

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki PAN w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Karola Załęskiego
pod tytułem „Cienkie warstwy stopu Heuslera Ni-Mn-Sn”.**

Praca doktorska mgr. Karola Załęskiego poświęcona jest doświadczalnemu i teoretycznym badaniom właściwości magnetycznych, elektrycznych i strukturalnych cienkich warstw Ni-Mn-Sn należących do rodziny związków i stopów Heuslera. Ta ważna klasa materiałów magnetycznych od szeregu lat wzbudza duże zainteresowanie ze względu na ich unikatowe właściwości fizyczne, takie jak np. silny efekt ferromagnetycznej pamięci kształtu oraz przewidywana pełna polaryzacja spinowa ważna w wielu koncepcjach przyrządów spintronicznych.

Zasadniczym celem pracy doktorskiej mgr. K. Załęskiego było określenie wpływu transformacji strukturalnej pomiędzy wysokosymetryczną fazą austenityczną a niskosymetryczną fazą martenzytyczną na magnetyczny diagram fazowy stopów Ni-Mn-Sn i magnetoopór tych materiałów. Podjęcie tej tematyki przy wykorzystaniu technologii cienkowarstwowych, zastosowaniu doświadczalnych metod magnetycznych i elektrycznych a także wykonaniu obliczeń teoretycznych stanowi bardzo ciekawy i wartościowy projekt badawczy w dziedzinie nowoczesnych materiałów magnetycznych.

Realizacja tego ambitnego zamierzenia wymagała skutecznego podjęcia zadań technologicznych (otrzymanie dobrej jakości warstw Ni-Mn-Sn o kontrolowanej stechiometrii), doświadczalnego zbadania właściwości magnetycznych i elektrycznych warstw (magnetoopór) a także wykonania obliczeń teoretycznych energii stopów dla różnych konfiguracji strukturalnych i magnetycznych (metoda funkcjonału gęstości - DFT).

Badane przez doktoranta cienkie warstwy stopów Heuslera zostały wytworzone metodą jonowego rozpylania magnetronowego w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu gdzie doktorant zrealizował także kluczowe pomiary magnetometryczne, rezonansowe i elektryczne a także wykonał charakteryzację struktury krystalicznej i składu chemicznego warstw. Przy wykonywaniu obliczeń teoretycznych metodą funkcjonału gęstości doktorant współpracował z grupą teoretyczną na Uniwersytecie w Linköping w Szwecji. Praca doktorska była realizowana pod kierownictwem promotora prof. IFMPAN dr. hab. Janusza Dubowika w Zakładzie Cienkich Warstw IFM PAN.

Rozprawa zawiera: wstęp, w którym przedstawiono cel i zakres pracy doktorskiej; wprowadzające rozdziały 1 i 2, w których podano ogólną charakterystykę badanych materiałów i zjawisk fizycznych; rozdział 3, w którym omówiono stosowane przez doktoranta metody technologiczne i doświadczalne oraz kluczowe rozdziały 4 i 5, zawierające oryginalne teoretyczne i doświadczalne wyniki badawcze doktoranta wraz z ich podsumowaniem zawartym w rozdziale 6.

W rozdziale 1 syntetycznie przedstawione są podstawowe informacje na temat struktury krystalicznej i elektronowej oraz magnetycznych właściwości stopów Heuslera. Omówiono, w szczególności, mechanizm obserwowanej w tych stopach przemiany martenzytycznej i efekt pamięci kształtu.

Rozdział 2 poświęcony jest omówieniu właściwości stopu Heuslera o składzie chemicznym Ni-Mn-Sn, który w postaci cienkich warstw jest przedmiotem badań doktoranta. Pokazano wpływ przemiany strukturalnej od fazy austenitycznej do martenzytycznej na magnetyzm tych materiałów i efekt magnetokaloryczny.

Rozdział 3 poświęcony jest krótkiemu omówieniu procesu wytwarzania warstw metodą magnetronowego rozpylania jonowego oraz charakteryzacji chemicznej i strukturalnej warstw metodami fluorescencji i dyfrakcji rentgenowskiej. Przedstawiono również metodykę pomiarów magnetometrycznych (magnetometr wibracyjny), pomiarów rezonansu ferromagnetycznego (spektrometr na pasmo X 9 GHz) oraz magnetooporu (metoda czterech sond). Bardzo skrótowy charakter tego omówienia jest uzasadniony tym, że wymienione układy technologiczne i pomiarowe są dobrze znane i były już skutecznie stosowane w IFMPAN do badań magnetycznych i strukturalnych właściwości innych cienkich warstw.

Autor nie ustrzegł się jednak w tym rozdziale drobnych potknięć.

(1) Wyrażenie (3.10) na str. 24 dla częstości rezonansowej wymaga korekty (w ostatnim nawiasie jest suma wielkości niemianowanych i mianowanej – pola anizotropii).

(2) Nie jest precyzyjnie podane czy wielkość fizyczna określana jako absorpcja promieniowania mikrofalowego (str. 25 i dalsze) została wyznaczona poprzez pojedyncze czy podwójne całkowanie różniczkowego widma FMR. Ta druga procedura wyznacza intensywność rezonansu magnetycznego, która jest proporcjonalna do podatności magnetycznej układu.

Rozdział 4 poświęcony jest omówieniu wyników wykonanych przez autora metodą DFT obliczeń energii stopów Ni-Mn-Sn z uwzględnieniem możliwych zmian strukturalnych, różnych konfiguracji spinowych oraz nieporządku magnetycznego. Po omówieniu metody DFT autor w rozdziale 4.2 na rys. 4.16 przedstawia jeden z kluczowych wyników swojej pracy doktorskiej tj. magnetyczny diagram fazowy stopów $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ w zakresie koncentracji cyny od $x=25$ (odpowiadający referencyjnemu związkowi Heuslera Ni_2MnSn) do $x=0$ (odpowiadający znanemu uporządkowanemu stopowi NiMn). Poza analizą energii różnych konfiguracji strukturalnych (faza martenzytyczna lub austenityczna) metodą pola średniego obliczona jest także ferromagnetyczna temperatura Curie lub antyferromagnetyczna temperatura Neela. Porównanie wyników obliczeń z literaturowymi danymi eksperymentalnymi dla materiałów masywnych pokazuje, że metoda ta dobrze opisuje kluczowe obserwacje doświadczalne dla stopów Ni-Mn-Sn. Obliczony diagram fazowy stanowi bazę do analizy właściwości cienkich warstw Ni-Mn-Sn przedstawionych w rozdziale 5. W szczególności autor analizuje wpływ tetraedrycznej deformacji sieci oraz możliwość istnienia zarówno ferromagnetycznie jak i antyferromagnetycznie sprzężonych atomów Mn znajdujących się w pozycjach standardowych oraz w pozycjach Mn_{Sn} (tj. Mn w węźle sieci zajmowanym przez Sn w bazowym związku stechiometrycznym Ni_2MnSn).

Oryginalne wyniki doświadczalnych badań przeprowadzonych przez autora przedstawione są w rozdziale 5.

W rozdziale 5.1 przedstawiono wyniki badań warstw $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ krystalizujących w fazie austenitycznej ($x=16, 20, 25$), w tym referencyjnych, monokrystalicznych i stechiometrycznych warstw Ni_2MnSn na podłożu MnO (001) i polikrystalicznych warstw na utlenionym podłożu Si (001). Wyznaczone doświadczalnie parametry sieci i namagnesowania nasycenia tych warstw Ni_2MnSn są bliskie parametrom materiałów masywnych. Nieco gorsze parametry uzyskano dla warstw polikrystalicznych na Si . W warstwach niestechiometrycznych zaobserwowano niemonotoniczną zależność namagnesowania od koncentracji cyny i przesunięte pętle histerezy magnetycznej charakterystyczne dla sprzężonych układów ferromagnetyk-antyferromagnetyk (anizotropia jednozwrotowa – efekt „exchange bias”).

Rozdział 5.2 poświęcony jest właściwościom warstw o składzie $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$, w których zgodnie z diagramem fazowym obserwuje się przemianę martenzytyczną w temperaturze $T=116\text{ K}$ tj. poniżej ferromagnetycznej temperatury Curie $T_C=324\text{ K}$. Pokazano, w szczególności, wpływ uporządkowania strukturalnego warstw na temperaturową zależność namagnesowania i rezonansu ferromagnetycznego oraz wyznaczono stałe anizotropii magnetycznej, zmianę entropii związaną z efektem magnetokalorycznym i magnetoopor warstw.

W rozdziale 5.3 przedstawiono wyniki badań strukturalnych, magnetycznych i magnetooporowych dla warstw $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{11}$ i $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_7$, wykazujących dekompozycję fazową na ferromagnetyczną fazę Ni_2MnSn i antyferromagnetyczną fazę NiMn . Zaproponowano modelowy opis transportu elektronowego w takich warstwach w przybliżeniu ośrodka efektywnego.

Syntetyczne podsumowanie rozprawy podane jest w rozdziale 6. Trochę brakuje w nim informacji czy efekty magnetostrukturalne obserwowane w warstwach Ni-Mn-Sn są analogiczne do obserwowanych w materiałach masywnych, czy też, np. naprężenia epitaksjalne mogą istotnie zmodyfikować scenariusz przejść strukturalnych i magnetycznych?

Najważniejsze osiągnięcia badawcze pracy doktorskiej Karola Załęskiego można podsumować następująco.

- 1) Wyznaczenie metodą teorii funkcjonału gęstości magnetycznego diagramu fazowego stopów Heuslera $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ w szerokim zakresie koncentracji cyny $0 \leq x \leq 25$ z uwzględnieniem możliwych deformacji sieci i różnych konfiguracji magnetycznych.

- 2) Wytworzenie metodą jonowego rozpylania magnetronowego stechiometrycznych (Ni_2MnSn) i niestechiometrycznych ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$) warstw monokrystalicznych (na podłożu MnO) i polikrystalicznych (na utlenionym podłożu Si) a także warstw dwufazowych.

- 3) Doświadczalne zbadanie metodami magnetometrycznymi i rezonansu ferromagnetycznego właściwości magnetycznych warstw Ni-Mn-Sn wykazujących przemianę martenzytyczną w fazie ferromagnetycznej.

- 4) Zbadanie efektu magnetooporu w warstwach Ni-Mn-Sn o różnej koncentracji cyny i zaproponowanie modelu fizycznego tego efektu uwzględniającego fluktuacje spinowe i współistnienie dwóch faz magnetycznych.


Praca napisana jest starannie i zawiera stosunkowo niedużą liczbę drobnych potknięć edytorsko-językowych, w szczególności:

- 1) na str. 6: wyrażenie „dużej symetrii” - lepiej „wysokiej symetrii”;
- 2) na str. 17 i dalszych: „target” - lepiej „tarcza”;
- 3) na str. 68: niefortunne wyrażenie „w warstwie skrępowanej przez podłoże” może lepiej zastąpić np. „epitaksjalnie sprężonej z podłożem”.

W swojej pracy doktorskiej mgr K. Załęski podjął i skutecznie zrealizował obszerny program wartościowych prac technologicznych, doświadczalnych i teoretycznych, którego celem było zbadanie wpływu przemiany martenzytycznej na magnetyczne i elektryczne właściwości warstw stopów Heuslera Ni-Mn-Sn w szerokim zakresie koncentracji cyny. Wyniki badawcze uzyskane przez doktoranta zostały już przedstawione w 11 publikacjach, w tym w Applied Physics Letters (2012). W dwóch pracach doktorant jest na pierwszym miejscu listy autorów.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Karola Załęskiego pt. „Cienkie warstwy stopu Heuslera Ni-Mn-Sn” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Uważam także, że omówione wyżej duże osiągnięcia autora w spójnym doświadczalno-teoretycznym opisie właściwości fizycznych cienkich warstw stopów Heuslera Ni-Mn-Sn oraz szereg publikacji w czasopismach międzynarodowych stanowią dobrą podstawę do wyróżnienia tej rozprawy.



Tomasz Story