

Dr hab. Piotr Kuświk, prof. IFM PAN
Zakład Cienkich Warstw i Nanostruktur
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
Ul. Mariana Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań

Recenzja pracy doktorskiej

mgra inż. Marcina Szpytmy

z tytułu „Badanie efektu bliskości magnetycznej w epitaksjalnych układach cienkowarstwowych z antyferromagnetykiem” przygotowanej pod kierunkiem dr hab. Anny Koziół-Rychwał.

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 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Rozprawa doktorska składa się z siedmiu rozdziałów, podsumowania oraz obszernej bibliografii zawierającej 177 pozycji. Do rozprawy załączony jest abstrakt w języku polskim i angielskim. Rozprawa rozpoczyna się od krótkiego wstępu wprowadzającego w tematykę pracy. W kolejnych rozdziałach omówiony jest magnetyzm w układach cienkowarstwowych z uwzględnieniem opisu ferromagnetyzmu i antyferromagnetyzmu oraz materiałów badanych w rozprawie. Sporo uwagi poświęcono na efekty zachodzące na międzywierzchni, gdyż jest to kluczowy element interpretacji uzyskanych wyników. Omówiono też metody eksperymentalne, szczególnie ciekawie przedstawiony został opis rejestracji struktury domenowej antyferromagnetyków z wykorzystaniem mikroskopii magnetooptycznej.

W kluczowej części rozprawy mgr inż. Marcin Szpytma przeprowadził badania dotyczące wpływu efektu bliskości warstw ferromagnetyka (FM) i antyferromagnetyka (AFM) na ich właściwości magnetyczne. W pracy przebadano szereg epitaksjalnych układów warstwowych nanoszonych przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych i odparowania wiązką elektronów. W rozprawie Doktorant dużo uwagi poświęcił oddziaływaniu wymiennemu typu Exchange Bias (EB) pomiędzy warstwą FM i warstwą AFM, które zostało odkryte w 1956 roku. Pomimo iż, efekt ten znane jest od dawna, to do dziś jest intensywnie badany, gdyż jest szeroko wykorzystywany do zastosowań np. w sensorach pola magnetycznego. W badaniach tych układów najczęściej skupiano się na procesie przemagnesowania warstw FM. W ostatnich latach szczególnie interesujące stały się badania warstw AFM, gdyż zaobserwowano, że oddziaływanie wymienne EB może prowadzić do zmian orientacji wektora Néela. Takie badania są kluczowe, ponieważ oczekuje się, że to właśnie warstwy AFM będą nowym materiałem do zastosowań jako nośnik informacji, gdyż ich stan magnetyczny zmienia się jedynie w bardzo silnych polach magnetycznych, wykazują THz częstotliwości rezonansowe i nie są źródłem pól rozproszonych. Te właściwości stwarzają duże możliwości zastosowania tych warstw jako nośnik pozwalający na przetwarzanie danych z dużymi prędkościami.

W ten nurt wpisują się badania Doktoranta, który w pierwszej części rozprawy skupił się na efekcie bliskości dwóch antyferromagnetyków i zastosowania go do sterowania ich właściwościami magnetycznymi. Argumentacją do podjęcia tego typu badań było stwierdzenie, że „*Nieliczne prace dotyczące bliskości magnetycznej w układach dwuwarstwowych, udowodniły, że MPE może prowadzić do modyfikacji temperatury Néela czy uporządkowania magnetycznego [72,74]*” (MPE - Magnetic Proximity Effect). Autor w tym miejscu wskazuje tylko dwa cytowania. Trudno zgodzić się z powyższym stwierdzeniem, gdyż doniesień dotyczących tego tematu jest znacznie więcej (np. cytowane w rozprawie prace [71, 73,70] oraz kilka innych przykładów Phys. Rev. Lett. 70, 1878 (1993), Braz. J. Phys. 39, 1a, (2009), J. Phys. D: Appl. Phys. 54 185001 (2021)). To pokazuje, że wymienione zagadnienia badane są już od wielu i wiele ciekawych obserwacji eksperymentalnych jest już dobrze udokumentowanych. Przykładem może być wykazanie, że temperatura Néela warstw AFM może być modyfikowana poprzez bezpośredni kontakt z innym AFM [70,71]. Podobne wnioski płyną z badań przeprowadzonych przez Doktoranta, w których wyznaczono właściwości cienkiej warstwy FeO w kontakcie z warstwą CoO. Taki wybór materiałów podyktowany był znaczenie większą T_N^{CoO} niż T_N^{FeO} . Z pomiarów CEMS wywnioskowano, że T_N warstwy FeO zwiększyła się o 100 K w wyniku kontaktu z warstwą CoO. W kolejnym kroku przeprowadzono badania synchrotronowe XMLD, z których wynika, że T_N warstwy CoO jest porównywalna z określoną w pomiarach CEMS temperaturą Néela warstwy FeO. Wzrost T_N warstwy FeO w kontakcie z CoO przypisano efektowi bliskości. W moim odczuciu jest to zbyt ogólne stwierdzenie i nie jest jasne jakie mechanizmy/oddziaływania są za to odpowiedzialne.

W kolejnej części tego rozdziału Doktorant zaprezentował wyniki badań dotyczące wpływu dwuwarstwy FeO/CoO na właściwości magnetyczne ferromagnetycznej warstwy Fe. Wynika z nich, że sprzężenie wymienne typu EB jest znacznie silniejsze, gdy AFM jest zbudowany z dwuwarstwy FeO/CoO, niż gdy graniczy jedynie z warstwą FeO. Również temperatura blokowania warstwy CoO/FeO jest większa niż warstwy FeO. Przebadano również układ, w którym CoO został zastąpiony NiO. Uzyskane wyniki są ciekawe, gdyż pokazują możliwość kontrolowania uporządkowania warstw poprzez odpowiedni dobór materiałów dwuwarstwowych, jednakże ich dyskusja pozostawia duży niedosyt. Czytelnik nie dowiaduje się dlaczego tak się dzieje i brak wnikliwego omówienia mikroskopowych mechanizmów odpowiedzialnych za takie zachowanie. Liczę, że doktorant omówi to szerzej podczas obrony oraz odpowie na szczegółowe pytania, które umieściłem pod koniec recenzji.

W drugiej części opisu wyników własnych mgr inż. M. Szpytma zaprezentował wyniki badań dotyczące transferu anizotropii magnetycznej z ferromagnetycznej warstwy Fe do ferromagnetycznej warstwy Co poprzez antyferromagnetyczną warstwą NiO. Badania w tym zakresie są kontynuacją prac zrealizowanych w zespole Nanostruktur Powierzchniowych WFIS AGH, gdzie pokazano, że anizotropia magnetyczna NiO zależy od właściwości magnetycznych warstwy Fe. Rozszerzenie tych badań, uważam za ważny i interesujący krok w zrozumieniu mechanizmów kopiowania niektórych właściwości magnetycznych warstw FM poprzez antyferromagnetyczną przekładkę. Doktorant wykazał, że zmiana kierunku osi łatwego namagnesowania w warstwie Fe, związana ze zmianą jej grubości, jest transferowana do warstwy NiO oraz Co. Dzieje się tak w wyniku oddziaływań wymiennych na dwóch międzywierzchniach Fe/NiO i NiO/Co. Zaobserwowano również, że w zakresie 200-240 K można w remanencji stabilizować dwa różne kierunki wektora namagnesowania w warstwie Fe w zależności od tego czy próbka była chłodzona czy grzana. W wyniku obecności sprzężenia wymiennego na międzywierzchni Fe/NiO te dwa stany wymusiły również zmianę orientacji wektora Néela w warstwie NiO. To z kolei powodowało, że w warstwie Co zostały skopiowane z warstwy Fe dwa łatwe kierunki namagnesowania wynikające z historii

grzania/chłodzenia próbki. Jest to ciekawy wynik wskazujący na możliwość modyfikacji właściwości magnetycznych układów warstwowych, co może w przyszłości znaleźć praktyczne zastosowania. Zaprezentowane wnioski są bardzo dobrze udokumentowane, co było możliwe dzięki zastosowaniu szeregu nowoczesnych technik pomiarowych, takich jak: spektroskopia promieniowania X, mikroskopia X-PEEM czy techniki magnetoptyczne. Wyniki tych badań opublikowano w 2024 roku w renomowanym czasopiśmie fizycznym Scientific Reports, a mgr inż. M. Szpytma jest pierwszym i korespondencyjnym autorem tej publikacji.

W kolejnej części rozprawy mgr inż. M. Szpytma przedstawił wyniki dotyczące analizy struktury domenowej warstwy CoO, w funkcji jej grubości, badane z wykorzystaniem mikroskopii magnetoptycznej. Zastosowanie tej techniki można uznać jako nowatorskie, gdyż metoda ta jest dopiero od niedawna stosowana do obserwacji domen antyferromagnetycznych. Badania te pozwoliły wykazać, że w $T=295$ K w warstwie CoO następuje reorientacja anizotropii magnetycznej wraz ze wzrostem jej grubości. Pokazano, że wektor Néela dla warstw cieńszych niż 7,5 nm jest zorientowany wzdłuż kierunków [110] i [1-10], a dla grubszych warstw wzdłuż kierunków [100] i [010], czyli wektor ten jest obrócony o 45 stopni względem cieńszych warstw. Ten wynik potwierdzono w badaniach synchrotronowych. W kolejnej części rozprawy Doktorant prezentuje wyniki dotyczące efektu bliskości warstwy CoO z warstwą Fe. Wskazują one na to, że zmiana orientacji wektora Néela w warstwy CoO powoduje zmianę anizotropii magnetycznej warstwy Fe. Wykazano również, że osie łatwe warstwy Fe są równoległe do osi łatwej warstwy CoO. Autor, postanowił również sprawdzić czy górna warstwa Fe może wpłynąć na warstwę CoO. Biorąc pod uwagę wcześniej omówione wyniki, jest to istotny aspekt warty sprawdzenia. W tym celu przeprowadził badania w IFW w Dreźnie, gdzie wykonano pomiary magnetoptyczne w kriostacie. W tych warunkach udało się zobrazować strukturę domenową zarówno w Fe jak i CoO i śledzić jej zmianę po przejściu przez T_N warstwy CoO. To pozwoliło wykazać, że struktura domenowa Fe indukuje strukturę domenową w warstwie CoO przy przejściu przez T_N . Poniżej tej temperatury zamrożony stan CoO nie ulega zmianie przy przemagnesowaniu warstwy Fe. Niestety nie jest jasne dlaczego w tym przypadku warstwa Fe nie indukuje zmian orientacji wektora Néel w warstwie CoO. Należy jednak podkreślić, że w tej części pracy Doktorant podjął się trudnego zadania związanego z zastosowaniem mikroskopii magnetoptycznej do rejestracji domen antyferromagnetycznych. Jest to bardzo ciekawe zagadnienie pozwalające w przyszłości na wykorzystanie technik magnetoptycznych do badań warstw AFM, co w mojej ocenie przyspieszy rozwój spintroniki antyferromagnetycznej.

Praca zakończona jest podsumowaniem zawierającym najważniejsze wnioski z trzech omówionych wcześniej części rozprawy. Rozprawa napisana jest zrozumiałym językiem i czyta się ją w miarę płynnie, choć przeszkadzają w tym licznie błędy edytorskie i interpunkcyjne oraz nieprecyzyjnie opisany rysunek 34. Błędy pojawiają się również w bibliografii, gdzie występują dwie referencje [61] i [62] odnoszące się do tej samej publikacji.

Ocena wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie nauki fizyczne;

We wstępnych rozdziałach mgr inż. Marcin Szpytma przedstawił najważniejsze zagadnienia dotyczące rozprawy doktorskiej. Opisy te są przedstawione w sposób bardzo skondensowany, ale wystarczająco wnikliwie, aby czytelnik został właściwie wprowadzony w najważniejsze zagadnienia rozprawy. Doktorant nie ustrzegł się jednak kilku niedociągnięć. W rozprawie zabrakło opisu oddziaływania „orange peel”, które jest analizowane w aspekcie kopiowania struktury domenowej

oraz nie pojawiły się opisy modeli oddziaływania EB wraz z ich założeniami, z których Doktorant korzysta przy interpretacji wyników. W rozdziale 2.1.1 mgr inż. Marcin Szpytma wyjaśnia, że powstawanie struktury domenowej w ferromagnetyku jest konkurencją dwóch rodzajów oddziaływań: wymiany i dipolowego. Nie wspominał tutaj o bardzo istotnym elemencie jak energia anizotropii, która ma silny wpływ na tworzenie się struktury domenowej. Natomiast w rozdziale 3.2 podczas opisu procesu przemagnesowania i efektu EB stwierdza, że „pole koercji, ..., jest różne dla gałęzi pętli mierzonej podczas zmniejszania pola i zwiększania (oznaczone jako H_{C1} i H_{C2} na rysunku 8)”. Stwierdzenie to jest prawdziwe tylko w przypadku, gdy $H_{EB} > H_C$. Wtedy proces przemagnesowania zachodzi dla tego samego kierunku pola magnetycznego. W rozprawie natomiast pokazano sytuację, w której H_{C1} i H_{C2} wyznaczone są, gdy wartość pola magnetycznego zawsze rośnie, a jedynie zmienia się jego kierunek, dlatego sformułowanie takie jest niewłaściwe. Te niedociągnięcia nie wpływają jednak na pozytywny ocenę wiedzy teoretycznej Doktoranta w zakresie właściwości układów cienkowarstwowych.

Ocena wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;

Rozprawa ma spójną formę prezentacji wyników uzyskanych na podstawie logicznego ciągu podjętych kroków badawczych. Pokazuje to, że eksperymenty były dobrze przemyślane, a następnie prawidłowo przeprowadzone i zinterpretowane. Należy również podkreślić, że Doktorant zastosował w swoich badaniach wiele technik pomiarowych, w tym te najbardziej czasochłonne i nowatorskie. Niestety w rozprawie nie jest jasno napisane, które pomiary Doktorant wykonał samodzielnie, a które we współpracy. Ta informacja znacznie ułatwiłaby ocenę indywidualnego wkładu mgr inż. M. Szpytmy w przeprowadzone badania. Szczątkową informację, dotyczącą tej kwestii, można uzyskać, analizując wymieniony w pracy Sci. Rep. wkład poszczególnych współautorów. Wynika z niego, że Doktorant we współpracy z innym współautorami przygotował próbki oraz przeprowadził pomiary XAS oraz że zinterpretował uzyskane dane pomiarowe. Zaprezentowana w rozprawie analiza wyników nie budzi wątpliwości, szkoda jedynie że Doktorant nie pokusił się o dogłębniejszą dyskusję wyników w rozdziale 5. To jednak nie umniejsza rangi uzyskanych wyników, które już zostały zaprezentowane w jednej publikacji, o której wspominałem wcześniej. Warto dodać, że dorobek naukowy Doktoranta jest znacznie większy. Zgodnie z bazą SCOPUS jest współautorem 14 innych prac w renomowanych czasopismach fizycznych, co stanowi ponadprzeciętną liczbę na tym etapie kariery naukowej. To wszystko pokazuje, że mgr inż. Marcin Szpytma jest dobrze przygotowany do prowadzenia samodzielných badań naukowych.

Ocena wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

W swojej rozprawie mgr inż. M. Szpytma podjął się określenia właściwości magnetycznych układów warstwowych, które zawierały warstwy AFM. Jego badania pokazały, że wykorzystując sprzężenie wymienne pomiędzy warstwą AFM a warstwą FM i/lub AFM, można kontrolować zarówno właściwości warstw FM jak i AFM. Część tych wyników dotyczących kopiowania anizotropii magnetycznej pomiędzy warstwami Co i Fe poprzez warstwę NiO została opublikowana w renomowanym czasopiśmie fizyczny Sci. Rep. W mojej ocenie również ciekawe są wyniki uzyskane dla warstw CoO, w których wykazano, że wraz ze wzrostem grubości warstwy następuje reorientacja

wektora Néela, a zmiana ta wpływa na anizotropię warstwy FM (Fe). Innym istotnym dokonaniem Doktoranta jest realizacja trudnego zadania jakim jest obrazowanie domen antyferromagnetycznych z wykorzystaniem techniki magnetoopcyjnej. Pokazał, że ta metoda doskonale nadaje się badania struktury domenowej warstw AFM bez konieczności korzystania z drogich i trudno dostępnych technik synchrotronowych rozszerzając tym samym wachlarz możliwości pomiarowych w zespole Nanostruktur Powierzchniowych WFIS AGH. Jest to niezwykle istotne, gdyż w ostatnim czasie intensywnie badane są warstwy AFM pod kątem zastosowania jako elementy aktywne do zapisu, przetwarzania i przechowywania informacji. To wszystko pokazuje, że wyniki zawarte w rozprawie są wartościowe i stanowią rozwiązanie oryginalnego problemu naukowego wnosząc istotne rozszerzenie wiedzy w zakresie magnetyzmu cienkich warstw.

Pytania do Doktoranta na obronę:

- 1) Na rysunku 36 pokazano pętle histerezy zmierzone dla dwóch układów CoO/FeO/Fe i FeO/Fe. W $T=80$ K pętla dla układu CoO/FeO/Fe jest przesunięta w przeciwnym kierunku niż w przypadku pętli dla układu FeO/Fe. Z czego wynika ta różnica? Czy dla tych układów, w celu stabilizacji efektu EB, proces chłodzenia przeprowadzono przy dwóch różnych orientacjach pola magnetycznego?
- 2) Na rysunku 28 pokazano zależność ΔRL_3 , z której wynika, że T_N 2nm warstwy CoO naniesionej na MgO(100) wynosi około 220 K (wyniki te pochodzą z pracy [73]), natomiast z rysunku 4 wynika, że dla takiej samej grubości CoO T_N wynosi około 50K i silnie zależy od grubości, aż do około 8 nm [4], gdzie T_N zbliża się do T_N litego CoO (293K). Natomiast, wyniki pokazane na rysunku 51 wskazują, że bardzo cienka warstwa CoO ($t_{CoO}=1.5$ nm) jest antyferromagnetyczna w $T=295$ K. Co więcej, w rozprawie pokazano, że warstwa 12nm CoO naniesiona na MgO (001) ma $T_N=350$ K. Jest to znacząco wyższa wartość niż znana z literatury dla litego CoO. Z czego wynikają wymienione powyżej rozbieżności?
- 3) W rozprawie bardzo cienka warstwa CoO (2nm) w kontakcie z FeO (1.7nm) ma T_N blisko T_N materiału litego ($T_N^{CoO} = 293$ K). Z dotychczasowych doniesień literaturowych [70,71] wynikało, że w przypadku dwuwarstwy AFM₁/AFM₂ T_N mieściła się pomiędzy T_N indywidualnych warstwy AFM₁ i AFM₂ oraz zależy od relacji grubości pomiędzy tymi materiałami. Dlaczego w przypadku omawianym w pracy jest inaczej?
- 4) W rozprawie pokazano, że temperatura blokowania w układzie z Fe/FeO/CoO ($T_B=260$ K) jest wyższa niż w układzie Fe/FeO/NiO ($T_B=230$ K). Biorąc pod uwagę, że grubości warstw CoO i NiO są zbliżone, to jest to zaskakujący wynik, ponieważ T_N dla warstw NiO są znacząco wyższe niż przypadku CoO. Co jest przyczyną, że T_B dla układów z NiO jest niższe niż dla warstw z CoO?
- 5) Jakie parametry decydują o tym, że w układzie warstwowym Fe/NiO/Co właściwości warstwy Fe są kopiowane do warstw Co a nie odwrotnie?
- 6) Przy interpretacji wyników prezentowanych na rysunku 38, Autor odnosi się do modelu Malozemoffa i interpretację wyników opiera o istnienie domen w strukturze AFM. Jest to następnie wykorzystywane do opisu zmian H_{EB} w funkcji grubości CoO. Pojawia się zatem pytanie, jak zmienia się struktura domenowa w AFM i dlaczego obserwuje się tak silne zmiany wartości oddziaływania EB w funkcji jej grubości? W szczególności z pracy jasno nie wynika dlaczego dla cienkich warstw CoO (0,7; 1 nm) wartości H_{EB} są tak duże. Czy przy zastosowaniu innych modeli do opisu EB można również spodziewać się niemonotonicznych zależności EB?
- 7) Co jest źródłem zmian orientacji wektora Néela w warstwach CoO w funkcji jej grubości?

- 8) Z dotychczasowych doniesień literaturowych (np. *J. Appl. Phys.* 119, 215307 (2016), *Phys. Rev. B* 97, 024404, (2018), *J. Mag. Magn. Mater* 508, 166871 (2020) wiadomo, że ultra cienkie warstwy Co w kontakcie ze złotem i NiO wykazują prostopadłą anizotropię magnetyczną. W rozprawie ta kwestia nie jest dyskutowana, więc można założyć, że taka anizotropia nie występuje. Czy położenie osi łatwej w płaszczyźnie próbki wynika z oddziaływań z warstwą Fe czy może z innych źródeł?
- 9) Z czego wynika odwrócenie kontrastu pomiędzy stanem III a stanem II ($\varphi=45^\circ$) (Rysunek 66), jeśli jest to obraz tego samego stanu magnetycznego. Czy jest to związane z procedurą odejmowania obrazów referencyjnych?
- 10) Dlaczego w przypadku warstw CoO/Fe warstwa Fe nie indukuje zmian orientacji wektora Néela w warstwie CoO, tak jak ma to miejsce w przypadku układu Co/NiO?

3. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgra inż. Marcina Szpytmy pt. „Badanie efektu bliskości magnetycznej w epitaksjalnych układach cienkowarstwowych z antyferromagnetykiem” dotyczy badań ważnej grupy materiałów tj. materiałów antyferromagnetycznych, które w przyszłości mogą stanowić elementy aktywne do zapisu i odczytu informacji. Biorąc pod uwagę omówione wcześniej wyniki badań i ich wkład w rozwój fizyki magnetyzmu cienkich warstw, 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.

