

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Raneckiej-Marczyńskiej pt.:

Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe

Warszawa 21.07.2022

Praca ta została wykonana w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, ma ona objętość 105 stron wraz z referencjami i objaśnieniem użytych skrótów. Praca posiada tradycyjny układ tzn. zawiera takie rozdziały jak cel badan, przegląd literaturowy, opis użytych metod badawczych, przedstawienie uzyskanych wyników własnych oraz wnioski.

Celem rozprawy było zbadanie i określenie mechanizmów prowadzących do niekolinearnego sprzężenia wymiennego w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe nanoszonych na naturalnie u tlenione podłoża Si (100). Dodatkowo zbadano wpływ absorpcji wodoru na międzywarstwowe sprzężenie wymienne w warstwach wielokrotnych Nb/Fe. Warstwy wielokrotne zostały wykonane metodą rozpylania magnetronowego. Jak pisze autorka praca ma charakter poznawczy i jej głównym założeniem jest poszerzenie stanu wiedzy na temat mechanizmów prowadzących do antyferromagnetycznego sprzężenia wymiennego poprzez wanad oraz niob. Takie sformułowanie celu badań jest bardzo ogólne i zbyt mało szczegółowe, zwłaszcza biorąc pod uwagę, że układy V/Fe i Nb/Fe były szeroko badane wcześniej, co zresztą znajduje odzwierciedlenie w przeglądzie literaturowym i licznych pracach cytowanych przez autorkę. Czytając więc rozdział Cel badan trudno się zorientować o jakie aspekty planuje autorka poszerzyć stan wiedzy na temat mechanizmów prowadzących do antyferromagnetycznego sprzężenia wymiennego poprzez wanad oraz niob.

Przegląd literatury w tematyce badan jest dość szczegółowy i można uznać, że dobrze oddaje stan wiedzy na temat właściwości magnetycznych warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe. Choćby tylko z ilości zacytowanych przez autorkę prac widać wyraźnie, że oba te układy cienkowarstwowe były intensywnie badane i to od wielu już lat pod kątem ich właściwości magnetycznych, w tym sprzężenia magnetycznego czy wartości momentu magnetycznego w poszczególnych warstwach. Dlatego aktualne jest pytanie zadane w paragrafie powyżej – jaka była motywacja wyboru do badan akurat układów V/Fe i Nb/Fe i jakie konkretnie cele badawcze zostały postawione jako wyniki podjętych badan.

Jednak w podrozdziale 2.1 Międzywarstwowe sprzężenie wymienne MSW na stronach 5 i 6 znajdują się rysunki 2.2, 2.3 i 2.4 (Schematyczne przedstawienie całkowitej energii sprzężenia wymiennego oraz jej składowych w funkcji kąta między wektorami namagnesowań M_1 i M_2), ale brak jest odnośników wskazujących na ich źródło. Rysunki te są umieszczone w rozdziale dotyczącym przeglądu literaturowego, więc należy przyjąć, że raczej nie są to wyniki własne

autorki. Należy tu nadmienić, że pozostałe rysunki Rozdziału 2 posiadają właściwe odnośniki literaturowe.

Następnym jest rozdział 3 Opis metod badawczych. Proces osadzania realizowano metodą magnetronowego rozpylania jonowego z zasilaniem prądem stałym (*DC*) lub zmiennym o częstotliwości radiowej (*RF*) w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu, w komorze ultra-wysokiej próżni. Uzyskano cienkie warstwy wielokrotne V/Fe i Nb/Fe o orientacji (110). Aparatura, za pomocą której przeprowadzono proces nanoszenia cienkich warstw, połączona jest z komorą analityczną *UHV* umożliwiającą między innymi wykonanie pomiarów *in-situ* *XPS* – (rentgenowska spektroskopia fotoelektronów). Dzięki temu możliwe jest wykonanie badań jakościowej i ilościowej analizy składu chemicznego oraz określenie dominującego typu wzrostu warstw podczas procesu. Ponadto, strukturę warstw wielokrotnych zbadano *ex-situ* metodą niskiej i wysokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (*XRD*). Morfologię powierzchni warstw określono na podstawie badań mikroskopem sił atomowych (*AFM*) oraz skaningowego mikroskopu tunelowego (*STM*). Właściwości magnetyczne warstw wyznaczono przy użyciu aparatury PPMS firmy Quantum Design. Pomiary namagnesowania (pętli histerezy) prowadzone były w zakresie temperatur od 5 K do 300 K i w polu magnetycznym do ± 9 T. Pomiary magnetooporu były prowadzone w zakresie temperatur od 2 K do 300 K i w polu magnetycznym do ± 9 T.

Wszystkie omawiane w tej pracy doktorskiej układy cienkowarstwowe zostały naniesione w Zakładzie Cienkich Warstw Instytutu Fizyki Molekularnej PAN.

Wykonano trzy serie cienkich warstw wielokrotnych:

- a) (1,45 nm - V/dFe - Fe) $\times n$ (gdzie: n - liczba powtórzeń w zakresie 10 - 25 razy) o orientacji (110). Grubość subwarstwy żelaza zmieniała się w zakresie $0,2 \text{ nm} < d\text{Fe} < 2,4 \text{ nm}$ (1 ML $< d\text{Fe} < 12$ ML).
- b) (0,6 nm - Fe/dV - V) $\times 25$ o orientacji (110). Grubość subwarstwy wanadu zmieniała się w zakresie $0,45 \text{ nm} < d\text{V} < 3,73 \text{ nm}$ (2 - 18 ML).
- c) (2 nm - Fe/dNb - Nb) $\times n$ (gdzie: n - liczba powtórzeń w zakresie 8-20 razy) o orientacji (110). Grubość subwarstwy niobu zmieniała się w zakresie $0,45 \text{ nm} < d\text{Nb} < 3,53 \text{ nm}$ (2- 15 ML).

Autorka pisze, że „Serię pierwszą (a) wykonano w celu wyznaczenia optymalnej grubości subwarstwy Fe do układu ze zmienną grubością wanadu (b). Serię próbek ze zmienną grubością wanadu (b) lub niobu (c) wykonano w celu określenia wpływu grubości przekładki niemagnetycznej na międzywarstwowe sprzężenie wymienne. Serię próbek ze zmienną grubością niobu (c) zbadano również pod kątem wpływ absorpcji i desorpcji wodoru na MSW.

Nie jest jasne pojęcie „optymalnej grubości subwarstw Fe”, co ma tu być zoptymalizowane, jakie parametry są brane pod uwagę ?

W celu sprawdzenia modelu wzrostu oraz oszacowania wpływu interdyfuzji w obszarze interfejsów wykonano dwie serie dwuwarstw:

- a) dFe-Fe /5nm - Nb, Grubość subwarstwy Fe zmieniała się w zakresie $0,8 \text{ nm} < d\text{Fe} < 2,8 \text{ nm}$
- b) dFe-Fe /20nm - V, Grubość subwarstwy Fe zmieniała się w zakresie $0,5 \text{ nm} < d\text{Fe} < 10 \text{ nm}$.

Nasuwa się pytanie z jaką dokładnością były osadzane cienkie warstwy, jaką metodą ta grubość była kontrolowana? Czy w systemie była waga kwarcowa standardowo stosowana do kontroli prędkości osadzania? Są to istotne kwestie i powinny być jasno opisane w pracy, zwłaszcza gdy tematem badań są cienkie warstwy, a ich nominalna grubość jest podawana przez autorkę z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku np. zakres od 0.45 nm do 3.73 nm. W tekście jest tylko ogólny opis kalibracji:

„W celu wyznaczenia szybkości nanoszenia cienkich warstw, wykonane zostały warstwy wzorcowe przy określonych, stałych parametrach (moc rozpylania, ciśnienie parcjale argonu, czas nanoszenia). Następnie indywidualnie wyznaczono ich grubości. Kalibracja szybkości osadzania warstw dla poszczególnych materiałów (targetów) przy określonej mocy zasilania źródła była realizowana przy użyciu niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej. Na podstawie tych informacji obliczono szybkości nanoszenia warstw”. Brak kontroli prędkości osadzania w trakcie każdego procesu może stanowić istotny problem.

Do nanoszenia warstw wybrano naturalnie utlenione podłoże Si (100). Nie jest dla mnie jasny wybór takiego właśnie podłoża, gdyż obecność tlenków na powierzchni podłoża Si wyklucza wzrost epitaksjalny warstw, a można tylko mieć nadzieję na obecność tekstury. Dlaczego nie zastosowano podłoża $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ na którym wanad rośnie epitaksjalnie i można by uzyskać próbki o znacznie lepszej jakości? Czy system sputteringu był wyposażony w dział RHEED? Obrazy RHEED in-situ na poszczególnych warstwach dałyby dużo informacji co do jakości osadzanych warstw.

W Rozdziale 3 kolejno została szczegółowo opisana aparatura badawcza i stosowane metody pomiarowe, kolejno: aparatura firmy Bestec do nanoszenia i analizy powierzchniowej in-situ cienkich warstw wielokrotnych znajdującej się w IFM PAN, dyfrakcja i reflektometria rentgenowska, mikroskopia tunelowa STM i mikroskopia sił atomowych AFM wraz z różnymi trybami pracy, system PPMS (Physical Property Measurement System, firmy Quantum Design) wyposażony w magnes nadprzewodzący i opcję chłodzenia przy użyciu ciekłego helu umożliwiające pomiary m. in. momentu magnetycznego, podatności magnetycznej, oporności elektrycznej i magnetooporu. Pomiary pętli histerezy i namagnesowania nasycenia realizowano za pomocą magnetometru wibracyjnego VSM firmy Quantum Design.

Opis stosowanych metod badawczych i wykorzystywanej aparatury jest wystarczająco precyzyjny, jasny i nie budzi większych zastrzeżeń.

W Rozdziale 4 autorka przedstawiła wyniki własne.

Podrozdział 4.2 dotyczy badania morfologii powierzchni wielokrotnych warstw V/Fe i Nb/Fe metodami AFM i STM. Autorka pisze „przedstawiono przykładowe obrazy AFM otrzymane dla warstwy wielokrotnej (1,2 nm - V/0,6 nm - Fe) x 25, pokrytej warstwą zabezpieczającą palladu o grubości 5 nm (rys. 4.3). Dla badanej warstwy V/Fe wyznaczono parametr szorstkości R_a , który wynosi około 0,25 nm. Stosunkowo niska wartość R_a wskazuje na wzrost warstwowy”. Mam tu kilka wątpliwości;

- co oznacza określenie „wzrost warstwowy” w przypadku warstwy polikrystalicznej? Szorstkość 0.25 nm jest dość duża więc dlaczego miałoby to sugerować wzrost warstwowy?

- badania AFM prowadzone były ex-situ więc należy sądzić, że badana była tylko warstwa zabezpieczająca czyli Pd o grubości 5 nm. Czy też do badań AFM nie pokrywano warstw wielokrotnych warstwa Pd, ale wówczas badano utlenioną warstwę powierzchniową. Jeśli zaś to badanie dotyczyło warstwy Pd to nic nie wiadomo o trybie wzrostu warstw V i Fe. W opisie wyników brak jest tych zasadniczych informacji, a podpisy pod rysunkami są wręcz mylące „Rys. 4.3 Obraz AFM dla warstwy wielokrotnej (1,2 nm (5,81v1L) -V/0,6 nm (3 lvfL) - Fe) x 25 pokrytej warstwą ochronną 5 nm – Pd”. Badana była raczej nie warstwa wielokrotna tylko powierzchnia warstwy palladu.

- Dodatkowo, przeprowadzono badanie STM dla warstwy 1,6 nm - V/2 nm-Fe (rys. 4.4). Obrazy STM odzwierciedlają topografię powierzchni górnej warstwy Fe. Czy wobec tego komora STM była połączona próżniowo z komorą wzrostu cienkich warstw, bo tylko wtedy badania STM mają sens ? W opisie aparatury na str. 26 jest mowa o komorze analitycznej, ale jest tam tylko wymieniony XPS, UPS, dział jonowy, spektroskopia Augera, ale nie ma tam żadnej wzmianki o STM.

Podrozdział 4.3 dotyczy badań rentgenowskich i tu wyniki są bardziej miarodajne. Rysunek 4.7a przedstawia dyfraktogram wysokokątowy uzyskany dla próbki (1,9 nm (8 ML) - Nb/2 nm (10 ML) - Fe) x 10, na którym występuje centralny pik Bragga znajdujący się pomiędzy położeniami oczekiwanymi dla czystych warstw bcc - Fe (110) i bcc - Nb (110) oraz piki satelitarne do trzeciego rzędu. Refleksy satelitarne obserwowane w nisko- i wysokokątowych widmach rentgenowskich potwierdzają istnienie superstruktury. Nie obserwowano innych pików CBP w szerszym zakresie kątów, co potwierdza silną teksturę (110) WVNb/Fe. Ze względu na bardzo podobną grubość subwarstw Nb i Fe, obserwuje się wygaszenie parzystego piku satelitarnego w niskokątowym dyfraktogramie, satelity S2 leżącego pomiędzy satelitami S1 i S3 (rys. 4.7 b). Podobnie jest dla WW V/Fe.

Następny podrozdział nr 4.4 dotyczy badań XPS i tu eksperyment nie budzi żadnych wątpliwości, gdyż skład chemiczny nanoszonych warstw został potwierdzony in-situ, bezzwłocznie po naniesieniu, przenosząc próbki do komory analitycznej wyposażonej w XPS. Możliwość wykonania analizy XPS na dowolnym etapie nanoszenia struktur warstwowych wykorzystano do badania wzrostu warstw wielokrotnych. Brak widocznych pików od potencjalnych zanieczyszczeń, np. tlenu lub węgla potwierdza dużą czystość nanoszonych warstw. Badania wzrostu warstw Fe na V przeprowadzono in-situ, korzystając z analizy XPS sukcesywnie nanoszonych warstw. Najpierw naniesiono warstwę V o grubości $d_V = 1,6$ nm (7,7 ML), którą pokryto ultracienką warstwą Fe o grubości $d_{Fe} = 0,2$ nm (1 ML). Następnie próbkę przeniesiono do komory analitycznej, gdzie niezwłocznie wykonano pomiar widma XPS pików Fe-2p i V-2p. Po wykonaniu pomiaru XPS kontynuowano nanoszenie żelaza w komorze preparacyjnej do grubości $d_{Fe} = 0,5$ nm. Względne zmiany całkowitej intensywności wybranych linii widm XPS pochodzących od warstwy górnej (obserwowany jest wzrost natężenia) i dolnej (spadek natężenia) w funkcji grubości warstwy przykrywającej (górnej) dla układu dwuwarstwowego FeV przedstawiono na rysunku 4.10. Jeżeli zmiany natężeń całkowitych zachodzą w sposób eksponencjalny, wskazuje to na wzrost planarny

subwarstw Fe i V. Natomiast, gdy zmiana natężeń całkowitych nie jest eksponencjalna, wówczas zachodzi wzrost wypowy. Zaobserwowano eksponencjalny wzrost intensywności pików 2p_{3/2} dla Fe, przy eksponencjalnym spadku pików 2p_{3/2} dla V, co świadczy o wzroście planarnym.

Analiza badań XPS jest opisana w sposób szczegółowy, a wyciągnięte na ich podstawie wnioski prawidłowe. Na podstawie analizy pików XPS grubość warstwy mieszanej Fe-V oszacowano na około 0,8 nm (2 x 0,4 nm). Grubość warstwy mieszanej na interfejsie Fe/V jest znacznie mniejsza w porównaniu z grubością warstwy mieszanej wyznaczonej na interfejsie Fe/Nb (około 1,5 nm).

Podrozdział 4.5 dotyczy właściwości magnetycznych WW V/Fe.

W celu sprawdzenia wpływu grubości Fe na międzywarstwowe sprzężenie wymienne w WW V/Fe wykonano serię próbek ze stałą grubością V i zmienną grubością Fe. Magnetyczną charakterystykę warstw wielokrotnych wykonano przy użyciu magnetometru wibracyjnego VSM. Pętle histerezy badane były w płaszczyźnie warstw w kierunku łatwego namagnesowania w polach do 9 T. Na rysunku 4.20 przedstawiono przykładowe pętle histerezy w polu 9 T w temperaturze 150 K i 300 K dla warstwy wielokrotnej (V 1,45 nm (7 ML)/ Fe 0,6 nm (3 ML)) x 25. Jak widać w temperaturze 300 K remanencja wynosi w przybliżeniu zero, co świadczy o sprzężeniu AF subwarstw Fe.

Energię sprzężenia w funkcji grubości subwarstwy wanadu w temperaturze 5 K (niebieskie okręgi) i 300 K (czerwone kwadraty) przedstawiona została na rysunku 4.23. Można zauważyć cztery wyraźne minima energii potwierdzające lokalne maksima AF sprzężenia dla grubości wanadu około 6- 7; 9-10; 13-14; 16 - 17 ML. Periode oscylacji AF sprzężenia wynosił około 3 - 4 ML (0,6 - 0,8 nm) wanadu. Dodatkowo, w niskich temperaturach (5 K) pojawia się minimum energii dla około dwóch monowarstw wanadu.

Badano także zależność temperaturową magnetooporu w warstwach wielokrotnych V/Fe, np. (V 1.5 nm/Fe 0.6 nm) x 25. Przedstawiając zależność GMR w funkcji grubości subwarstwy wanadu dla 2 K obserwuje się wyraźny wzrost wartości GMR (rys. 4.30) do 2,7 %. Położenie maksimum GMR (około 7 .ML V) odpowiada w przybliżeniu minimum energii AF sprzężenia wyznaczonej z pola nasycającego. W temperaturze 300 K wartość GMR ulega obniżeniu do około 0,7 %.

Zależność temperaturowa energii MSW, namagnesowania i remanencji w warstwach wielokrotnych V/Fe: 1,5 nm (7,2 ML)- V/0,6 nm (3 ML)- Fe) x 25 oraz dla WW (1,6 nm (7,7 ML)- V/0,6 nm (3 ML) -Fe) x 25 jest przedstawiona w podrozdziale 4.5.3. Temperaturowa zależność energii międzywarstwowego sprzężenia wymiennego MSW J_0 dla warstwy wielokrotnej (7,2 ML - V/3 ML - Fe) x25 pokazana jest na rys. 4.32b. J_0 oznacza energię MSW ekstrapolowaną do 0 K. Biorąc pod uwagę duży błąd w wyznaczaniu J, energia MSW spełnia zależność:

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

. gdzie: J_0 oznacza energię MSW w temperaturze 0 K.

Następnie autorka dokonuje porównania wyników eksperymentalnych MSW w WW V/Fe z obliczeniami teoretycznymi. Przedstawiono energię MSW w WW V/Fe w funkcji grubości V w temperaturze 5 K wyznaczoną z pomiarów pętli histerezy. Dodatkowo, pokazano wynik obliczeń ab-initio energii MSW w funkcji dFe. Obliczenia wykonano dla warstw potrójnych 3 ML- Fe/n ML- V/3 ML- Fe o orientacji (110). Obliczenia zostały przeprowadzone przez dr Marię Pugaczową-Michalską z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN przy zastosowaniu przybliżenia GGA (Generalized Gradient Approximation). Zgodność jakościowa eksperymentu z teorią jest dobra.

Pomimo informacji, że obliczenie ab-initio wykonała dr Michalska, to rozumiem, że można przyjąć, iż doktorantka brała w tych pracach udział i zapoznała się z metodologią i założeniami teoretycznymi tych obliczeń. Uzyskano również teoretyczne rozkłady momentów magnetycznych obliczone w przybliżeniu GGA dla układu 3 ML- Fe/dv - V/3 ML – Fe o orientacji (110). Największy moment (ok. 0,3- 0,4 μ_B /atom) indukuje się w monowarstwach V znajdujących się bezpośrednio w sąsiedztwie subwarstwy Fe i jest ustawiony przeciwnie w stosunku do momentu magnetycznego w subwarstwach żelaza. W kolejnych monowarstwach V licząc od interfejsu , indukowany moment magnetyczny jest znacznie mniejszy i oscyluje między wartościami dodatnimi i ujemnymi. Dodatkowo, występuje również spadek wartości momentu magnetycznego w poszczególnych monowarstwach Fe (1.7-1.8 μ_B /atom w stosunku do momentu dla litego żelaza).

Tu nasuwa się uwaga, że brak jest jakiegokolwiek odniesienia do danych literaturowych i uzyskanych tam wartości momentu Fe i V, a przecież ten układ był intensywnie badany w przeszłości. Można też było pokusić się o zweryfikowanie uzyskanych teoretycznie wartości momentu magnetycznego dla Fe i V poprzez badania XMCD na synchrotronie. Szkoda, że autorka tego nie zrobiła.

Analogiczne badania właściwości magnetycznych przeprowadzono dla warstw wielokrotnych Nb/Fe oraz przeprowadzono porównanie wyników eksperymentalnych MSW w WW Nb/Fe z obliczeniami teoretycznymi. Pokazano wyniki obliczeń ab-initio w przybliżeniu LSDA (przybliżenie lokalnych gęstości spinowych). Obliczenia dla idealnych kryształów trójwarstw 10ML- Fe/n ML- Nb/10 ML - Fe o strukturze bcc i orientacji (110) zostały wykonane ponownie przez dr hab. Marię Pugaczową-Michalską (IFM PAN). Wyraźne maksima antyferromagnetycznego sprzężenia występują dla grubości subwarstwy niobu dNb = 3 i 5 ML, co daje bardzo dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi. Ze względu na efekt sąsiedztwa pojawia się indukowany moment magnetyczny w pierwszych monowarstwach Nb od strony interfejsu Fe/Nb oraz Nb/Fe. Dla grubszej subwarstwy niobu obserwowany jest nieznaczny wzrost indukowanego momentu magnetycznego, szczególnie na monowarstwach Nb znajdujących się bezpośrednio na interfejsie. Bezpośrednio na interfejsie Fe/Nb (Nb/Fe) moment magnetyczny na monowarstwach Nb jest skierowany antyrównolegle względem momentu w subwarstwie Fe. Momenty magnetyczne w subwarstwach Fe bezpośrednio na interfejsie są silnie zredukowane w porównaniu do wartości dla litego żelaza. W kolejnych warstwach atomowych Fe, indukowany moment magnetyczny jest nieco większy, niż w

pierwszej warstwie (bezpośrednio przy interfejsie). Na rys 4.35 i 4.40 brak jest oszacowanego błędu (error bar) dla wartości momentu magnetycznego, brak podania konkretnych wartości momentu indukowanego dla warstw Nb, a cienkie zielone kreski na rys. 4.40 uniemożliwiają czytelnikowi oszacowanie tych wartości choćby w przybliżeniu, a wręcz można się spodziewać, że są one w granicach błędu.

Tu również brak jest odniesień literaturowych i porównania tych wartości z już opublikowanymi danymi dla układu Fe/Nb uwagi krytyczne dotyczące układu Fe/V powyżej pozostają aktualne.

Kolejny podrozdział 4.7. dotyczy wyznaczenia stałych sprzężenia wyższego rzędu w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe. Dotychczasowe badania eksperymentalne pętli histerezy układów wielowarstwowych typu FM/NM pokazały, że do ich opisu należy zwykle brać pod uwagę sprzężenie biliniowe i bikwadratowe ujemne (tzn. sprzężenie 90°). Efektywne oddziaływanie E_{Tot} jest wynikiem konkurencji różnego typu oddziaływań. Do tej pory, w opisie teoretycznym MSW ograniczano się do dwóch członów: biliniowego J_1 i bikwadratowego J_2 . W niniejszej pracy uwzględniono dodatkowo wkład od kubicznej stałej sprzężenia wymiennego J_3 , który może również dawać przyczynek do całkowitej energii. Dla większości wielowarstw V/Fe i Nb/Fe wykazujących antyferromagnetyczne sprzężenie (zerowa remanencja) subwarstw Fe udział bikwadratowego i kubicznego sprzężenia jest znacznie mniejszy niż udział sprzężenia biliniowego. Zachowanie takie można zaobserwować na przykładzie pętli histerezy zmierzonej dla WW (1,9 nm (8 ML) - Nb/2 nm (10 ML) - Fe) x 10 (rys. 4.45). Z dopasowania wynika, że stała sprzężenia bikwadratowego J_2 jest 69 razy mniejsza od stałej sprzężenia biliniowego J_1 . Ponadto, nie ma konieczności wprowadzania sprzężenia kubicznego. Pokazano także zależności temperaturowe poszczególnych stałych sprzężenia- rys. 4.46. Stałe sprzężenia zostały wyznaczone z najlepszego dopasowania do eksperymentalnych pętli histerezy w poszczególnych temperaturach. Tu akurat w przeciwieństwie do poprzednio omawianych wyników podano oszacowaną wartość błędu (error bar).

Następny podrozdział 4.8 dotyczy wyników absorpcji/desorpcji wodoru w układzie wielowarstwowym Nb/Fe. Warstwy wielokrotne Nb/Fe wodorowano w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu około 1000 mbar przez okres co najmniej 2 h. Subwarstwy Fe nie absorbują wodoru w ogóle. Absorpcja wodoru może zachodzić jedynie w subwarstwach Nb i w stopach Nb-Fe. Absorpcję wodoru monitorowano poprzez pomiar oporu elektrycznego w rzeczywistym czasie wodorowania. Po absorpcji wodoru następuje wyraźny wzrost J_2 ($J_2/J_1 = 0,19$) i spadek J_3 do zera (rys. 4.48c). Modyfikacja sprzężenia poprzez absorpcję wodoru jest w pełni odwracalna. Po desorpcji wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej próbka wróciła do stanu wyjściowego. Wodorowanie powoduje obniżenie całkowitej energii sprzężenia (rys. 4.49a). Porównanie uzyskanych wyników eksperymentalnych i modeli teoretycznych Slonczewskiego prowadzi do wniosku, że za występowanie bikwadratowego sprzężenia wymiennego odpowiada głównie mechanizm "fluktuacji gęstości przekładki niemagnetycznej". Natomiast, model "luźnych spinów" tłumaczy występowanie sprzężenia

kubicznego w warstwach wielokrotnych Nb/Fe. Przedstawione powyżej mechanizmy fizyczne prowadzące do znacznego udziału stałych J2 i J1 w całkowitej energii sprzężenia w wielowarstwach Nb/Fe są również istotne w przypadku omawianych wcześniej WW V/Fe.

Ostatni rozdział omawianej pracy doktorskiej to Wnioski. Posumowano to wszystkie uzyskane wyniki eksperymentalne i teoretyczne.

Za najważniejszy wynik tej pracy uważam pokazanie występowania niekolinearnego sprzężenia wymiennego dla zakresu grubości warstw wanadu $d_V < 2$ nm oraz warstw niobu $d_{Nb} < 1,5$ nm) w warstwach wielokrotnych V/Fe (Nb/Fe). Na uznanie zasługują też badania XPS interfejsów Fe-V i Fe-Nb, które pozwoliły na oszacowanie grubości warstwy mieszanej, powstającej spontanicznie w obszarze interfejsów w czasie nanoszenia warstw wielokrotnych. Ciekawe są też wyniki wpływu wodorowania na wartość stałych sprzężenia biliniowego i bikwadratowego.

W pracy jest trochę błędów edytorskich – błędy literowe, gramatyczne czy niepotrzebne powtórzenia tych samych treści, ale nie obniżają one w istotny sposób wartości recenzowanej pracy doktorskiej, więc nie będę ich tu wymieniał.

Generalnie można stwierdzić, że praca doktorska mgr Raneckiej poprawnie wykonana, rzetelna i systematyczną pracą badawczą obejmującą obszerny materiał eksperymentalny przy zastosowaniu wielu różnorodnych i dobrze dobranych metod badawczych. Autorka brała też udział w wytworzeniu wszystkich badanych próbek cienkowarstwowych przy użyciu systemu rozpylania katodowego znajdującego się w IFM PAN w Poznaniu. Warto też podkreślić udział mgr Raneckiej w pracach teoretycznych, choć przy wiodącym udziale teoretyka dr Michalskiej. Pozwoliło to na zapoznanie się autorki z obliczeniami ab-initio przy zastosowaniu przybliżenia GGA (Generalized Gradient Approximation) oraz w przybliżeniu LSDA (przybliżenie lokalnych gęstości spinowych).

Głównym w moim odczuciu zarzutem jest brak jasnego sformułowania motywacji badań, wyboru takich a nie innych układów cienkowarstwowych oraz brak porównania większości uzyskanych wyników z danymi literaturowymi, których akurat dla tych obu układów jest bardzo dużo. Jedynym jasno sformułowanym wnioskiem jest, że po raz pierwszy zaobserwowano występowanie niekolinearnego sprzężenia wymiennego w warstwach wielokrotnych V/Fe (Nb/Fe). Jednakże niniejsza recenzja dotyczy pracy doktorskiej a nie habilitacyjnej, więc ten zarzut nie jest decydujący.

Mgr Ranecka-Marczyńska w okresie lat 2014-2021 jest współautorką 23 prac, z czego znaczna większość z nich bo 15 prac została opublikowana w Acta Phys Polon. A o niskim współczynniku IF. Cztery prace opublikowano w J of Alloys and Compounds (IF= 4.6 w 2019 roku), dwie w Surf & Coat. Techn. (IF=2.6 w 2016 roku), jedną w J Magn. Magn. Mat. (IF= 2,9) i jedną w Materials (IF= 3.6).

Jest ona też współautorką znacznej ilości (51) komunikatów konferencyjnych, z czego dwa postery zostały nagrodzone jako wyróżniające się przez organizatorów konferencji.

W spisie publikacji autorka zaznaczyła 5 prac, których wyniki składają ja się na zawartość jej rozprawy doktorskiej, ale niestety wszystkie zostały opublikowane w Acta Phys Polon. A.

W posumowaniu recenzji stwierdzam jednoznacznie, że rozprawa doktorska mgr Agnieszki Raneckiej spełnia wymagania stawiane tego typu pracom w odpowiednich przepisach prawa tzn. art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym (Dz.U. nr 65/03, poz. 695 z późn. zm.) oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 stycznia 2018 roku w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018, poz.261) i wnoszę o dopuszczenie mgr Raneckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'L. Baczewski', with a stylized flourish at the end.

Prof. dr hab. Lech Tomasz Baczewski