą grubością warstwy Fe temperatura, w której występuje SRT, obniża się.

W kolejnym **rozdziale, nr 5**, opisane są właściwości struktury warstwowej, w której warstwą AFM jest CoO(111). Układy o takiej orientacji krystalicznej warstwy AFM są rzadziej raportowane w literaturze.

Po schłodzeniu bez pola (ang.: *zero field cooling, ZFC*) poniżej  $T_N$  spiny CoO są zamrożone na kierunku swojej lokalnej osi łatwej niezależnie od późniejszej orientacji namagnesowania warstwy Fe. Efekt ten pokazano dla obu grubości warstw Fe po podgrzaniu powyżej  $T_N$ , a następnie po schłodzeniu w polu (ang.: *field cooling, FC*) i jego wyłączeniu. Podobnie jak w przypadku poprzedniego układu zauważono, że wpływ na spektrum XLD ma uporządkowanie magnetyczne AFM oraz orientacja pola krystalicznego.

Przeprowadzone badania MOKE miały na celu znalezienie przesunięcia pętli wskutek występowania EB. Po ochłodzeniu struktury do 80K widoczny jest silny efekt EB, zależny od stanu remanencyjnego (REM+ lub REM-). Spiny CoO zostają również zamrożone po schłodzeniu w polu przyłożonym w kierunku trudnym warstw Fe, a następnie po jego usunięciu. Efekt EB jest również widoczny wtedy, gdy chłodzenie do 80K odbywało się w polu wzdłuż osi trudnej FM. Autor konkluduje, że interfejsowe sprzężenie można rozpatrywać w kategoriach dodatkowej jednokierunkowej anizotropii.

Dalsze pomiary przeprowadzone w funkcji temperatury pokazały, że wzrost EB wyindukowany w pewnym kierunku zmienia pole anizotropii warstw w kierunku prostopadłym do niego. Przyczyną tej obserwacji jest „dodatkowa siła” pochodząca od EB, która musi być pokonana przez pole magnetyczne przy nasycaniu warstwy Fe.

W końcowej części tego rozdziału przeprowadzone jest krótkie porównanie wpływu obu warstw AFM: NiO i CoO w badanych układach. Pola anizotropii w systemach zawierających NiO są mniej czułe na zmiany temperatury. Jedną z przyczyn może być istotna różnica w  $T_N$ . Warstw NiO łatwiej zmieniały orientację pod wpływem warstw Fe, co zostało przypisane bardziej „miękkim” właściwościom w porównaniu do „twardego” CoO.

W **rozdziale nr 6** opisano wyniki badań modyfikacji sprzężeń pomiędzy warstwami Fe i CoO uzyskanych dzięki wprowadzeniu klinowej niemagnetycznej przekładki wykonanej z Au. Wykorzystując technikę MOKE stworzona została mapa stanów magnetycznych ( $d_{Au}$ ,  $d_{Fe}$ ) oraz zarejestrowano pętle histerezy w temperaturze 80K, poniżej  $T_N$  CoO. Wyraźnie widoczne są dwa obszary o wzajemnie prostopadłych osiach łatwych warstwy Fe. Dla cienkiej warstwy Au ( $d_{Au} < 0.2$  nm) nie zarejestrowano SRT w całym badanym zakresie grubości warstwy  $d_{Fe}$ , co może świadczyć o wzroście grubości krytycznej w porównaniu do samej warstwy Fe. Kształt pętli odzwierciedla łatwe i trudne kierunki magnesowania, a ponadto widoczny jest wpływ EB dla kierunku łatwego poza obszarem z grubą przekładką Au. W celu głębszej analizy ewolucji stanów magnetycznych ze zmianą grubości warstw składowych doktorant dyskutuje trzy wybrane przebiegi na mapie: brak SRT ze zmianą  $d_{Au}$  oraz występowanie SRT ze zmianą  $d_{Au}$  i  $d_{Fe}$ .

Wzdłuż pierwszego profilu ( $d_{Fe} = 6$  nm) SRT nie występuje w analizowanym zakresie grubości przekładki Au, a zależność pola  $H_{EB}$  jest niemonotoniczna. Warto wspomnieć o dwukrotnym wzmocnieniu efektu EB wskutek wprowadzenia jedynie 1 ML Au. Autor próbuje wytłumaczyć obserwowaną zależność kilkoma czynnikami (zmniejszenie frustracji układu, szorstkość interfejsu, pojawienie się stanów skwantowanych) opisanymi w literaturze. Zależność  $H_{EB}(d_{Au})$  wskazuje, że stan magnetyczny Fe w temperaturze pokojowej wyznacza orientację interfejsowych spinów CoO (czyli pozwala na kontrolę orientacji AFM), która z kolei określa kierunek EB poniżej  $T_N$ .

W drugim scenariuszu ( $d_{Fe} = 9.5$  nm) SRT wywołana jest zmianą grubości przekładki Au. Obserwowany jest gwałtowny spadek  $H_{EB}$  w procedurze ZFC związany z SRT. Gruba przekładka tłumi efekt EB i zmniejsza pole anizotropii dla kierunku [1-10] w porównaniu z cieńszą przekładką (punkt B na rysunku 6.3a). Autor zauważa, że pomimo wpływu EB na MA zmiana EB nie wpływa na SRT. Po zastosowaniu procedury FC spadek  $H_{EB}$  ze wzrostem  $d_{Au}$  jest łagodniejszy. Zmiana orientacji warstwy Fe (SRT) nie powoduje zmiany orientacji AFM. Wyniki pomiarów MOKE przeprowadzonych w procedurze ZFC i FC korelują z tymi z XMLD.

W trzecim profilu rosnąca grubość warstwy Au ( $d_{Fe} = 7.0$  nm) wymusza SRT. Po chłodzeniu bez pola (ZFC) wartość  $H_{EB}$  spada nagle do zera, natomiast po chłodzeniu w polu (FC) wzdłuż obu kierunków krystalograficznych warstwy Fe tak gwałtownego spadku nie obserwowano, a znak EB zależał od zwrotu pola.

Do tej pory pokazywano, że zamrożone spiny AFM nie zmieniają osi łatwej warstwy Fe. Ostatnia część tego rozdziału opisuje odmienną sytuację w okolicach

punktu D (cienkie warstwy Fe i Au). Po procedurze FC w kierunku trudnym przesunięcie prawie prostokątnej pętli wskazuje na występowanie EB i łatwego kierunku anizotropii, co jest odmiennym zachowaniem od poprzednio diskutowanego przypadku w punkcie D na rysunku 6.3a. Ta właściwość obejmuje relatywnie duży zakres  $d_{Au}$ . Autor przypisuje ten efekt wpływowi dodatkowej jednokierunkowej anizotropii warstwy Fe wzdłuż kierunku [001]. W moim przekonaniu jest to drugi wyróżniający się wynik tej rozprawy. Wymuszenie osi łatwej w Fe zaczyna zanikać ze wzrostem temperatury – pojawia się SRT indukowana temperaturą.

Opisane w pracy wyniki stanowią oryginalne rozwiązanie problemu obejmującego oddziaływanie warstw FM i AFM w układach cienkowarstwowych. Zestaw badanych struktur jest logicznie dobrany. W pierwszej kolejności analizowane są właściwości układów z miękką warstwą AFM. W drugim zestawie warstwa AFM jest bardziej odporna na namagnesowanie spodniej Fe i wpływa na jego przebieg. Z kolei w trzecim układzie autor podejmuje próby uzyskania modyfikacji bezpośrednich oddziaływań warstw Fe i CoO poprzez wprowadzenie niemagnetycznej przekładki. Dyskutuje wzajemny wpływ magnetycznych warstw składowych, ich stany magnetyczne oraz procesy przemagnesowania i interpretuje obserwowane zjawiska w kategoriach anizotropii magnetycznej i sprzężenia EB. Pokazuje, że przez odpowiedni dobór grubości warstw składowych oraz historii magnetycznej można intencjonalnie modyfikować sprzężenia międzywarstwowe oraz anizotropię. Do ciekawszych wyników należy zaliczyć pokazanie możliwości indukowania SRT bez pola magnetycznego przy zmianie temperatury w pierwszym układzie i indukowanie anizotropii w warstwach Fe w trzecim badanym systemie. W moim odczuciu doktorant zrealizował postawione sobie cele badań.

Opisany eksperyment ma charakter całościowy. Próbki o założonej konfiguracji zostały wytworzone w jednostce macierzystej metodami wysokopróżniowej epitaksji z wiązki molekularnej (MBE) oraz reaktywnego utleniania zachodzącego w czasie osadzania materiału. Ich wysoka jakość strukturalna została potwierdzona w badaniach wykorzystujących dyfrakcję elektronów (LEED). Właściwości magnetyczne były analizowane zarówno metodami bezpośrednimi, jak i pośrednimi z zastosowaniem technik magnetoptycznych (MOKE) oraz kołowego i liniowego dichroizmu promieniowania synchrotronowego (XMLD i XMCD). Zależności temperaturowe realizowane były w procesach ZFC i FC. Tak szerokie spektrum aktywności pozwoliło doktorantowi na zdobycie dużego doświadczenia w zakresie prowadzenia zaawansowanych eksperymentów fizycznych. Opis uzyskanych wyników poprzedzony jest wstępem teoretycznym obejmującym charakterystykę różnej klasy materiałów magnetycznych oraz zjawisk fizycznych w nich występujących. Ma on również charakter historyczny – cytowana w rozprawie literatura naukowa w liczbie 152 pozycji obejmuje prace opublikowane począwszy od XIX wieku aż do ostatnich lat. Ten fragment dysertacji dowodzi że doktorant wykazuje się głębokim zrozumieniem fizyki ogólnej, analizowanych zjawisk fizycznych i posiada szerokie rozeznanie w zakresie prowadzonych przez inne ośrodki badań w dziedzinie zbliżonej tematyki.

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały wcześniej opublikowane w pięciu wieloautorskich pracach doktorskich, zamieszczonych w recenzowanych czasopismach o zasięgu globalnym. Część z tych czasopism (*Nanoscale – impact factor 6.8*, *Physical Review B – 3.6*, *Scientific Reports – 4.9*) jest często cytowana i zyskała duże uznanie w środowisku fizycznym. Doktorant jest współautorem wszystkich tych prac. W jednej z nich jest pierwszym autorem, a w innej – autorem korespondencyjnym, co świadczy o dużym jego zaangażowaniu w realizację badań i przygotowanie publikacji.

Edytorska strona pracy nie budzi poważniejszych zastrzeżeń, choć nie udało się uniknąć drobnych niedociągnięć typu literówki czy sformułowania. Na rysunku 2.3a sposób zaznaczenia kierunku Fe[001] i płaszczyzny Fe(110) może być nieco mylący. Niezbyt czytelna jest też wstawka w rysunku 6.4. Niektóre podpisy pod rysunkami mogłyby być pełniejsze. W kilku przypadkach w celu zrozumienia zawartości wykresów musiałem szukać ich dokładniejszego opisu w tekście rozprawy. Czytanie tekstu wymagało sporego skupienia i jego wertowania, bowiem w moim odczuciu, nie wszędzie została jasno zaznaczona właśnie używana procedura wybrana z szerokiej gamy stosowanych trybów ZFC i FC w polach o różnych orientacjach.

Inne niedoskonałości znalezione w rozprawie i niejasności są wymienione poniżej.

Przy wzroście epitaksjalnym zazwyczaj podawane są stałe sieci materiałów, z których zbudowana jest heterostruktura. Tych danych zabrakło w rozprawie. Autor nie odnosi się do konsekwencji wynikającej z niezgodności strukturalnej na interfejsie FM/AFM. Wzrost warstwy o gęstym upakowaniu na powierzchni fcc(110) jest problemem często dyskutowanym i może skutkować pojawieniem się naprężeń wpływających na namagnesowanie.

We wszystkich badanych układach grubości warstw składowych są odmienne (FM: 5/15 nm, 5/20 nm; AFM: 4.0, 4.5, 6.0 nm). Czy te różnice grubości wynikały z jakiegoś powodu? W przypadku próby porównywania właściwości różnych układów ich konfiguracja powinna być możliwie zbliżona do siebie.

Jaki może być fizyczny mechanizm występowania EB i dodatkowej anizotropii na kierunku [001], wspomnianej na stronie 89, w układach z przekładką Au?

Ilościowy opis anizotropii i sprzężeń wymaga podania wartości ich energii. W rozprawie zjawiska te są opisane jedynie w sposób jakościowy. Czy była podjęta próba ilościowego określenia tych oddziaływań?

Schematyczna konfiguracja spinów w FM pokazana na rysunku 2.8 w kontekście kształtu pętli jest niewłaściwa.

Dlaczego na rysunku 4.4c granica pomiędzy dwoma domenami o odmiennym namagnesowaniu przyjmuje profil zig-zag? Prawdopodobnie fizyczna granica pomiędzy obszarami próbki o różnych grubościach warstwy Fe jest prostoliniowa. Czy można tę rozbieżność tłumaczyć profilem klinowym, który pojawia się prawie zawsze wskutek

efektów cieniowania od rozciągniętego źródła parowania? Być może problem ten wyjaśniłby brakujący wzorzec rozmiarowy.

Wzrost koercji pokazany na rysunku 4.8 przypisany jest w rozprawie jedynie zmianie wielkości sprzężenia FM-AFM. W układach bez sprzężenia samo obniżenie temperatury również może powodować wzrost koercji.

Pętle histerezy pokazane na rysunkach 5.3b i 6.3b (punkt C) mają złożone kształty, które nie są dyskutowane w rozprawie. Autor jedynie wspomina, że są one typowe dla kierunku trudnego, co nie jest do końca prawdziwe. Jaka może być przyczyna występowania takich kształtów? Czy można spodziewać się niejednorodności w strukturze warstw?

Pętla zaznaczona kolorem czarnym na rysunku 5.3g też jest asymetryczna wbrew stwierdzeniu w tekście. Czy w tym przypadku nadal uwidacznia się wpływ EB?

Choć cytowana literatura obejmuje trzy wieki, to przytaczane prace z ostatnich sześciu lat są w przeważającej mierze autorstwa własnego zespołu. Czy w innych ośrodkach podobne badania nie są już prowadzone?

**W końcowej sentencji przygotowanej przeze mnie recenzji pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska mgra inż. Hashima Nayyefa pt.: *Tailoring the magnetic anisotropy of antiferromagnetic thin films in epitaxial multilayer systems and ferromagnetic / antiferromagnetic nanostructures*, wykonana w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych i w dyscyplinie nauk fizycznych, spełnia wszystkie wymogi formalne zapisane w Ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. Mając na względzie zarówno kontekst merytoryczny, jak i formalny, wnioskuję o dopuszczenie mgra inż. Hashima Nayyefa do dalszych etapów postępowania w celu nadania mu stopnia doktora nauk fizycznych.**

**Andrzej  
Waldemar  
Wawro**

Elektronicznie  
podpisany przez  
Andrzej Waldemar  
Wawro  
Data: 2024.02.23  
11:33:57 +01'00'

