

Poznań, 9 kwietnia 2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Kowacza

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mateusza Kowacza p.t. *Modyfikacja międzywierzchni cienkich warstw Co i jej wpływ na anizotropię magnetyczną oraz oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya i exchange-bias* została przygotowana w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN pod kierownictwem dra hab. Piotra Kuświka. Kandydat ubiega się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne, a przygotowana przez niego dysertacja dotyczy wytwarzania i charakteryzacji cienkich warstw ferromagnetycznych. Praca doktorska skupia się na problemie modyfikacji własności magnetycznych pojedynczej warstwy Co przez zmianę morfologii i stopnia wymieszania atomów na międzywierzchni tworzonej z innymi nieferromagnetycznymi materiałami: antyferromagnetycznymi tlenkami i ciężkimi metalami.

Temat rozprawy, sformułowanie problemu naukowego

Choć ultracienkie warstwy magnetyczne są do kilku dziesięcioleci tematem intensywnych badań naukowych to temat ten ciągle ma duży potencjał eksploracyjny. Szczególnie ciekawe są badania, które podejmują temat modyfikacji własności magnetycznych wprowadzanych w procesie wytwarzania materiałów, wynikających z kontrolowanej zmiany morfologii i składu międzywierzchni. W przypadku cienkich warstw magnetycznych, gdzie ilość atomów znajdujących się bliskim sąsiedztwie międzywierzchni jest względnie duża, prowadzi to do wytworzenia nowych materiałów o własnościach trudnoosiągalnych w konwencjonalnych materiałach. Ultracienkie warstwy magnetyczne znajdują zastosowanie do zapisu informacji (pamięci magnetyczne) i przetwarzania informacji (spintronika i magnonika), gdzie anizotropia magnetyczna i oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya (DM) są kluczowe do wytworzenia stabilnych konfiguracji magnetycznych o nietrywialnej formie i obserwowania dynamiki magnetyzacji charakteryzującej się interesującymi właściwościami. Wytwarzanie układów cienkowarstwowych o określonych własnościach magnetycznych jest zadaniem bardzo trudnym. Z jednej strony konieczne jest poznanie relacji pomiędzy mikroskopowym stanem międzywierzchni i obserwowanymi własnościami magnetycznymi, z drugiej strony wymaga to znajomości mechanizmów preparatyki nanostruktur. Oba aspekty mają nie tylko charakter techniczny. Efektywne projektowanie nowych cienkowarstwowych materiałów magnetycznych o żądanych właściwościach są w istocie badaniami podstawowymi znajdujących się w głównym nurcie fizyki doświadczalnej.

Mając to na uwadze można stwierdzić, że temat rozprawy został wybrany trafnie, oddaje przedmiot oraz cel pojętych badań i zapowiada oryginalne studia doświadczalne w dyscyplinie nauk fizycznych.

Forma i struktura rozprawy

Rozprawa ma klasyczną formę monografii. Dysertacja liczy 167 stron i zawiera sześć głównych rozdziałów. Cztery pierwsze rozdziały stanowią wprowadzenie. Opisują różne wkłady do energii warstwy magnetycznej ze szczególnym uwzględnieniem roli anizotropii magnetycznej i oddziaływania DM dla formowania się konfiguracji magnetycznej. Ta część rozprawy przedstawia również techniki wytwarzania i charakteryzacji warstw magnetycznych, z naciskiem kładzionym na metody stosowane przez Kandydata. Dwa kolejne rozdziały są zasadniczą częścią rozprawy i opisują wyniki badań Doktoranta dotyczące własności magnetycznych warstwy Co tworzącej międzywierzchnie z antyferromagnetycznym tlenkiem (NiO) lub/i ciężkim metalem (Au, Pt, Ir). W pierwszym z tych rozdziałów Doktorant analizuje wpływ wygrzewania i chłodzenia w polu magnetycznym się na średnicę ziaren NiO i związane z tym: anizotropię powierzchniową oraz efekt exchange-bias. Kolejny rozdział przedstawia wpływ bombardowania jonami Ga i mieszania materiałów na międzywierzchniach utworzonych pomiędzy warstwą Co i warstwami Ir i Pt na anizotropię prostopadłą i oddziaływanie DM. Rozprawa zawiera krótki wstęp przedstawiający motywacje do prowadzonych oraz posumowanie, które dość zwięźle opisuje główne wyniki badań. Ponadto w końcowej części każdego z rozdziałów przedstawiającego wyniki badań Doktoranta zamieszczono wnioski dotyczące tego etapu badań, co kompensuje zwięźłość podsumowała całość rozprawy. Dodatkowo dysertacja zawiera: bibliografię liczącą 186 pozycji, wykaz rysunków, wykaz tabel oraz spis akronimów.

Zadaniem recenzenta następujące zmiany polepszyłyby czytelność rozprawy:

- Rozdziały 5 i 6 mogłyby być włączone jako podrozdziały do osobnego rozdziału zbierającego całość wyników.
- Rozdział 2 powinien być włączony jako ostatni podrozdział Rozdziału 3: Preparatyka. W Rozdziale 3 można by również umieścić krótki podrozdział opisujący wygrzewanie próbek w polu magnetycznym.
- W Rozdziale 4 Autor opisuje dwie techniki: mikroskopię MOKE i mikroskopię sił atomowych. Jednakże w badaniach wykorzystywano także spektrometrię XAS, XPS i BLS. Te metody powinny być również bardzo krótko omówione w Rozdziale 4. Zdaniem recenzenta można by zmienić nazwę Rozdziału 4 na 'Metody pomiarowe i numeryczne' i włączyć do tego rozdziału również opis symulacji Monte-Carlo bombardowania jonowego, umieszczonego w dysertacji jako podrozdział w Rozdziale 2.
- Nie jest jasna rola Rozdziału 1.3. Kandydat nie analizuje powstawania i propagacji ścian domenowych. Ten rozdział powinien być usunięty.

Pomimo tych uwag i sugestii struktura rozprawy wystarczająco czytelna, co pozwala na dość łatwe poruszanie się w tekście.

Samodzielność prowadzenia pracy naukowej

Badania prowadzone przez Kandydata były realizowane w zespole naukowym z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN przy współpracy dr Markiem Schmidtem (osadzanie warstw metalicznych) oraz przy współpracy zewnętrznej z zespołem prof. Andrzeja Maziewskiego z Uniwersytetu w Białymstoku (pomiar BLS) oraz dr Ewą Madej z Instytutu Katalizy i Fizykochemii powierzchni PAN (pomiar XPS). Ze względu na to, że Doktorant wskazuje jakie wyniki zawarte w rozprawie były otrzymane przez inne osoby, można przyjąć, że znakomita większość badań została wykonana przez niego samodzielnie. Prace te obejmują: znaczącą część preparatyki próbek, badania topografii powierzchni NiO metodą AFM, magnetometrię MOKE wszystkich próbek, bombardowanie i implantację jonów Ga w próbkach Pt/Co/Ir, oraz symulacje Monte Carlo tych procesów. Spektrum badań wykonanych przez Kandydata jest bardzo duże i obejmuje kluczowe działania związane z realizacją programu badawczego przedstawionego w rozprawie. Zadaniem recenzenta udział innych osób w realizacji doktoratu jest uzupełniający. Wynika on praktyki prowadzenia badań doświadczalnych, gdzie umiejętność podejmowania współpracy jest przejawem dojrzałości naukowej.

Jednakże, przy opisywaniu technik eksperymentalnych i numerycznych warto by jasno i w jednolity sposób wskazać jaki jest udział Autora dysertacji w poszczególnych badaniach. Lepiej byłoby gdyby te informacje znalazły się na początku każdego podrozdziału opisującego kolejne metody lub były zebrane i przedstawione razem w osobnej części rozprawy lub w dodatku.

Recenzent uważa, że Doktorant zaprezentował w rozprawie rozbudowany i dobrze zaplanowany program badawczy. Uważa lektura dysertacji pozwala sądzić, że większość kluczowych zadań przeprowadził samodzielnie. Świadczy to o umiędzy samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Kandydata.

Wiedza teoretyczna Kandydata w dyscyplinie nauki fizyczne

W czterech pierwszych rozdziałach rozprawy Kandydat demonstruje swoją wiedzę teoretyczną w tematyce prowadzonych przez niego badań. Informacje o własności magnetycznych układów warstwowych (Rozdział 1), technikach preparatyki próbek (Rozdziały 2 i 3) oraz metodach ich charakteryzacji (Rozdział 4) są przedstawione zadawalająco, choć ich opis trudno uważać za podręcznikowy. Zdaniem recenzenta taka forma prezentacji nie jest w pełni zadawalająca ani dla czytelnika nie zaznajomionego z tematem, ani dla eksperta. Zapewne wynika to kompromisu pomiędzy szczegółowością, a ścisłością w tak szerokim wachlarzu opisywanych zagadnień. Poza wcześniejszymi komentarzami odnoszącymi się do struktury tej części pracy, Recenzent chciałby zgłosić następujące uwagi. Odnoszą się one w większości do Rozdziału 1:

- Wzory powinny być zapisywane konsekwentnie w jednym układzie jednostek SI lub CGS.
- W notacji i opisie wyrażeń nie rozróżnia się energii i gęstości energii.

- W formułach na składniki energii stosuje się arbitralne opis atomistyczny lub mikromagnetyczny. Ze względu na przedmiot badań (polikrystaliczne lub amorficzne materiały) lepiej skoncentrować się na opisie mikromagnetycznym – np. formuły na energię wymiany lub energię oddziaływania DM powinny być uzupełnione o ich mikromagnetyczne sformułowania.
- W Rozdziale 2.1 warto by zamieścić rysunek przedstawiający powierzchnię stałej energii anizotropii w zależności od orientacji magnetyzacji względem normalnej do powierzchni, dla dodatniej i ujemnej wartości stałej K_1 . To pozwoliłoby poprawnie wprowadzić pojęcie anizotropii typu łatwa oś i łatwa płaszczyzna (patrz przedostatni akapit tego rozdziału).
- W Rozdziale 1.2.2, gdzie wprowadza się pojęcie pola demagnetyzacji, należałoby wyjaśnić, że stały tensor demagnetyzacji może być stosowany jedynie w przypadku jednorodnie namagnesowanej warstwy (będącej szczególnym przypadkiem jednorodnie namagnesowanej elipsoidy). W pierwszym akapicie tego rozdziału Autor myli pojęcie magnetycznego ładunku powierzchniowego i objętościowego.
- Opis modelu Stonera-Wolfarta (1.2.5) powinien być uzupełniony komentarzem wyjaśniającym, że przedstawia on jednodomenowe przełączanie oraz jakościowym opisem tzw. paradoksu Browna. Warunek osiągnięcia konfiguracji równowagowej warto by wyrazić lokalnie jako zerowanie się momentu siły działającego na magnetyzację w polu efektywnym zdefiniowanym jako pochodna funkcjonalna energii swobodnej względem magnetyzacji.
- Nie zdefiniowano pojęcia temperatury blokowania. Powinno być ono wprowadzone razem z prawem Arrheniusa przy opisie modelu Stonera-Wolfarta lub w Rozdziale 1.4.1, gdzie opisuje się oddziaływanie exchange-bias pomiędzy polikrystalicznym antyferromagnetykiem a ferromagnetykiem.

Rozdział 1.4.1, opisujący oddziaływanie exchange-bias pomiędzy ferromagnetykiem a warstwą polikrystalicznego antyferromagnetyka, i Rozdział 2, przedstawiający proces bombardowania jonowego układów warstwowych, zawierają treści wysoko specjalistyczne i dotyczą fizycznych mechanizmów modyfikacji stanu międzywierzchni cienkiej warstwy ferromagnetycznej. Te rozdziały, odnoszące się bezpośrednio do tematu rozprawy, są przygotowane dobrze, z głębokim zrozumieniem przedstawianych tam problemów i znajomością specjalistycznej literatury tym temacie. Dość dobre wrażenie sprawią Rozdziały 3 i 4, gdzie Kandydat opisuje metody preparatyki i charakteryzacji próbek.

Zdaniem Recenzenta Doktorant wykazuje się dużą wiedzą teoretyczną w dyscyplinie nauki fizycznie. Posiada ekspercką wiedzę dotyczącą procesów zachodzących na międzywierzchniach warstw magnetycznych oraz bardzo dobrą znajomość metod preparatyki i charakteryzacji warstw magnetycznych.

Wynik badań i główne tezy pracy, oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

W pracy przedstawiono wyniki badań dwóch typów układów warstwowych. Dla pierwszego typu układów cienka warstwa Co, w postaci kłosa o grubości 0-2,2 nm, została osadzona na warstwie NiO i pokryta warstwą ciężkiego metalu (Au lub Pt) bądź, pokryta symetrycznie, warstwą NiO. Końcowym etapem preparatyki próbek było wygrzewanie w polu magnetycznym co prowadziło do wzmocnienia

powierzchniowej anizotropii prostopadłej i efektu exchange-bias na międzywierzchni z NiO. Drugi typ układów bazuje na klinowej warstwie Co o grubości 0-3,6 nm z międzywierzchniami utworzonymi z warstwą Ir (na dole) i Pt (na górze). Następnie próbki Pt/Co/Ir były bombardowane jonami galu celu zmniejszenia anizotropii powierzchniowej i modyfikacji oddziaływania DM na obu międzywierzchniach.

W pierwszej części przeprowadzonych badań, Kandydat zademonstrował, że międzywierzchnia pomiędzy warstwą ferromagnetyczną Co, a antyferromagnetyczną warstwą NiO jest źródłem oddziaływań wymiennych, które prowadzą do efektu exchange-bias i indukują oddziaływanie DM w warstwie Co. Ponadto obecność międzywierzchni Co/NiO zwiększa efektywną anizotropię prostopadłą w warstwie ferromagnetyka. Recenzent uważa, że jednym z najbardziej ciekawych wyników w tym obszarze badań jest wykazanie związku pomiędzy termiczną obróbką próbek w polu magnetycznym, a zmianami wartości pola exchange-bias. Doktorant przedstawia przekonujące wyjaśnienie mechanizmu zwiększenia efektu exchange-bias. Jest on związany ze powiększeniem rozmiaru ziaren NiO i wynikającym z tego wydrukowaniem antyferromagnetyzmu w większej ich frakcji oraz podniesieniem wysokości bariery energetycznej na przełączenie konfiguracji magnetycznej. Ponadto Kandydat pokazuje, że warstwy tlenku niklu wytwarzane metodą PLD w atmosferze tlenu wykazują stechiometrię antyferromagnetycznej fazy NiO, czyli nie przejawiają obecności niemagnetycznej fazy Ni_2O_3 . Stechiometryczność fazy NiO jest zachowana na międzywierzchni również po wygrzewaniu w polu magnetycznym. To powoduje, że oddziaływanie DM indukowane na powierzchni nie jest zredukowane na żadnym etapie preparatyki próbek (tj. zarówno na etapie osadzania PLD jak i obróbki termicznej).

W drugiej części wykonanych badań Doktorant pokazał, że bombardowanie jonami Ga warstwowej struktury Ir/Co/Pt może modyfikować anizotropię powierzchniową na międzywierzchniach Ir/Co i Co/Pt. Dzięki przeprowadzonym przez Kandydata symulacjom Monte Carlo, pokazano że różnica stopnia wymieszania pierwiastków na międzywierzchniach Ir/Co oraz Co/Pt rośnie wraz z obniżeniem energii jonów. Badania doświadczalne, wspomagane symulacjami Monte Carlo, ujawniły, że PMA układu warstwowego Ir/Co/Pt silniej zależy od dolnej międzywierzchni (Ir/Co) niż od górnej (Co/Pt). Recenzent uważa, że uzupełnienie badań eksperymentalnych (dotyczących pomiaru efektywnej anizotropii w warstwach ferromagnetycznych z asymetryczną anizotropią powierzchniową na obu międzywierzchniach) symulacjami numerycznymi, obrazującymi mikroskopowe mechanizmy mieszania atomów na międzywierzchniach, mogą pozwolić rozróżnić wkład każdej międzywierzchni do efektywnej anizotropii układu. Ponadto proces bombardowania jonami Ga asymetrycznych struktur takich jak: Ir/Co/Pt umożliwia, w pewnym zakresie, kontrolowane kształtowanie anizotropii magnetycznej w takich układach i modyfikację własności statycznych (przełączanie magnetyzacji) oraz dynamicznych (kształtowanie dyspersji fal spinowych).

Wyniki badań oraz ich interpretacja przedstawiona w rozprawie jest zdaniem Recenzenta interesująca i oryginalna. Doktorant nie tylko demonstrowa jak modyfikować własności magnetyczne cienkich magnetycznych poprzez zmianę stanu międzywierzchnich na drodze obróbki termicznej lub bombardowania jonami, lecz wyjaśnia mechanizmy fizyczne tych procesów.

Komentarze Recenzenta i pytania kierowane do Kandydata

1. Głównym obiektem badań jest ultracienka warstwa Co osadzona na NiO lub Ir metodą rozpylania magnetronowego. Niestety w dysertacji nie ma żadnej informacji o morfologii tej warstwy (np. przypadku nanoszenia cienkich warstwy Co ($\sim 2\text{nm}$) tą techniką na podłożu Si/SiO₂ otrzymujemy strukturę polikrystaliczną o rozmiarach ziaren wynoszących około 5 nm - DOI:10.1149/2.0051902jss). Na podstawie wcześniejszych badań w IFM PAN lub informacji literaturowych Kandydat powinien odpowiedzieć na następujące pytania:
 - Jaką morfologię ma warstwa Co i czy zmienia się ona z jej grubością? Jakimi technikami eksperymentalnymi można zbadać morfologię warstwy Co?
 - Czy w warstwie Co nie pojawia się jednoosiowa anizotropia zorientowana w płaszczyźnie wynikająca z rozkładu krystalitów lub z regularnych pofalowań powierzchni (DOI: 10.1088/1367-2630/11/12/125002)?
 - Jaki jest wpływ wygrzewania w polu magnetycznym na morfologię warstwy Co i czy zmiany anizotropii i efektu exchange-bias próbkach z NiO wynikają wyłącznie ze zmian rozmiarów krystalitów w warstwie NiO, czy też mają na to wpływ ewentualne zmiany w warstwie Co?
2. Aby wyznaczyć efektywną stałą anizotropii próbki, Doktorant stosuje przybliżony wzór 1.20, wyznaczony w oparciu o model Stonera–Wohlfartha zakładający jednodomenowe przełączanie magnetyzacji. Czy Kandydat mógłby wyjaśnić jakimi niepewnościami obarczone jest to szacowanie, odpowiadając na następujące szczegółowe pytania:
 - W modelu Stonera–Wohlfartha dla pola zewnętrznego przyłożonego wzdłuż łatwej osi, pole koercji jest równe polu anizotropii $H_C = H_K$. W przypadku warstwy magnetycznej z prostopadłą anizotropią, przełączanie magnetyzacji nie jest jednodomenowe lecz odbywa się poprzez wydrukowanie struktury domenowej (DOI:10.1103/PhysRevLett.65.3344, DOI:10.1088/0022-3727/45/40/405003) co zwykle obniża pole koercji: $H_C < H_K$. Jak Doktorant wyznacza z danych doświadczalnych pole efektywnej anizotropii H_K ? To pole powinno pojawić się we wzorze 1.20.
 - Aby wyznaczyć anizotropię efektywną należy znać magnetyzację nasycenia. Na stronie 97 Kandydat podaje wartość dla warstwy $M_s = 1,42 \text{ MA/m}$ bez informacji jak została zmierzona lub/i z jakiego źródła literaturowego zaczerpnięta. Czy Kandydat mógłby to doprecyzować? W przypadku badań układu Pt/Co/Ir bombardowanego jonami galu atomy Co są „rozrzedzone” atomami It i Pt (Rys.6.6). W jaki sposób Doktorant oszacowuje wartość M_s dla tego układu?
3. Na Rysunku 5.6 przedstawiono histogramy średnicy ziaren NiO wraz z dopasowanym rozkładem prawdopodobieństwa. Czy Kandydat może wskazać z jaki typem rozkładu możemy mieć tu do czynienia? Czy można powiązać ten rozkład z parametrami mikroskopowymi takimi jak wysokość bariery przełączania ziaren i mierzalnym takimi jak wartość pola exchange-bias.
4. Dla warstwy Co osadzonej na NiO Kandydat przedstawia pomiary stałej oddziaływania DM wyznaczone techniką BLS. Natomiast w przypadku struktur Pt/Co/Ir nie wykonano takich badań choć Doktorant w przedstawionych wnioskach sugeruje, że w wyniku różnego stopnia

mieszania atomów na górnej i dolnej powierzchni (przy bombardowaniu jonami Ga) można w różnej mierze zmieniać interfejsowe oddziaływanie DM na obu powierzchniach i w związku z tym modyfikować efektywne oddziaływanie DM dla całego układu. Czy podjęto próbę wykonania takich pomiarów?

Podsumowanie

Zdaniem Recenzenta rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mateusza Kowacza p.t. *Modyfikacja powierzchni cienkich warstw Co i jej wpływ na anizotropię magnetyczną oraz oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya i exchange-bias* spełnia ustawowe wymagania opisane w Art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z dnia 20 lipca 2018 r) stawiane rozprawom doktorskim. Dysertacja jest monografią napisaną w języku polskim, która zawiera streszczenie przygotowane w języku angielskim (ust. 3 i 4). Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydata w dyscyplinie nauki fizycznej i jego umiejętności w zakresie samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (ust. 1). Jej przedmiotem jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (ust. 2).

/podpisał: dr hab. Jarosław W. Kłos, prof. UAM/