

dr hab. Anna Koziół-Rachwał, prof. AGH

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Mateusza Kowacza pt. *“Modyfikacja międzywierzchni cienkich warstw Co i jej wpływ na anizotropię magnetyczną oraz oddziaływania Dzyaloshinskiego-Moriya i exchange-bias”*

Rozprawa doktorska zatytułowana *“Modyfikacja międzywierzchni cienkich warstw Co i jej wpływ na anizotropię magnetyczną oraz oddziaływania Dzyaloshinskiego-Moriya i exchange-bias”* została przygotowana przez magistra Mateusza Kowacza pod opieką dr hab. Piotra Kuświka, prof. IFM PAN oraz dr inż. Michała Matczaka, który pełnił rolę promotora pomocniczego. Badania przedstawione w pracy były realizowane w ramach projektów SONATA BIS i OPUS finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. Zgodnie z załączonym opisem dorobku naukowego doktorant jest pierwszym autorem trzech opublikowanych artykułów i współautorem kolejnych czterech prac. Przedstawiona rozprawa liczy 167 stron i jest podzielona na 6 rozdziałów, poprzedzonych krótkim wprowadzeniem w tematykę pracy.

W rozdziale pierwszym pracy autor dokonał wprowadzenia podstawowych pojęć z dziedziny magnetyzmu układów cienkowarstwowych. Przedstawił pojęcia energii swobodnej cienkiej warstwy ferromagnetycznej, anizotropii magnetycznej oraz domen magnetycznych. W tym samym rozdziale znajduje się opis ruchu ściany domenowej pod wpływem pola magnetycznego, również dla układu w którym występuje oddziaływanie Dzyaloshinskii-Moriya (DM). W ostatniej części rozdziału pierwszego (podrozdział 1.4) opisane zostało oddziaływanie wymienne exchange bias (EB) oraz oddziaływanie Dzyaloshinskii-Moriya, badaniom których poświęcona jest część eksperymentalna pracy. W podrozdziale 1.4.1 przedstawiony został opis oddziaływania EB dla polikrystalicznych ziaren antyferromagnetycznych w kontakcie z warstwą ferromagnetyka (FM). Autor zwraca uwagę na możliwość istnienia rozkładu objętości ziaren w warstwie antyferromagnetyka (AFM) i dyskutuje jak zmiana wielkości ziaren wpływa na jednozwrotową anizotropię magnetyczną w układzie AFM/FM. Rozdział 1.4.1 kończy stwierdzenie *“Warto zwrócić uwagę, że tylko dla bardzo dużych grubości polikrystalicznej*

warstwy AF średnia T_B jest równa wartości T_N [65, 70], ponieważ K_{AF} poszczególnych ziaren jest wówczas porównywalne z anizotropią magnetyczną litego AF.” Mam kilka pytań dotyczących zdania kończącego rozdział 1.4.1. W cytowanej pracy [65] (*J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 112001 (2008)) autorzy badają zależność pola H_{EB} od wielkości ziaren oraz grubości AFM. Nie znalazłam jednak we wspomnianej pracy zależności temperatury blokowania od grubości warstwy AFM. Na Rys. 2 w cytowanej pracy [65] pokazano zależność pola exchange bias od średnicy antyferromagnetycznych ziaren dla różnych grubości warstwy AFM. Z wykresu wynika, że dla danej objętości ziarna pole H_{EB} może zależeć niemonotonicznie od grubości warstwy. Jak w związku z tym należy rozumieć zacytowane stwierdzenie? Doktorant pisze o średniej temperaturze blokowania oraz o „stałej anizotropii poszczególnych ziaren” która dla dużych grubości warstwy jest porównywalna z anizotropią litego AFM. Wykresy pokazane w pracy [65] pokazują rozkład objętości AFM ziaren dla warstw AFM o różnych grubościach. Szerokość rozkładu poszerza się wraz ze zwiększeniem grubości warstwy. Jak należy rozumieć stwierdzenie kończące rozdział 1.4.1 w świetle tych wyników?

W rozdziale 1.4.2. autor definiuje asymetryczne oddziaływanie wymienne zaznaczając, że w układach cienkowarstwowych z prostopadłą anizotropią magnetyczną faworyzuje ono powstawanie ścian domenowych Néela. Autor, cytując wcześniejsze prace eksperymentalne podkreśla wpływ grubości warstwy FM, jakości międzywierzchni oraz koncentracji pierwiastków na międzywierzchni na oddziaływanie DM. Z cytowanych w rozdziale 1.4.2 prac eksperymentalnych wynika, że w układach w których warstwa Co została naniesiona na warstwę Pt występuje lewoskrętna chiralność ściany domenowej podczas gdy dla warstw Co preparowanych na Ir obserwuje się prawoskrętną chiralność ściany domenowej. Pan mgr Kowacz zwraca uwagę, że wypadkowy wektor \mathbf{D} jest sumą przyczynków od dolnej i górnej międzywierzchni, podkreślając, że oddziaływanie DMI może zostać wzmocnione w układach MO/Co/HM. W cytowanych pracach eksperymentalnych pokazano, że w układach w których warstwa Co została naniesiona pomiędzy warstwę tlenku i HM obserwowane jest wzmocnienie oddziaływania DM. Wśród cytowanych prac znalazłam jedną pracę która przedstawia wyniki obliczeń oddziaływania DM dla dwuwarstwy Co/MgO. Z pracy [11] wynika, że źródłem oddziaływania DM jest sprzężenie spin-orbita Rashby na międzywierzchni Co/MgO. Czy pan magister zna pracę eksperymentalną która potwierdzałaby istnienie oddziaływania DM w układzie tlenek/FM/x, gdzie x nie jest warstwą metalu ciężkiego?

W rozdziale 2 pracy autor przedstawia metodę bombardowania jonowego, która posłużyła do modyfikacji magnetycznych właściwości układów warstwowych. W pierwszej części rozdziału autor opisuje oddziaływanie jonów z materią oraz model mieszania atomów wskutek bombardowania jonami w układzie warstwowym. Autor podkreśla że bombardowanie jonowe, w zależności od użytej dawki jonów może prowadzić zarówno do zwiększenia jak i do zmniejszenia pola EB w układach warstwowych FM/AFM. W tym samym rozdziale autor podaje przykłady wcześniejszych prac eksperymentalnych w których bombardowanie jonowe zostało użyte do modyfikacji struktury międzywierzchni, czego konsekwencją była modyfikacja oddziaływania DM.

W rozdziale 3 pan magister Kowacz opisuje preparatykę układów cienkowarstwowych badanych w ramach realizacji pracy doktorskiej. W rozdziale tym można znaleźć krótki opis metody rozpylania jonowego, która została użyta do naniesienia warstw Au, Co, Ir, Pt i Ti oraz metody PLD, za pomocą której naniesiono warstwy NiO. Mam dwa pytania odnośnie metody preparatyki. Jaka była temperatura podłoża podczas nanoszenia warstw? Jak pokazano w dalszych rozdziałach pracy wygrzewanie próbki może wpływać na zmianę właściwości magnetycznych badanych układów, stąd temperatura preparatyki wydaje się być istotnym parametrem w procesie nanoszenia. Drugie pytanie dotyczy metody preparatyki NiO. Dlaczego wybrał Pan metodę PLD? Jak wynika z opisu preparatyki rozpylanie jonowe może odbywać się z użyciem zasilaczy RF, co umożliwia preparatykę NiO. Czy prowadził Pan badania porównawcze warstw NiO preparowanych za pomocą sputteringu i PLD w wyniku których zdecydował Pan użyć metody PLD do nanoszenia AFM?

W ostatniej części rozdziału 3 autor opisuje metodę fotolitografii bezmaskowej, która została użyta do przygotowania struktur badanych w rozdziale 6 pracy. W tym samym rozdziale opisane zostało urządzenie wyposażone w działo elektronowe oraz działo jonowe, które było wykorzystywane do bombardowania struktur FM/AFM.

Rozdział 4 rozprawy zawiera opis efektu MOKE oraz mikroskopu MOKE. Metoda MOKE została zastosowana do pomiarów pętli histerezy magnetycznej w układach wielowarstwowych badanych w pracy, podczas gdy mikroskopia MOKE użyta została do zbadania propagacji ściany domenowej w układzie NiO/Co/Pt.

W Rozdziale 5 autor umieścił wyniki porównawczych badań magnetycznych właściwości warstwy Co w układach NiO/Co/Au, NiO/Co/Pt oraz NiO/Co/NiO. Dzięki systematycznym pomiarom pętli histerezy magnetycznej wykonanym dla różnych grubości podwarstw Co

wyznaczył zakres grubości FM, w którym warstwa Co wykazuje prostopadłą anizotropię magnetyczną. Zakres grubości Co dla którego obserwowana jest wypadkowa prostopadła anizotropia magnetyczna jest najszerszy w układzie NiO/Co/Pt. W tym przypadku spadek stosunku ϕ_{EB}/ϕ_{Sat} jest gwałtowny, podobnie jak w układzie NiO/Co/NiO. Zależność $(\phi_{EB}/\phi_{Sat})(t_{Co})$ ma inny charakter dla warstw Co w układzie NiO/Co/Pt, gdzie zaobserwowano stopniową zmianę (ϕ_{EB}/ϕ_{Sat}) wraz ze wzrostem grubości warstwy FM. Autor sugeruje, że przejście SRT w układzie NiO/Co/Pt odbywa się poprzez stan pośredni typu łatwy stożek. Charakter przejścia SRT może zostać rozstrzygnięty dzięki analizie diagramu fazowego rozpiętego na efektywnych anizotropiach pierwszego i drugiego rzędu. Wyznaczenie K_{1eff} i K_{2eff} dla grubości warstwy Co bliskich przejścia SRT pozwoliłoby stwierdzić czy reorientacja spinowa odbywa się poprzez wytworzenie sugerowanej przez mgra Kowacza konfiguracji łatwy stożek czy przez współistnienie domen magnetycznych o kierunku spinów w płaszczyźnie oraz prostopadłych do płaszczyzny warstwy. Jeśli doktorant wykonał taką analizę proszę o zaprezentowanie jej wyników podczas obrony doktorskiej.

W rozdziale 5 autor umieścił wyniki pokazujące zależność iloczynu efektywnej anizotropii magnetycznej i grubości warstwy od grubości Co. Dopasowanie prostej do zależności $K_{eff}t_{Co}(t_{Co})$ pozwoliło na wyznaczenie przyczynku objętościowego (K_V) oraz przyczynków powierzchniowych ($2K_S$) do efektywnej anizotropii magnetycznej. Mam pytanie dotyczące tej części badań. Aby wyznaczyć K_{eff} niezbędna jest znajomość M_s (wzór 1.20). Jak doktorant wyznaczył wartości M_s ? Jak M_s zależy od grubości warstwy Co w badanych układach? Dyskutując w dalszej części rozdziału 5 przyczynki do anizotropii objętościowej autor zakłada tę samą wartość anizotropii kształtu (M_s) dla Co w układzie NiO/Co/Pt oraz NiO/Co/Au(NiO). Dla warstwy NiO/Co/Au(NiO) anizotropia objętościowa zawiera dodatni przyczynek, którego pochodzenie zostało przypisane istnieniu tekstury Co o uporządkowaniu hcp. Z kolei w układzie NiO/Co/Pt, założenie tej samej wartości M_s warstwy Co pozwoliło autorowi na wniosek, że anizotropia objętościowa jest zdominowana przez anizotropię kształtu. Ciekawi mnie jak autor argumentuje założenie tej samej wartości M_s w wymienionych układach?

W dalszej części rozdziału 5 magister Kowacz analizuje zależność pola koercji oraz pola exchange bias w trzech badanych układach oraz wpływ procesu wygrzewania i chłodzenia w polu na PMA i oddziaływanie exchange bias w układach NiO/Co/Au oraz NiO/Co/NiO. W podrozdziale 5.2 przedstawione zostały wyniki pomiarów AFM ukazujące topografię powierzchni badanych układów. Rozkład wielkości ziaren jest szerszy w przypadku

powierzchni NiO/Co/Au. Skoro badane w podrozdziale 5.2 próbki różnią się tylko górną warstwą a wyznaczone rozkłady wielkości ziaren są różne, dlaczego zdecydował Pan założyć że powierzchnia odzwierciedla polikrystaliczną budowę dolnej warstwy. Jeśli dolne dwuwarstwy NiO/Co były przygotowywane w ten sam sposób i mają te same grubości raczej spodziewałabym się że topografia powierzchni dolnej warstwy NiO będzie podobna dla obydwu próbek. Czy znane są wyniki badań (np. TEM) potwierdzające przedstawione założenie? W rozdziale 5.2 można znaleźć zdanie *„Zakładając, że w przypadku obu próbek powierzchnia odzwierciedla polikrystaliczną budowę również dolnej warstwy, można oczekiwać, że obecność różnej wielkości ziaren prowadzi do zróżnicowania temperatury blokowania (Néela) T_b (TN).”* Czy autor ma na myśli różną średnią temperaturę blokowania dwóch próbek czy szeroki rozkład temperatury blokowania dla danej próbki?

W dalszej części rozdziału 5.2 autor sugeruje że na międzywierzchni NiO/Co powstaje warstwa CoO, która może wpłynąć na obniżenie temperatury blokowania warstwy NiO. Jakiej grubości jest warstwa CoO wytworzona na interfejsie? Czy wyznaczając wartości stałych anizotropii autor uwzględnił obecność warstwy CoO na międzywierzchni? Czy w związku z powstaniem warstwy CoO na międzywierzchni NiO/Co można mówić o temperaturze blokowania NiO czy raczej oddziaływanie na górnym interfejsie jest wynikiem oddziaływania pomiędzy warstwą FM a warstwą CoO, której temperatura Néela może być zwiększona wskutek bliskości warstwy magnetycznej? Czy pojawienie się warstwy CoO na międzywierzchni jest związane z wygrzewaniem lub grubość warstwy CoO zmienia się pod wpływem wygrzewania?

Na rysunkach 5.7 i 5.8 autor przedstawił wpływ kolejnych cykli chłodzenia w polu na magnetyczne właściwości układów NiO/Co/Au oraz NiO/Co/NiO. Doktorant zauważył, że pole H_B zmieniło się znacznie po pierwszym cyklu chłodzenia w polu magnetycznym. Co więcej, dużo większa zmiana H_B pomiędzy pomiarem wykonanym przed FC i po pierwszym FC została zaobserwowana dla próbki NiO/Co/NiO. Autor twierdzi że w przypadku NiO/Co/NiO podczas procesu FC kierunek przyszpilenia zmieniło więcej spinów niż w układzie NiO/Co/Au dodając komentarz, że *„może to wynikać z faktu, że górna warstwa NiO ma na międzywierzchni cienką warstwę CoO obniżającą efektywną wartość T_B ”*. W świetle modelu przedstawionego w Rozdziale 1.4.1 efekt ten mógłby wynikać z różnych rozmiarów ziaren AFM na górnej i dolnej międzywierzchni. Po raz kolejny nasuwa się pytanie jak proces wygrzewania wpływa na wielkość AFM ziaren na międzywierzchni oraz utlenienie warstwy FM?

W rozdziale 5.3 autor przedstawił wyniki badań wpływu zmiany stechiometrii tlenku niklu na oddziaływanie DM w układzie NiO/Co/Pt. Przedstawione pomiary XAS potwierdziły, że jedyną fazą tlenku niklu w układzie jest NiO. W tym samym rozdziale przedstawiono wyniki zależności oddziaływania DM od grubości podwarstwy Co otrzymane za pomocą metody BLS. Pomiary BLS zostały wykonane przez grupę badawczą prof. Maziewskiego z UwB. Szkoda, że autor nie pokusił się o krótki opis metody oraz sposobu wyznaczenia oddziaływania DM za pomocą BLS.

Rozdział 6 pracy poświęcony jest badaniom wpływu bombardowania jonami na strukturę międzywierzchni i anizotropię magnetyczną układu warstwowego Ir/Co/Pt. Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie JMMM. Pan Kowacz jest pierwszym autorem opublikowanej pracy. W pierwszej części rozdziału autor wyznaczył zakres grubości Co w którym występuje PMA w układzie, co pozwoliło na wybór grubości warstwy Co o dużej dodatniej wartości efektywnej stałej anizotropii dla której przeprowadzono badania wpływu bombardowania jonami na magnetyczne właściwości układu. W dalszej części rozdziału 6 autor pokazał jak wzrost dawki wpływa na obniżenie PMA oraz wyznaczył wartość dawki dla której zachodzi przejście SRT w układzie. Pomiary magnetometryczne zostały wykonane dla trzech wartości energii padających jonów. Porównując wyznaczoną w eksperymencie zależność zdolności hamowania od energii jonów z symulacjami autor pokazał, że proces mieszania atomów na międzywierzchni wskutek bombardowania jonowego jest zdominowany przez mieszanie balistyczne. Dodatkowo, pan Kowacz przeprowadził symulacje zdolności hamowania od energii jonów dla jonów Ga^+ w Pt i Ir, jonów He^+ w Co oraz Ar^+ w Co. Doktorant pokazał, że proces hamowania w zależności od energii i rodzaju jonów oraz rodzaju bombardowanego materiału może być zdominowany przez oddziaływanie z elektronami lub jądrami atomowymi.

W podrozdziale 6.3 autor przedstawił mapy rozkładu straty energii jonów wskutek oddziaływania jon-jądra atomów i jon-elektrony dla jonów o wybranych energiach i określił stopień mieszania atomów w zależności od energii jonów. Autor pokazał, że poprzez odpowiedni dobór dawki i energii jonów można kontrolować mieszanie atomów na dolnej i górnej międzywierzchni.

Układ rozprawy jest logiczny. Wstęp teoretyczny ułatwia zrozumienie badań przedstawionych w części eksperymentalnej pracy. Każdy z rozdziałów eksperymentalnych zakończony jest krótkim podsumowaniem. Moje zastrzeżenie budzi użycie sformułowania „warstwy Co

otoczone warstwami NiO i metalem ciężkim (Au i Pt)”, które może sugerować czytelnikowi że warstwy Co nie są ciągłe. Uważam że bardziej trafnym byłoby stwierdzenie, że warstwy Co są w sąsiedztwie warstwy NiO i warstwy Au(Pt) lub warstwy Co znajdują się pomiędzy warstwami NiO i Pt(Au).

Rozprawa nie jest wolna od błędów edytorskich. Poniżej zamieszczam listę uwag technicznych, które zauważyłam czytając rozprawę.

- strona 22: układem badanym w ref. [35] jest CoO/Ni, a nie jak podaje autor CoO/NiO,
- strona 31: powierzchniowa gęstość defektów, a nie jak pisze autor gęstości defektów,
- strona 33: przytaczając wzór (1.26) autor nie definiuje $\xi(0)$,
- strona 33, opis Rysunku 1.10, w opisie rysunku b bardziej trafne byłoby użycie sformułowania: składowej pola $\mu_0 H_z$
- strona 33, ostatni akapit: domena magnetyczna nie oddziałuje z polem lub pole magnetyczne nie działa na domenę magnetyczną, zamiast na domenę magnetyczną nie oddziałuje zewnętrzne pole magnetyczne
- strona 34, podając wzór (1.27) autor nie podaje definicji kąta ψ
- strona 35: pole H_{DM} zostało w linii czwartej nazwane jako H_{DMI}
- strona 35, rozdział 1.4.1, pierwsze zdanie: błąd w słowie międzywierzchnia
- strona 37: zabrakło słowa anizotropia w zdaniu: „Żeby mogło dojść do pojawienia się asymetrii pól przełączających wynikającej z pojawienia się pola $\mu_0 H_{EB}$, układu warstwowego K_{AF} warstwy AF musi być większe od pewnej wartości krytycznej $K_{AF,crit.}$ ”
- strona 39: opisywany w tekście kąt ω_0 na Rys. 1.13 jest oznaczony jako β_0
- strona 39, podpis rysunku 1.13 b, błąd w wyrażeniu swobodnej
- strona 55, dwa pierwsze zdania w drugim akapicie powinny tworzyć jedno zdanie
- strona 59, w zdaniu „Autorzy pracy [86], na podstawie pomiarów magneto optycznych, wykazali, że w wyniku bombardowania jonowego ulega anizotropia magnetokrystaliczna, co jest źródłem obniżenia efektywnej anizotropii magnetycznej.” autorowi zapewne chodziło o zmianę anizotropii magnetokrystalicznej
- strona 97: w zdaniu „Jednym z nich może być anizotropia magnetokrystaliczna, ponieważ jej wartość dla Co o strukturze heksagonalnej gęstego upakowania (hcp, z ang. *hexagonal close packing* wynosi 0,53 MJ/m³ [40, 169]), co jest bliskie otrzymanej wartości K^* .” koniec nawiasu został postawiony w niewłaściwym miejscu

Przedstawione błędy edytorskie nie wpływają na naukową wartość prezentowanych wyników.

Podsumowując, uważam że rozprawa doktorska magistra Mateusza Kowacza zawiera oryginalne wyniki badań i spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim. Przedstawione w rozprawie wyniki dowodzą umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez doktoranta. Wnoszę o dopuszczenie magistra Mateusza Kowacza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

/podpisała: dr hab. Anna Rachwał-Kozioł, prof. AGH/