

Prof. dr hab. Janusz Dubowik
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
ul. Mariana Smoluchowskiego 17
Poznań

Recenzja

w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego

doktor Annie Koziół-Rachwał

na podstawie cyklu tematycznego powiązanych artykułów naukowych pt.
*„Kontrola właściwości magnetycznych niskowymiarowych układów ferro i
antyferro-magnetycznych”* oraz ocena Jej dorobku naukowego

Informacje ogólne o Kandydatce i jej działalności dydaktyczno-organizacyjnej

Doktor Anna Koziół-Rachwał ukończyła studia w 2008 roku na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie, a od roku 2008 odbywała studia doktoranckie na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w grupie kierowanej przez prof. dr hab. Józefa Koreckiego. Badania w ramach tego Studium były realizowane w dwóch projektach TEAM i MAESTRO. W tym okresie wielokrotnie uczestniczyła w wyjazdach do ośrodka synchrotronowego ESRF w Grenoble oraz, w ramach miesięcznego pobytu (2012), brała udział w eksperymentach wykorzystujących fotoemisyjny mikroskop elektronowy (PEEM), który następnie został zainstalowany w linii badawczej Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie. Efektem tych działań są dwie publikacje.

W roku 2014 uzyskała stopień doktora nauk fizycznych broniąc rozprawę doktorską pt. „Struktura i właściwości magnetyczne układów wielowarstwowych metal/izolator”. Promotorem Jej przewodu był prof. dr hab. Józef Korecki, a przedłożona praca doktorska została wyróżniona I Nagrodą im. Janusza Groszkowskiego w dziale techniki próżniowej. Działalność naukowa dr A. Koziół-Rachwał związana jest z Akademią Górniczo-Hutniczą im. Stanisława Staszica w Krakowie, gdzie w latach 2014-2017 pracowała na stanowisku asystenta, a od roku 2017 zatrudniona jest jako adiunkt. W roku 2015 Kandydatka rozpoczęła

dwuletni staż podoktorski w Spintronic Research Center (Tsukuba, Japonia). Pracowała tam w projekcie ImPACT nad nowymi układami magnetycznymi, w których anizotropia magnetyczna mogła być kontrolowana polem elektrycznym. Efektem tego stażu są dwie publikacje i jeden patent. Obecnie, od roku 2018, Kandydatka jest kierownikiem projektu HOMING i jest zaangażowana w badaniach nad możliwościami sterowania właściwościami magnetycznymi anyferromagnetyka poprzez oddziaływania z innymi antyferromagnetykami o wyższej temperaturze uporządkowania. Wynikiem realizacji projektu Homing są trzy publikacje. Ponadto, na początku roku 2021, Kandydatka została beneficjentką programu SONATA BIS i obecnie realizuje projekt „Piezospintronics and voltage control of magnetic anisotropy – novel approaches to control magnetic state of antiferromagnet”. Wysoka aktywność naukowa dr A. Koziół-Rachwał jest godna podkreślenia i w znacznym stopniu wynika ze znanej w środowisku doskonałości naukowej grupy kierowanej do niedawna przez prof. dr hab. Józefa Koreckiego. Można więc stwierdzić jednoznacznie, że „plusy dodatnie” przyciągają się w tym przypadku i stwarzają młodym naukowcom szerokie możliwości rozwoju ich kariery naukowej. Sądzę, że Kandydatka jest silną przedstawicielką tej grupy.

Dr A. Koziół-Rachwał prowadziła również aktywną działalność dydaktyczną związaną głównie z ważnymi ćwiczeniami laboratoryjnymi na kilku wydziałach AGH. Była opiekunem dwóch prac magisterskich oraz promotorem pomocniczym w dwóch przewodach doktorskich. Warto podkreślić, że oprócz wymienionej nagrody im. J. Groszkowskiego za najlepszą pracę doktorską, Kandydatka uzyskała w 2017 roku stypendium Ministra dla Wybitnych Młodych Naukowców oraz szereg nagród zespołowych Rektora AGH (2018, 2019, 2020).

W konkluzji, należy stwierdzić że dr A. Koziół-Rachwał wniosła znaczny wkład w działalność badawczą Laboratorium Nanostruktur Powierzchniowych Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica oraz, w znacznej mierze, w prawidłowe funkcjonowanie procesu dydaktycznego swojej Uczelni.

Ocena dorobku naukowego

Dorobek naukowy dr A. Koziół-Rachwał obejmuje 34 publikacje, w tym sześć publikacji (O1–O6) wchodzących w skład cyklu tematycznego „Kontrola właściwości magnetycznych niskowymiarowych układów ferro- i antyferro-magnetycznych” będących podstawą jej wniosku o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego. Przy mojej ocenie istotne są publikacje (13+6) opublikowane po otrzymaniu przez Kandydatkę stopnia doktora nauk fizycznych – w sumie 19 publikacji z Jej udziałem. Te 19

publikacji są pracami współautorskimi, co jest typowe dla prac eksperymentalnych powstających w wyniku współpracy, w tym we współpracy zagranicznej. W sześciu głównych artykułach będących przedmiotem wniosku, Kandydatka jest pierwszym współautorem o decydującym udziale polegającym na napisaniu manuskryptu, przygotowaniu próbek, wykonaniu pomiarów i w trzech przypadkach (co jest godne podkreślenia) na zaproponowaniu tematyki badań. Nie ulega więc wątpliwości, że w tych sześciu głównych publikacjach Kandydatka pełniła rolę wiodącą. W działalności naukowej Kandydatki charakterystyczne jest to, że w całym okresie od uzyskania stopnia magistra aż do chwili obecnej równomiernie publikowała 1-2 prace rocznie w ramach współpracy w grupie prof. J. Koreckiego. Godna podkreślenia jest również aktywność konferencyjna Kandydatki. Obejmuje ona 11 wystąpień na międzynarodowych konferencjach naukowych (R1 – R11). Jej aktywność była więc równomierna i stała, bez tzw. „postu naukowego”. Potwierdza to dość wysoka całkowita liczba cytowań (343 – bez autocytowań) oraz przyzwoity index Hirscha (11 – Web of Science). Dorobek naukowy Kandydatki (z wyłączeniem prac wchodzących do habilitacji) obejmuje badania eksperymentalne dotyczące magnetyzmu cienkich warstw, a w szczególności anizotropii prostopadłej, sprzężenia wymiennego typu exchange-bias, anizotropii magnetycznej warstw FeRh, badania PEEM na linii Solaris, czy wreszcie modyfikacji widma fononowego ultracienkich warstw tlenków magnetycznych. W tym przypadku, za najciekawsze wyniki należy uznać te opublikowane w prestiżowym Physical Review Letters na temat struktury magnetycznej epitaksjalnych warstw Fe na podłożu W (110) oraz fononowego widma w ultracienkich warstwach FeO przy transformacji ze struktury dwuwymiarowej do struktury trójwymiarowej.

Ocena osiągnięcia naukowego – cyklu artykułów naukowych

Cykl sześciu wybranych przez Kandydatkę artykułów naukowych pt. „Kontrola właściwości magnetycznych niskowymiarowych układów ferro- i antyferro-magnetycznych” stanowi spójny, zgodny z tytułem tego wniosku zbiór publikacji (**O1-O6**) opublikowanych w dobrych czasopismach naukowych: Journal of Applied Physics, Scientific Reports, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Applied Physics Letters (2) i APL Materials. Dotyczą one takich efektów jak: (1) anizotropia magnetyczna układów MgO/Fe/Cr/MgO (Cr/Fe/MgO), (2) wzrostu ultracienkich epitaksjalnych warstw FeO (Fe/FeO) na podłożu MgO, (3) oddziaływań wymiennych i dipolowych struktur Fe/MgO/Fe lub Fe/MgO/FeO, (4) kontroli reorientacji spinów w ultracienkich warstwach NiO. Są to prace wieloautorskie; w znacznej mierze z udziałem badaczy japońskich (Tsukuba). Generalnie, jak podkreśliła

Kandydatka, prace **O1-O3** poświęcone są właściwościom magnetycznym cienkich warstw ferromagnetycznych –epitaksjalnym warstwom Fe. Natomiast w artykułach **O4-O6** skupiono się na badaniach magnetycznych cienkich warstw antyferromagnetycznych FeO i NiO. Wszystkie sześć prac, to prace eksperymentalne bazujące na eleganckiej technologii epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) do nanoszenia ultracienkich warstw metali i tlenków magnetycznych nanoszonych w warunkach ultrawysokiej próżni. Metoda ta stanowi bazę technologiczną grupy badawczej z AGH kierowanej obecnie przez prof. dr. hab. T. Ślęzaka a utworzonej przez prof. J. Koreckiego. Opanowanie tej technologii w sposób mistrzowski stanowi bardzo mocną stronę tej grupy. Metody eksperymentalne, jakimi między innymi posługiwała się Kandydatka, to transmisyjna mikroskopia elektronowa, magnetoptyczny efekt Kerra (PMOKE), spektroskopia moesbauerowska (CEMS), spektroskopia strat energii elektronów i stosunkowo nowa metoda, jaką jest magnetyczny dichroizm liniowy.

Praca **O1** dotyczy wpływu grubości warstwy zarodkowej MgO ($0 < d_{\text{MgO}} < 4\text{nm}$) na własności magnetyczne warstwy Fe w układzie MgO/Fe(d_{Fe})/Cr/MgO(d_{MgO})/MgO(001). Przy małych grubościach warstwy Fe ($0.4 < d_{\text{Fe}} < 0.7\text{ nm}$) w tym układzie wykazuje ona anizotropię prostopadłą, która była monitorowana przy pomocy pomiarów pętli histerezy PMOKE. Istotnym rezultatem pracy **O1** jest zaobserwowanie znacznej redukcji zanieczyszczeń węglem (C) warstwy Fe w wyniku zwiększenia grubości warstwy zarodkowej MgO. W rezultacie prowadzi to do maksimum anizotropii prostopadłej (pola koercji) dla pewnej grubości przekładki MgO. W swoim autoreferacie Kandydatka rekapitułuje ten efekt stwierdzeniem „iż mała zmiana grubości Fe wpływa na ilość zanieczyszczeń w międzypowierzchni Fe/MgO”. Z tym stwierdzeniem nie mogę się zgodzić. Należałoby raczej skonstatować, że zanieczyszczenie międzypowierzchni atomami C jest najwyższe dla najcieńszych warstw Fe i jest ono limitowane grubością warstwy zarodkowej MgO. Niemniej jednak, tak jak to przedstawiono w oryginalnym tekście pracy **O1**, wpływ warstwy buforowej MgO na możliwość zwiększenia anizotropii prostopadłej poprzez redukcję domieszki C jest warta uwagi i pokazuje, że subtelne zmiany w technologii nawet w warunkach ultrawysokiej próżni umożliwiają polepszenie właściwości magnetycznych cienkich warstw.

W pracy **O2** opisano wpływ obecności atomów Cr w ultracienkiej warstwie Fe stanowiącej składnik ferromagnetyczny układu MgO/Fe/Cr. Przy pomocy spektroskopii CEMS potwierdzono obecność atomów Cr na międzypowierzchni MgO/Fe w wyniku dyfuzji. Ta obserwacja stanowiła motywację dla systematycznych badań właściwości magnetycznych tego układu w zależności od grubości Cr. Generalnie, zależność anizotropii prostopadłej

(PMA) jest nieliniową funkcją grubości d_{Cr} . Dla najcieńszych warstw Fe ($d_{Fe} < 5.5 \text{ \AA}$) zaobserwowano osłabienie PMA. Natomiast dla grubszych warstw żelaza pokazano, że PMA może zostać wzmocniona w wyniku obecności atomów Cr na międzypowierzchni. Podobne zachowanie wykazuje indukowana polem elektrycznym zmiana PMA. W szczególności potwierdzono, że wartość kontrolowanej napięciem anizotropii magnetycznej (VCMA) jest znaczna. Za możliwe przyczynki tego wzmocnienia odpowiedzialna jest redukcja anizotropii kształtu, modyfikacja naprężeń lub zmiana populacji orbitali Fe spowodowana obecnością atomów Cr na międzypowierzchni MgO/Fe.

W pracy **O3** pokazano w jaki sposób kontrolować magnetyczne właściwości układu składającego się z dwóch warstw Fe oddzielonych bardzo cienką barierą tunelową MgO o grubości 0-7 \AA – tzw. złącza tunelowe. Badania te wykonano głównie przy pomocy efektu magnetooporu tunelowego, natomiast międzywarstwowe sprzężenie wymienne – przy pomocy LMOKE. Te badania potwierdziły obecność antyferromagnetycznego sprzężenia warstw Fe. Zbadano również wpływ nanostrukturyzacji na efektywne sprzężenie pomiędzy warstwami Fe w układzie Fe/MgO(*tMgO*)/Fe dla przekładek MgO o grubości w zakresie 0 - 7 \AA . Efektem nanostrukturyzacji złącz tunelowych było pojawienie się sprzężenia dipolowego jako dodatkowego przyczynku do efektywnego sprzężenia pomiędzy warstwami Fe. Wyznaczono ilościowo ten przyczynek. Innym osiągnięciem tej pracy jest również potwierdzenie istotnej roli homoepitaksjalnej warstwy zarodkowej MgO o grubości 10 nm nanoszonej na podłoże MgO. Zaobserwowano wzrost wartości magnetooporu dla $t_{MgO} > 5 \text{ \AA}$ i wytłumaczono brak tego efektu dla przekładek MgO o mniejszej grubości. W ten sposób potwierdzono wcześniejsze obserwacje (**O1**, **O2**) dotyczące znacznej roli homoepitaksjalnej warstwy zarodkowej na jakość (doskonałość) kolejnych warstw nanoszonych w procesie MBE.

W artykule **O4** opisano w jaki sposób uzyskać stabilną warstwę FeO z uporządkowaniem antyferromagnetycznym typowym dla litego tlenku żelaza oraz zbadano w jaki sposób obecność warstwy Fe wpływa na właściwości warstwy FeO. W tym krótkim doniesieniu scharakteryzowano stechiometrię warstw FeO przy pomocy analizy widm CEMS; wyodrębniono ilościowo obecność dwóch niemagnetycznych składowych związanych z obecnością jonów Fe^{2+} skoordynowanych oktaedrycznie i tych sąsiadujących z defektami oraz z obecnością jonów Fe^{3+} związanych z wakansjami Fe^{2+} . Naniesienie warstwy Fe prowadzi do pojawienia się trzech magnetycznych składowych, których pochodzenie związane jest z bliskością warstwy Fe. Bliskość metalicznej warstwy Fe powoduje również

pojawienie się jednozwrotowej anizotropii wymiennej charakterystycznej dla układów ferromagnetyk/antyferromagnetyk. Szczegółowo zbadano temperaturowe zależności pola exchange-bias i pola koercji – wielkości charakterystycznych dla jednozwrotowej anizotropii wymiennej.

Kontynuacją powyższych badań jest praca **O5**, w której skupiono się nad możliwością kontroli stechiometrii FeO oraz sprzężenia wymiennego z sąsiadującą warstwą żelaza. W tym celu wprowadzono pomiędzy Fe i FeO warstwę MgO o grubości 1-2 Å. Dość nieoczekiwanym efektem takiej modyfikacji (tj. wprowadzeniem przekładki MgO) był spadek magnetycznych składowych w widmie CEMS, co potwierdziło chemiczne rozmycie interfejsu w wyjściowym układzie Fe/MgO w skali atomowej. Ten wynik pokazuje, że ultracienka warstwa MgO stanowi efektywną barierę przeciwdziałającą dyfuzji Fe do FeO (przejawiającą się zmniejszoną stechiometrią FeO) i prowadzi do znacznej modyfikacji oddziaływań wymiennych FM/AFM: np. dla warstw Fe/MgO/FeO o grubości MgO równej 1.8 Å zanotowano trzykrotne zwiększenie pola exchange-bias w porównaniu do tego w układzie Fe/FeO.

W pracy **O6** zbadano w jaki sposób warstwa bufora Cr wpływa na orientację spinów antyferromagnetycznej warstwy NiO w układzie Fe/NiO/Cr(d_{Cr})/MgO. Dla warstw NiO nanoszonych bezpośrednio na MgO kierunek spinów jest niemal prostopadły do powierzchni warstwy. Ze wzrostem grubości bufora Cr następuje reorientacja spinów NiO do kierunku w płaszczyźnie warstwy. Ustalono, że przyczyną takiej reorientacji jest zmiana naprężeń warstwy NiO spowodowana wzrostem parametru sieci Cr wraz ze zwiększaniem grubości bufora Cr. Warstwa NiO rosnąca na Cr doznaje naprężeń rozciągających dla $d_{Cr} < 1.5$ nm, natomiast dla grubszych buforów Cr o zrelaksowanej stałej sieciowej naprężenia te są ściskające i faworyzują orientacją spinów NiO w płaszczyźnie warstwy. Praca ta pokazuje w jaki sposób można efektywnie kontrolować i modyfikować właściwości magnetyczne układów wielowarstwowych FM i AFM poprzez odpowiedni dobór warstwy buforowej i jej grubości.

Omawiane powyżej prace stanowią spójną całość. Generalnie, odnoszą się one do sposobów modyfikacji, a co za tym idzie, kontroli właściwości magnetycznych układów wielowarstwowych zawierających ferromagnetyki i antyferromagnetyki poprzez zastosowanie ultracienkich buforów (warstw zarodkowych MgO lub Cr) lub dodatkowych przekładek na międzypowierzchniach FM/AFM. Uzyskano szereg wartościowych wyników

rozpoznawalnych w środowisku naukowym. Wśród tych wyników za najważniejsze, moim zdaniem, należy uznać zaobserwowanie efektu wzmocnienia prostopadłej anizotropii magnetycznej w układzie Fe/Cr/MgO poprzez zastosowanie buforowej warstwy MgO, zwiększenie międzywarstwowego oddziaływania wymiennego w układzie Fe/FeO w wyniku wprowadzenia przekładki MgO na międzypowierzchni Fe/FeO oraz zjawisko reorientacji kierunku spinów indukowane wprowadzeniem bufora Cr o odpowiedniej grubości.

Wniosek końcowy

Przedłożony wniosek habilitacyjny jak i pozostały dorobek naukowy i organizacyjny dr Anny Koziół-Rachwał wskazuje jednoznacznie, że spełnione są w tym wniosku wymagania stawiane przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym. W swoich pracach dr Anna Koziół-Rachwał uzyskała wartościowe rezultaty obejmujące ważne zagadnienia magnetyzmu cienkich warstw epitaksjalnych o doskonałości przewyższających układy cienkowarstwowe otrzymywane innymi metodami. Dzięki temu możliwe było zaobserwowanie subtelnych efektów związanych z kontrolą procesów technologicznych na poziomie nanoskopowym.



Janusz Dubowik

Poznań, 30.08.2021.