

Warszawa, 27 maja 2024 r.

prof. dr hab. Andrzej Wawro
Instytut Fizyki PAN w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Marcina Szpytmy
pt.: *Badanie efektu bliskości magnetycznej w epitaksjalnych układach
cienkowarstwowych z antyferromagnetykiem,*
przygotowanej pod kierunkiem dr hab. Anny Koziół-Rachwał, prof. AGH**

I. 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 2028 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (z późniejszymi zmianami).

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 nauk fizycznych,
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

II. Charakterystyka i opis rozprawy

Tematyka i cel rozprawy

Recenzowana rozprawa opisuje właściwości magnetyczne i ich modyfikacje, obserwowane w układach cienkowarstwowych zawierających antyferromagnetyk, pod wpływem efektu bliskości (sąsiedztwa). Jej tematyka znajduje się w głównym nurcie światowych, bieżących badań prowadzonych w dziedzinie spintroniki – relatywnie nowej gałęzi elektroniki, w której oprócz ładunku elektrycznego elektronu wykorzystuje się również jego moment magnetyczny – spin. Zjawiska spintroniczne pojawiają się głównie w metalicznych i półprzewodnikowych układach cienkowarstwowych. W początkowych badaniach ich podstawowymi składnikami były warstwy ferromagnetyczne (FM) i niemagnetyczne (NM). Uzyskano w nich m.in. takie zjawiska jak zawór spinowy czy gigantyczny magnetoopór, a w późniejszym okresie efekty związane z przepływem prądu spinowego. W ostatnim też czasie struktura układów cienkowarstwowych została poszerzona o materiały antyferromagnetyczne (AFM),

które wprowadzają nowy potencjał aplikacyjny. Zostały one odkryte w połowie ubiegłego wieku lecz początkowo nie dawały perspektyw na zastosowania praktyczne. Dopiero relatywnie niedawno zaproponowano ich zastosowanie w zminiaturyzowanych układach spintronicznych. Ich główną zaletą jest brak podatności na fluktuacje pola zewnętrznego, brak emisji rozproszonego pola magnetycznego oraz ultraszybka dynamika namagnesowania. Cechy te zapewniają większą stabilność magnetyczną, brak oddziaływań dipolowych w nanostrukturach oraz działanie urządzeń w sub-THz zakresie częstotliwości. Powodują jednak ograniczenie intencjonalnego kontrolowania orientacji magnetycznej i łatwej jej detekcji.

Ogólnym celem recenzowanej rozprawy jest określenie wpływu efektu bliskości (sąsiedztwa) na właściwości magnetyczne układu warstwowego zawierającego antyferromagnetyk. Na poszczególnych etapach badań Doktorant analizował wpływ: sąsiedztwa warstwy antyferromagnetyka (CoO) na temperaturę Néela innej warstwy antyferromagnetycznej (FeO) oraz na sprzężenie na interfejsie z ferromagnetykiem (Fe/FeO), transfer anizotropii magnetycznej pomiędzy ferromagnetykami (Fe, Co) poprzez antyferromagnetyk (NiO). Badał również strukturę domenową w warstwie antyferromagnetycznej (CoO) i wpływ na nią sąsiadującego ferromagnetyka (Fe).

Układ rozprawy

Rozprawa została napisana w języku polskim w formie pełnego opisu i dyskusji uzyskanych wyników. Liczy ona 142 strony. Otwiera ją strona tytułowa, po której pojawiają się oświadczenia autora o samodzielnym wykonaniu pracy oraz promotora o gotowości jej oceny przez recenzentów. Po podziękowaniach złożonych Pani Promotor i pozostałym współpracownikom oraz po wymienieniu projektów, w ramach których były finansowane prowadzone badania, zamieszczone są streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim, następnie spis treści.

Rozprawa składa się z ośmiu rozdziałów. Pierwszy z nich wprowadza czytelnika w najistotniejsze uzyskane dotychczas osiągnięcia w podejmowanej dziedzinie, definiuje zasadniczy cel rozprawy oraz zwięźle opisuje jej zawartość. Dwa kolejne rozdziały stanowią wprowadzenie do teorii zjawisk analizowanych w rozprawie.

W Rozdziale 2 omówione są podstawowe właściwości ferromagnetyków i antyferromagnetyków oraz odpowiedzialne za nie mechanizmy fizyczne z uwzględnieniem wpływu ograniczonej wymiarowości cienkich warstw na temperaturę Néela oraz anizotropię magnetyczną. W drugiej jego części scharakteryzowani są główni bohaterowie rozprawy – tlenki: żelaza (FeO), niklu (NiO) i kobaltu (CoO).

Trzeci rozdział wprowadza czytelnika w efekty interfejsowe wynikające z sąsiedztwa antyferromagnetyka. Są nimi efekt bliskości i sprzężenie kierunkowe (ang.: *exchange bias*). Pierwszy efekt objawia się modyfikacjami takich właściwości jak: indukowanie momentów magnetycznych w paramagnetyku, zmiana koercji, zmiana temperatury reorientacji spinowej czy uporządkowania magnetycznego. Druga część tego rozdziału

poświęcona jest szczegółowemu omówieniu wspomnianego sprzężenia kierunkowego występującego na interfejsie ferromagnetyk / antyferromagnetyk.

W Rozdziale 4 opisany jest szeroki wachlarz technik eksperymentalnych stosowanych w badaniach omawianych w rozprawie. Obejmuje on metody wytwarzania warstw za pomocą wiązki epitaksjalnej (MBE) i parowania materiałów z działła elektronowego (EBV). Struktura próbek charakteryzowana była za pomocą dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED). Omówione zostały również zastosowane w badaniach techniki analizy właściwości magnetycznych, takie jak: spektroskopia Mössbauera (CEMS), mikroskopia wykorzystująca efekty magnetoptyczne Faradaya (MOFE), Kerr (MOKE) i Voigta, który związany jest z liniową dwójłomnością magnetyczną (MLB). Rozdział ten kończy wprowadzenie do bardziej „ekskluzywnych” metod badawczych dedykowanych dla ustalonych pierwiastków i wykorzystujących promieniowanie synchrotronowe z uwzględnieniem magnetycznego dichroizmu kołowego, XMCD (stosowane do ferromagnetyków) i magnetycznego dichroizmu liniowego, XMLD (antyferromagnetyki). Struktura przestrzenna warstw składowych analizowana była za pomocą fotoemisyjnej mikroskopii elektronowej PEEM z wykorzystaniem wspomnianych dichroizmów do analizy rozkładu właściwości magnetycznych.

Wyniki badań doktorskich oraz ich interpretacja stanowią zawartość Rozdziałów 5-7. Dokładniejsze ich omówienie znajduje się w dalszej części niniejszej recenzji.

Ostatni rozdział, nr 8, jest zwięzłym podsumowaniem wyników opisanych badań. Rozprawę kończy lista 177 opublikowanych prac, do których odnoszono się w jej tekście.

Zawartość merytoryczna rozprawy

Uzyskane wyniki badań oraz ich interpretacja przedstawione są w rozdziałach 5, 6 i 7.

Rozdział 5 opisuje efekt bliskości występujący pomiędzy dwoma sąsiadującymi warstwami antyferromagnetycznymi FeO/CoO. W jego początkowej części analizowany jest wpływ bliskości warstwy CoO na temperaturę Néela warstwy FeO w układzie MgO/FeO/CoO/MgO. Jego właściwości były odnoszone do referencyjnej struktury MgO/FeO/MgO.

Do wyznaczenia temperatury porządkowania magnetycznego antyferromagnetyka zastosowano analizę widma spektroskopii Mössbauera, które ulega rozszczepieniu poniżej T_N . Referencyjna struktura zawierająca tylko FeO porządkowała się magnetycznie jak materiał lity ($T_N = 180$ K). Sąsiedztwo drugiego AFM (warstwa CoO o grubości 2 nm) powodowało podniesienie T_N warstwy FeO o grubości 1,7 nm o ok. 100 K, do poziomu jak dla litego CoO. **W tym miejscu nasuwa się pytanie czy można również spodziewać się obniżenia T_N w materiale o wyższej wartości wg zasady akcja-reakcja? Przydałby się tu również komentarz autora rozprawy, jaki mechanizm może być odpowiedzialny za tak znaczne podniesienie T_N w FeO, konkretnie w tym układzie. Wydaje się, że T_N zależy od całej wymiany, a ta z kolei**

powinna zmieniać się w przypadku długości wiązania (naprężenia?) lub gęstości obsadzenia elektronów (hybrydyzacja elektronowa rozciągająca się od interfejsu na całą objętość warstwy FeO).

Wcześniej wyznaczona T_N w CoO przy bliskości FeO została potwierdzona w pomiarach absorpcji promieniowania X na krawędzi L_3Co (XAS). Ponadto udowodniono płaszczyznowe ułożenie spinów CoO. Nieco zagadkowa wydaje się analiza dodatkowego układu z warstwą Cr ze względu na brak wyjaśnienia zasadności jej wprowadzenia oraz tego, że Cr nosi cechy antyferromagnetyka. Chyba bezpieczniejszy byłby inny metal niemagnetyczny. W kontekście dyskutowanych właściwości warstwy CoO w tej części rozprawy nieco niezrozumiałe wydaje mi się stwierdzenie zawarte w ostatnim zdaniu Rozdziału 5.3. (*„Temperatura Néela CoO jest porównywalna z temperaturą uporządkowania FeO wyznaczoną z pomiarów CEMS, co pozwala stwierdzić, że wzmocnienie temperatury uporządkowania magnetycznego warstwy wustytu o grubości 1.7 nm jest spowodowane efektem bliskości magnetycznej 2 nm CoO”*).

Ostatnia część tego rozdziału poświęcona jest modyfikacji sprzężenia na interfejsie Fe/FeO pod wpływem obecności warstwy CoO w układzie MgO/Fe/FeO/CoO/MgO. Analiza tych właściwości została przeprowadzona na podstawie przebiegu pętli histerezy zmierzonych za pomocą LMOKE. Wyraźne wzmocnienie pola sprzężenia H_{EB} (asymetria pętli histerezy) przypisano obecności warstw CoO w układzie. Efekt ten silnie zależy od grubości warstwy CoO zakresie od 0 do 2 nm, a powyżej 2 nm ulega nasyceniu. Podobnie jak w poprzednim przypadku nie wyjaśniono zasadności wprowadzenia warstwy Cr. Nie zasugerowano w rozprawie mechanizmu fizycznego odpowiedzialnego wzrost H_{EB} pod wpływem pod spodniej warstwy CoO, odnosząc się jedynie enigmatycznie do pracy [130]. Wydaje się również, że mocno zasadne powinno być zbadanie wpływu grubości warstwy FeO na wielkość sprzężenia na interfejsie Fe/FeO.

Rozdział 6 poświęcony jest transferowi anizotropii magnetycznej pomiędzy warstwami FM przez przekładkę AFM w strukturze (Au)/Co/NiO/Fe/W. Istotną właściwością takiego układu jest reorientacja namagnesowania warstwy Fe ze wzrostem jej grubości w okolicy ok. 10 nm. Pokazano (XMCD i XMLD), że reorientacja uporządkowania magnetycznego (zmiana anizotropii) w warstwie Fe powielana jest w przekładce AFM (NiO) górnej warstwie FM (Co). Dodatkowo w ostatniej części tego rozdziału zademonstrowano (badania XMCD i XMLD w polu magnetycznym), że w układzie tym transferuje się również wielkość pola anizotropii. Odpowiedzialnym czynnikiem za obserwowane efekty jest silne sprzężenie na obu interfejsach FM/AFM. Potwierdzeniem tej konkluzji było zademonstrowanie braku sprzężenia pomiędzy warstwami FM po temperaturowym wyłączeniu uporządkowania AFM w cieńszej przekładce NiO. Badania PEEM, połączone z analizą dichroizmu, udowodniły również występowanie sprzężenia struktury domenowej wszystkich trzech składników, gdy NiO ma właściwości AFM, i potwierdziły tym samym wcześniej wyciągnięte wnioski. Gdy grubość warstwy Fe jest bliska wartości krytycznej przy której zachodzi SRT, jej namagnesowanie może być przełączane zmianą temperatury. W rozdziale tym pokazano również możliwość

temperaturowego przełączania uporządkowania magnetycznego sprzężonego układu bez obecności pola magnetycznego. Moim zdaniem jest to jeden z ciekawszych wyników zaprezentowanych w rozprawie. **Tlenek niklu jako jedyny AFM w analizowanych układach rósł w kierunku (111). Przy wzroście na powierzchni Fe(110) występuje niedopasowanie strukturalne związane z symetrią (płaszczyzna bcc(110) z symetrią dwukrotną vs gęsto upakowana (111) o symetrii sześciokrotnej).** Na takim epitaksjalnym interfejsie powinny być generowane naprężenia, jednak ten problem nie jest szerzej dyskutowany (Rysunek 40b). Przy takim kierunku wzrostu przekładki AFM, atomowe warstwy tlenowe i metaliczne układają się naprzemiennie wzdłuż normalnej do płaszczyzny. Czy przy analizie sprzężeń brano pod uwagę, która z tych warstw atomowych - tlenowa lub metaliczna - tworzyła interfejs z FM?

W ostatnim **rozdziale, nr 7**, zajęto się głównie analizą struktury domenowej samej warstwy CoO. Prowadzona ona była za pomocą technik magnetoptycznych z wykorzystaniem efektu Voigta i metod synchrotronowych. Widoczna była zmiana kształtu domen z nieregularnego na paskowy ze wzrostem grubości warstwy. Pokazano również, że orientacja domen antyferromagnetycznych zmienia się względem kierunków krystalograficznych ze zmianą grubości warstwy tlenkowej. Ponadto oszacowano T_N dla warstw CoO o grubości 3-6 nm równą 320 K i 350 K dla 12 nm. Są to wartości istotnie wyższe niż dla materiału objętościowego. Wzrost T_N przypisano ograniczonej wymiarowości. **Podana zależność T_N od grubości warstwy CoO sugeruje występowanie maksimum T_N dla pewnej grubości CoO. Czy znane są wielkości tych parametrów krytycznych? Wzrost T_N wskutek efektu rozmiarowości jest odwrotny do danych raportowanych w Rozdziale 2.2 (Rysunek 4) oraz do obserwacji przeprowadzonych dla NiO. W tym kontekście zaskakująca też jest wysoka T_N dla warstwy CoO o grubości 2 nm opisanej w Rozdziale 5 (pomiar CEMS).**

W Rozdziale 7 analizowany był również efekt bliskości na interfejsie CoO/Fe. Zaobserwowano zmianę właściwości magnetycznych warstwy Fe (LMOKE) ze zmianą grubości warstwy CoO wskutek wcześniej raportowanej zmiany orientacji domen AFM i sprzężenia na tym interfejsie. W dalszej części sprawdzono za pomocą efektów Kerr'a i Voigta, mierzonych w funkcji temperatury, czy warstwa Fe modyfikuje właściwości spodniej CoO. Pokazano, że stabilna struktura domenowa Fe zapisywana jest też w AFM poniżej T_N i nie zmienia się pod wpływem przemagnesowania warstwy Fe.

Ocena rozprawy i umiejętności Doktoranta

Recenzowana rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Stanowi wkład do wyjaśnienia wpływu bezpośredniej bliskości warstwy AFM na sąsiednią warstwę AFM o innym składzie chemicznym lub warstwę FM, a także modyfikacji oddziaływań poprzez cieką przekładkę AFM. Badane były liczne właściwości magnetyczne, takie jak: temperatura uporządkowania, sprzężenie kierunkowe, anizotropia magnetyczna, pole anizotropii, czy struktura domenowa. Dobrze dobrane

konfiguracje analizowanych struktur warstwowych nadały podjętym wysiłkom charakter logicznie następujących po sobie badań, które domykały pewien kompletny fragment nowej wiedzy. Rozważana tematyka rozprawy jest bardzo aktualna i prowadzona jest również przez inne grupy badawcze na całym świecie. Część zaprezentowanych w rozprawie wyników została opublikowana w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Były one zatem oceniane przez zagranicznych ekspertów i uznane jako wartościowe. Jestem przekonany, że opublikowane wyniki zainteresują środowisko naukowe zajmujące się zbliżoną tematyką. Tym samym Doktorant zrealizował założone cele postawione przed rozpoczęciem badań.

Rozprawa prezentuje również ogólną wiedzę teoretyczną doktoranta w dyscyplinie nauki fizyczne. Pierwsza część rozprawy zawiera szczegółowe wprowadzenie do teorii analizowanych zjawisk fizycznych i właściwości badanych materiałów z jednoczesnym wyjaśnieniem mechanizmów fizycznych odpowiadających za te właściwości. Taki zestaw informacji stanowi bardzo cenny materiał wprowadzający w tę dziedzinę wiedzy np. dla młodych naukowców planujących zająć się zbliżoną tematyką. Bogaty zestaw cytowanej literatury z tej dziedziny potwierdza dobre rozeznanie Doktoranta w tematyce rozprawy. W jej tekście znajdują się liczne odwołania porównawcze do wyników badań uzyskanych przez inne zespoły badawcze. Niewątpliwie kolejnym sprawdzianem ogólnej wiedzy Doktoranta jest egzamin doktorski z fizyki.

Doktorant zaprezentował również umiejętność prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Zakres opisanych badań jest kompletny i wszechstronny. Obejmuje on wytworzenie próbek o wysokiej jakości krystalicznej za pomocą wysokopróżniowych technik MBE i EBV. Analiza strukturalna badanych układów przeprowadzona została za pomocą LEED. Doktorant opanował szeroki wachlarz mocno zróżnicowanych technik obrazujących właściwości magnetyczne zarówno FM jak i AFM. Należy zaliczyć do nich: CEMS, MOKE, magnetoptykę wykorzystującą efekt Voigta. Doktorant swobodnie operuje technikami XMCD i XMLD oraz mikroskopią PEEM, które wykorzystują promieniowanie synchrotronowe. Część badań prowadzona była w zagranicznych ośrodkach synchrotronowych we Włoszech i Hiszpanii. Doktorant posiada również umiejętność krytycznej analizy danych i formułowania trafnych wniosków.

Należy podkreślić wysoką edytorską jakość rozprawy. Nie znalazłem literówek czy niezręcznych sformułowań. Napisana jest ona dobrym językiem naukowym. Przedstawione wyniki i ich dyskusja są klarowne. Rysunki są czytelne i dobrze ilustrują graficznie informacje zawarte w tekście. Należy żałować, że nie została w rozprawie zawarta oddzielna lista publikacji współautorstwa doktoranta, w tym prac doktorskich uwypuklających jego dorobek. Identyfikacji tych prac nie ułatwił sposób ich cytowania uwzględniający w wielu pozycjach jedynie nazwisko pierwszego autora. Z treści rozprawy można się dowiedzieć, że wyniki zaprezentowane w Rozdziale 5 zostały opublikowane w pracy [135], a te z Rozdziału 6 – w pracy [150], w której Doktorant był pierwszym współautorem. Publikacje te wyczerpują wymogi formalne Ustawy.

Poniżej wymieniam kilka niedoskonałości rozprawy o charakterze technicznym.

Rysunek 8 , strona 32: kształt pętli histerezy nie odpowiada pokazanemu schematycznie namagnesowaniu struktur warstwowych.

W rozprawie można się natknąć na różną grafikę (np. Rys. 29 vs 31) i oznaczenia tych samych struktur (przykłady: $\text{MgO}/^{57}\text{FeO}(1.7 \text{ nm})/\text{CoO}(2 \text{ nm})/\text{MgO}(001)$, $\text{CoO}/\text{FeO}/\text{MgO}$, $\text{MgO}/\text{FeO}/\text{CoO}$, FeO/CoO) i efektów (MPE zamiennie z MP).

Rysunek 33: brak opisu warstw na rysunku i w jego podpisie.

W kilku miejscach nastąpiło pomieszanie jednostek: pole magnetyczne wyrażone w [mT] (strona 92 i 128), na Rysunku 36 oś pozioma opisana przez B [Oe].

W moim przekonaniu znormalizowana pętla histerezy magnetycznej uzyskanej w pomiarach MOKE powinna zawierać się w przedziale $\langle -1; 1 \rangle$ (Rysunek 64). Wtedy remanencja pokazana w części c) lepiej korelowałaby z osią pionową wykresów przedstawiających pętle.

Powyższe słabości nie mają jednak istotnego wpływu na jakość rozprawy i moją jej ocenę.

III. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Marcina Szpytmy pt.: *Badanie efektu bliskości magnetycznej w epitaksjalnych układach cienkowarstwowych z antyferromagnetykiem* spełnia wymagania artykułu 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami) *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. W związku z tym wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania w celu nadania mgr inż. Marcinowi Szpytmie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Andrzej
Waldemar
Wawro

Elektronicznie
podpisany przez
Andrzej Waldemar
Wawro
Data: 2024.05.27
15:34:27 +02'00'

