

Dr hab. Ryszard Gieniusz, prof. UwB

Białystok, 20.05.2024

Katedra Fizyki Magnetyków

Wydział Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku

Recenzja pracy doktorskiej

mgra inż. Marcina Szpytmy

pod tytułem: Badanie efektu bliskości magnetycznej w epitaksjalnych układach cienkowarstwowych z antyferromagnetykiem.

Przygotowanej pod kierunkiem: dr hab. Anna Koziół-Rachwał

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20lipca 2018 r. ‘Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce’ (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

1. Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie nauki fizyczne;
2. Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;
3. Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Znaczne w ostatnim okresie zainteresowanie antyferromagnetykami z uwagi na ich potencjalne zastosowanie jako nowej generacji układy pamięci magnetycznej wynika z ich unikatowych właściwości takich jak brak pól rozproszenia, wysoka częstotliwość precesji własnej, rzędu THz oraz wysoka stabilność w polu magnetycznym, jeśli porówna się je do klasycznych ferromagnetyków. W układach wielowarstwowych wpływ jednej warstwy na zachowanie magnetyczne drugiej, stanowi klasę efektów nazywaną efektem bliskości magnetycznej (MPE) (z ang. magnetic proximity effect). Typowymi oznakami efektu bliskości mogą być: pojawienie się namagnesowania w warstwie paramagnetycznej, podwyższenie temperatury uporządkowania w materiale o niższej temperaturze uporządkowania, zwiększona pola koercja, a także występowanie pola sprzężenia wymiennego (H_{EB}) (z ang. exchange bias).

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Szpytmy było wykazanie wpływu efektu bliskości magnetycznej na magnetyczne właściwości epitaksjalnych układów cienkowarstwowych z antyferromagnetykiem.

Stwierdzam, że tytuł rozprawy doktorskiej odpowiada treści w niej zawartej.

Praca doktorska napisana została poprawnie językowo z logicznym podziałem na poszczególne rozdziały, z poprawnie przedstawionymi wynikami na rysunkach. Rozprawa liczy 142 strony i składa się ze Wstępu, 6 zasadniczych rozdziałów, Podsumowania oraz Spisu cytowanej literatury.

W Rozdziale 2 autor rozprawy krótko opisał rodzaje uporządkowań magnetycznych oraz scharakteryzował antyferromagnetyki, które tworzą wielowarstwy będące przedmiotem badań w niniejszej pracy. Efekty interfejsowe występujące w układach cienkowarstwowych takie jak efekt bliskości magnetycznej oraz sprzężenia wymiennego zostały przedstawione w Rozdziale 3. Rozdział 4 zawiera szczegółowy opis metod eksperymentalnych wykorzystanych do charakteryzacji właściwości magnetycznych badanych próbek. Rozdział ten zawiera też opis preparatyki epitaksjalnych układów cienkowarstwowych. Eksperymentalne wyniki badań wpływu efektu magnetycznej bliskości na właściwości ultracienkich wielowarstwach zostały opisane w rozdziałach 5, 6 i 7 i stanowią zasadniczą część recenzowanej pracy.

W rozdziale 5 przedstawiono wpływ bliskości magnetycznej antyferromagnetycznej warstwy CoO na właściwości warstw tlenku żelaza analizując dwa układy: MgO/FeO/MgO oraz MgO/FeO/CoO/MgO. Pomiarzy metodą spektroskopii Mössbauera pokazały, że sąsiedztwo warstwy CoO może radykalnie zwiększyć temperaturę uporządkowania, Néela T_N warstwy FeO (o około 100 K). Aby określić T_N obu antyferromagnetyków w warstwie podwójnej FeO/CoO wykonano pierwiastkowo czułe pomiary magnetycznego liniowego dichroizmu promieniowania X (XMLD) w funkcji temperatury. Analiza widma absorpcyjnego promieniowania X (XAS) zmierzonego na krawędzi absorpcji L3 Co wykazała, że temperatura uporządkowania CoO wynosi około 300K i jest równa temperaturze T_N warstwy FeO wyznaczonej spektroskopią Mössbauera. Natomiast w pomiarach liniowego dichroizmu FeO nie udało się uzyskać sygnału pochodzącego z uporządkowania magnetycznego. Choćby wynik ten nie potwierdził pomiarów spektroskopii Mössbauera, to korelacja rezultatów uzyskanych obu metodami wskazuje, że zwiększenie T_N warstwy FeO jest konsekwencją efektu bliskości magnetycznej warstwy CoO.

Aby sprawdzić, że modyfikacja właściwości magnetycznych warstwy FeO powinna wpłynąć na oddziaływanie wymiany pomiędzy FM i FeO w heterostrukturze FM/FeO/CoO, warstwę CoO przygotowano w kształcie klina (grubość d_{CoO} od zera do 4nm). Taką heterostrukturę zbadano przy użyciu magnetoptycznego efektu Kerra (MOKE) w konfiguracji podłużnej. Zmierzono, w funkcji temperatury, pętle histerezy w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie. Stwierdzono, że obecność CoO w heterostrukturze Fe/FeO/CoO, radykalnie zwiększa pole koercji H_c oraz pole sprzężenia wymiennego H_{EB} (około 5 razy dla najcieńszej warstwy $d_{CoO}=0.7nm$). Zaobserwowano, że ze wzrostem temperatury oraz grubości CoO następuje zmniejszenie H_{EB} . Jednocześnie wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano wzrost temperatury blokowania T_B , (temperatura w której zanika H_{EB}). Ze zmiany charakteru zależności $H_{EB}(T, d_{CoO})$ w układzie Fe/FeO/CoO Autor pracy wnioskuję, że w niskich temperaturach układ zachowuje się jak dwuwarstwa Fe/FeO, natomiast powyżej pewnej temperatury krytycznej przyjmuje właściwości układu Fe/CoO.

W drugiej grupie badań opisanych w rozdziale 6, dokonano analizy wpływu parametrów ferromagnetycznej warstwy Fe na właściwości magnetyczne NiO oraz Co w układzie trójwarstwowym Co/NiO/Fe. Przygotowana w tym celu heterostruktura składała się z ośmiu pasków Fe o grubości (d_{Fe}) od 9.2nm do 12nm i szerokości $\sim 1\mu m$, osadzonych na podłożu wolframu, którą przykryto 4nm warstwą NiO a następnie na całość naniesiono 1nm warstwę kobaltu. Z pomocą pierwiastkowo czułej spektroskopii XAS promieniowania X wyznaczono kierunki namagnesowania w poszczególnych warstwach Co, Fe oraz NiO. Systematyczne pomiary XAS w funkcji grubości żelaza wykazały, że grubość krytyczna d_{Fe} (w której występuje SRT (zmiana orientacji magnetyzacji od „spin reorientation transition”)) w warstwie Fe) określa również reorientację kierunków spinów w warstwach NiO oraz Co. W celu weryfikacji, czy zmiana sygnału XMCD w warstwie kobaltu jest konsekwencją silnego sprzężenia wymiennego na interfejsach Fe/NiO i NiO/Co przeprowadzono identyczne pomiary XAS innej próbki - podwarstwy NiO (o grubości 0.8nm), której temperatura T_N jest niższa od temperatury pokojowej. W temperaturze pokojowej wielkość dichroizmu liniowego od Ni (gdy NiO znajdował się w fazie paramagnetycznej) pozostawał stały, niezależnie od grubości Fe. Podobne było zachowanie sygnału XMCD kobaltu. Wynik ten dowodzi, iż zmiany XMCD w górnej warstwie Co są skorelowane z właściwościami magnetycznymi NiO i nie wynikają z oddziaływań magnetostatycznych.

W celu potwierdzenia transferu właściwości magnetycznych żelaza do warstwy kobaltu poprzez antyferromagnetyczny tlenek niklu, w układzie Co/NiO/Fe zobrazowana została struktura domenowa na granicy pomiędzy dwiema grubościami Fe (9.6nm i 11.2nm). Wykorzystano do tego fotoemisyjną mikroskopię elektronową z wykorzystaniem promieniowania X (X-PEEM), która pozwala rejestrować strukturę domenową z chemiczną czułością. Strukturę domenową warstw ferromagnetycznych zobrazowano przy użyciu kołowo spolaryzowanego promieniowania (XMCD-PEEM), natomiast przy pomiarach antyferromagnetyka wykorzystano promieniowanie o liniowej polaryzacji (XMLD-PEEM). Na obrazie zarejestrowanym na krawędzi absorpcji L3 żelaza widoczny był ‘zygzakowaty’ wzór struktury domenowej charakterystyczny dla płaskościennego ustawienia domen Fe, dla których wzajemna orientacja kierunków namagnesowania tworzy kąt 90° . Badania te pokazały iż SRT znajduje się pomiędzy obszarami próbki o grubości warstw żelaza 10.4nm i 10.8nm co potwierdziło wcześniejszy wynik pomiarów XAS. Zjawisko transferu ułożenia spinów warstwy Fe do górnego ferromagnetyka Co poprzez antyferromagnetyk NiO, zostało potwierdzone identycznym wzorem struktury domenowej zobrazowane w warstwie NiO oraz w warstwie Co.

W dalszej części pracy zbadano reorientację spinową, wywołaną temperaturą, w trójwarstwie Co/NiO/Fe dla grubości żelaza bliskiej grubości krytycznej, $d_{Fe}=10.4nm$. Pomiary XAS warstw Fe, NiO i Co w cyklu chłodzenia i grzania wykazały identyczne charakterystyczne histerezy temperaturowe a w przedziale temperatur (200-240) K możliwość stabilizacji dwóch prostopadłych stanów magnetyzacji w warstwach Fe. Wynik ten jest dowodem wzajemnych sprzężeń wymiennych na interfejsach Fe/NiO oraz NiO/Co a zmiany stanu magnetycznego wyindukowane zostały w tym przypadku wyłącznie zmianą temperatury układu.

W kolejnym eksperymencie sprawdzono, czy w trójwarstwie Co/NiO/Fe możliwy jest transfer wielkości pola anizotropii magnetycznej. Przeprowadzono pomiary XAS dla Fe, Co i NiO w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż kierunku Fe[1-10] badając dwie grubości Fe 9,6 nm oraz 11,2 nm czyli dla grubości Fe przed i za przejściem SRT. Kształty pętli histerez dla Fe oraz Co dla przy obu grubościach Fe były identyczne. Z tym, że dla cieńszej

warstwy Fe, była to prostokątna pętla histerezy wskazująca na ułożenie namagnesowania równoległe do łatwego kierunku [1-10] a dla grubszej warstwy Fe, bezremanencyjna pętla charakterystyczna dla „trudnej osi” pozwoliła na wyznaczenia pola anizotropii około 10mT. Wyniki te potwierdziły, że namagnesowanie warstwy Fe o grubości 9.6 nm ustawione jest wzdłuż Fe [1-10] natomiast dla warstwy o grubości 11.2 nm wzdłuż kierunku [001]. Niezależnie od grubości żelaza zmierzone pętle histerez były symetryczne względem zera pola magnetycznego, czyli nie wykazywały pola sprzężenia wymiennego H_{EB} . Uzyskane wyniki pomiarów wskazywały iż w badanej trójwarstwie nastąpił transfer zarówno kierunku anizotropii magnetycznej jak też wielkości pola anizotropii z Fe do Co poprzez sprzężenie interfejsowe z NiO.

Trzecia grupa badań zawarta w rozdziale 7, pracy dotyczy pomiarów właściwości magnetycznych układów z CoO na podłożu MgO(001). Wizualizację struktury domenowej dokonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego mierzącego magneto-optyczny efekt Voigta w konfiguracji odbiciowej. Z analizy obrazów struktury domenowej w funkcji grubości stwierdzono, że dla grubości CoO < 7.5nm, wektory Neela są równoległe do kierunków [110] oraz [1-10] a dla grubości >7.5nm wzdłuż kierunków [110] oraz [010]. Pomiary w funkcji temperatury trzech wybranych próbek CoO o grubości 2nm, 6nm oraz 12nm wykazały, iż dla dwóch cieńszych próbek, temperatura uporządkowania wynosi (320 ± 1) K a dla CoO o grubości 12nm jest wyższa i wynosi (350 ± 1) K. Obie wyznaczone temperatury są znacznie większe od wartości T_N litego CoO (293 K).

Właściwości magnetyczne warstw CoO zostały scharakteryzowane metodą spektroskopii absorpcyjnej promieniowania X. Aby zapobiec efektowi ładowania powierzchni (w celu umożliwienia pomiarów XAS) próbka CoO została pokryta 2nm warstwą Pt. Pomiary mikroskopią magnetooptyczną w konfiguracji Voigta pozwoliły stwierdzić, że ta wierzchnia warstwa Pt nie wpływa na strukturę domenową warstwy CoO, zachowując kształt, rozmiar oraz kierunki domen tak jak w warstwie CoO bez pokrycia platyną. Charakteryzacja tlenku kobaltu z wykorzystaniem efektu XMLD nie pozwoliła na uzyskanie jednoznacznego potwierdzenia hipotezy występowania przejścia SRT w warstwach CoO oczekiwanego z analizy pomiarów magnetooptycznych.

Pomiary widm XAS w funkcji temperatury potwierdziły, że temperatura uporządkowania cienkich warstw CoO jest wyższa niż T_N litego kobaltu oraz że T_N wyznaczone w badanych grubościach CoO są równe T_N określonych w tych próbkach w pomiarach magnetooptycznych.

W celu zbadania efektu bliskości i wpływu własności ferromagnetyka na antyferromagnetyk i odwrotnie, w dwuwarstwie Fe(2nm)/CoO przeprowadzono pomiary MOKE w konfiguracji podłużnej w funkcji grubości CoO. Zmierzone pętle histerezy warstwy Fe w zewnętrznym polu magnetycznym wykazały, że stan magnetyczny struktury domenowej CoO, który zmienia się wraz ze zmianą grubości, wymusza zmianę anizotropii w górnej warstwie Fe. Wykorzystując mikroskopię magneto-optyczną efektów Kerra oraz Voigta sprawdzono też czy górna warstwa Fe może zmodyfikować strukturę domenową lub wpłynąć na anizotropię magnetyczną CoO. Używając mikroskopu z czułością płaszczyznową zobrazowano strukturę domenową w warstwie Fe a domeny CoO zobrazowano gdy oświetlenie padało prostopadle do powierzchni próbki. Wyniki pomiarów temperaturowych pokazały, że struktura domenowa w warstwie Fe jest zapisana w warstwie CoO przy przejściu przez T_N . Natomiast poniżej temperatury

uporządkowania antyferromagnetycznego, przemagnesowanie warstwy Fe nie wpływa na strukturę domenową CoO.

Recenzowana praca doktorska mgr inż. Marcina Szpytmy jest pracą eksperymentalną. Przedmiotem badań było kilka, specjalnie zaprojektowanych układów, wielowarstw z antyferromagnetykiem. Próbki wytwarzano metodą epitaksji z wiązek molekularnych, charakteryzowały się wysoką jakością strukturalną, która była kontrolowana w trakcie preparatyki metodą LEED. Wyniki doświadczalne zawarte w pracy, doktorant uzyskał wykorzystując odpowiednio dobrane do badanych efektów eksperymentalne metody pomiarowe: spektroskopii Mössbauera elektronów konwersji, techniki magneto-optyczne w konfiguracji odbiciowej, spektroskopię absorpcyjną promieniowania X. Obrazowanie domen magnetycznych zostało uzyskane dzięki mikroskopii magnetoptycznej oraz fotoemisyjnej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem promieniowania X. Większość wyników eksperymentalnych uzyskano w niskich temperaturach w zakresie (80-500) K. Należy podkreślić, że są to bardzo wyrafinowane, nowoczesne techniki pomiarowe, które wymagały od doktoranta szczególnych umiejętności i wiedzy w zaplanowaniu i wykonaniu próbek, wykonaniu eksperymentów, gromadzeniu danych i ich analizie.

Do najważniejszych wyników rozprawy, które mogą być istotne w potencjalnym ich zastosowaniu, należy zaliczyć następujące zjawiska będące efektem wpływu bliskości magnetycznej :

- stwierdzenie znacznego zwiększenia (aż o 100 K) temperatury T_N warstwy FeO wskutek bliskości warstwy CoO,
- uzyskanie około pięciokrotnego zwiększenia pola sprzężenia wymiennego H_{EB} oraz około dwukrotnego zwiększenia temperatury zaniku H_{EB} układu Fe/FeO poprzez bliskość CoO,
- wykazanie w trójwarstwie Co/NiO/Fe transferu zmian anizotropii magnetycznej z warstwy żelaza, zarówno do antyferromagnetyka NiO jak i do warstwy kobaltu,
- wykazanie, iż w dwuwarstwie Fe/CoO anizotropia żelaza podąża za uprządkowaniem magnetycznym w tlenku kobaltu.

Podsumowując część rozprawy dotyczącą omówienia wyników badań, należy stwierdzić, że postawiony przez doktoranta cel pracy został zrealizowany. Mgr inż. Marcina Szpytma przedstawił oryginalne wyniki badań efektu bliskości magnetycznej w epitaksjalnych układach cienkowarstwowych z antyferromagnetykiem. Część prezentowanych w rozprawie doktorskiej wyników została już opublikowana w wysoko punktowanych czasopismach: Applied Physics Letters z 2022 r. (materiał rozdziału 5 rozprawy) oraz Scientific Reports z 2024 r. (wyniki rozdziału 6 rozprawy). W tych publikacjach, mgr inż. M. Szpytma jest odpowiednio, drugim i pierwszym autorem tych prac i jego wiodący udział w ich przygotowaniu jest niewątpliwy. Materiał zawarty w rozdziale 7 nie został jeszcze opublikowany. Dorobek naukowy autora rozprawy jest znaczący - stanowi 14 prac w recenzowanych czasopismach których jest współautorem, uczestniczył też w wielu konferencjach z prezentacjami ustnymi i plakatowymi. W kwietniu 2024 roku mgr inż. Marcin Szpytma wygłosił na Wydziale Fizyki UwB w Białymstoku seminarium w języku angielskim, na którym przedstawił wyniki badań stanowiących materiał jego rozprawy doktorskiej. Seminarium spotkało się z pozytywnym zainteresowaniem i dyskusją prezentowanych wyników.

Uzyskane przez doktoranta wyniki z wykorzystaniem wielu zaawansowanych układów eksperymentalnych i właściwa ich interpretacja świadczą o jego dużej wiedzy teoretycznej z fizyki ciała stałego.

Uwagi odnośnie strony technicznej pracy doktorskiej:

1. Odnośniki 61 i 62 dotyczą tej samej pracy,
2. Na stronach 28, 29 zamiennie były używane skróty MPE i MP,
3. Na Rys. 34 w opisie oznaczeń wyników brak jest FeO,
4. W podpisie Rys. 45 jest błąd w podanych grubościach żelaza,
5. W pracy używane są jednostki grubości różnych układów, w rozdziałach 5 i 6 to Å a w paragrafie 7 to są nm, wydaje się, że lepiej używać jednego systemu.
6. Wzór 7.1 w liczniku i mianowniku drugie wyrazy powinny być $I(-\Theta)$,
7. Na stronie 119 , trzeci wiersz od dołu zamiast RL_2 powinno być RL_3 .

Inne uwagi:

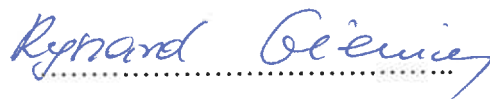
1. W rozdziale 6 brak jest informacji odnośnie osadzenia warstwy złota na warstwę Co (jest to istotne w celu uniknięcia utleniania Co), informacja o naniesionej warstwie Au znajduje się w pracy Scientific Reports (2024). Czy wyniki niektórych badań zmieszczone w rozdziale 6 zostały wykonane na innych wielowarstwach, bez warstwy złota, niż te opublikowane w SR?
2. Recenzowana dysertacja jest pracą eksperymentalną, Wydaje się, że zastosowanie analizy teoretycznej/symulacji mogłoby wyjaśnić np. brak dichroizmu związanego z uporządkowaniem magnetycznym układu FeO/CoO (brak zależności temperaturowej sygnału XAS na krawędzi L_3 Fe), chociaż sygnał magnetyczny zmierzono spektroskopią Mössbauera, czy próba wyjaśnienia przyczyny istnienia silnego pola sprzężenia wymiennego pomiędzy warstwą Fe a FeO w układzie Fe/FeO/CoO/MgO, natomiast brak tego efektu na interfejsach FM i AFM w układzie Co/NiO/Fe
3. W rozdziale 7.3 podano, iż na warstwy CoO naniesiono platynę o grubości 2nm w celu wykonania pomiarów XAS. Z obrazów struktur domenowych z mikroskopii magneto-optycznej, stwierdzono, że wierzchnia warstwa Pt nie wpływa na strukturę domenową warstwy CoO. Czy badano w tych próbkach inne parametry takie jak anizotropia magnetyczna czy wielkość SRT warstw z i bez platyny. Czy z powodu obecności platyny w układzie CoO/Pt stwierdzono istnienie oddziaływania Dzyaloshinskii-Moriya?

Powyższe uwagi nie pomniejszają merytorycznej jakości pracy oraz otrzymanych wyników doświadczalnych i ich interpretacji. Należy podkreślić wysoki poziom naukowy recenzowanej pracy doktorskiej mgra M. Szpytmy oraz aktualność i ważność przedstawionej tematyki badań.

3. Wniosek końcowy

Dotychczasowy dorobek naukowy jak i wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej wskazują, iż mgr inż. M. Szpytma jest dojrzałym fizykiem do prowadzenia samodzielnej pracy naukowej oraz w pełni zasługuje na otrzymanie tytułu doktora w dyscyplinie nauki fizyczne.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn. zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Handwritten signature in blue ink, reading "Ryszard Oleś". The signature is written in a cursive style and is positioned above a dotted line.

(podpis recenzenta)

