



Dr hab. Marta Wolny - Marszałek, prof. IFJ PAN
Zakład Materiałów Magnetycznych i Nanostuktur
Tel. : +48 12 6628323
Fax : +48 12 6628089
e-mail: Marta.Marszalek@ifj.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Barbary Matlak

„ Polaryzacja wymienna w epitaksjalnych układach Fe/CoO oraz Co/CoO”

Rozprawa doktorska mgr. inż. Barbary Matlak zatytułowana „Polaryzacja wymienna w epitaksjalnych układach Fe/CoO oraz Co/CoO” dotyczy bardzo interesującego zjawiska jakim jest polaryzacja wymienna obecna w układach posiadających interfejs pomiędzy materiałem ferromagnetycznym a antyferromagnetycznym. Tu pragnę zrobić dygresję dotyczącą terminologii. Zjawisko *exchange bias* będące przedmiotem niniejszej rozprawy posiada w języku polskim szereg nazw, sprawiających problem badaczom zajmującym się nim ze względu na brak dobrego określenia odzwierciedlającego jego naturę. Stosowane są polskie określenia „jednoosiowa-jednozwrutowa anizotropia”, „anizotropia jednokierunkowa”, „anizotropia wymienna”, „kierunkowe sprzężenie” jednakże zwroty te są dość niezgrabne, a na dodatek nie określają efektu w sposób jednoznaczny, co powoduje, że większość polskich badaczy na wszelki wypadek przywołuje również nazwę angielską. Z terminem polaryzacja wymienna spotkałam się pierwszy raz i muszę przyznać, że doktorantka wraz ze swoim promotorem dokonali bardzo słusznego wyboru.

Efekt polaryzacji wymiennej w układach ferromagnetyk-antyferromagnetyk jest badany już od ponad 50 lat. Po raz pierwszy anizotropia ta została wykryta w 1956 roku w cząstkach Co pokrytych warstwą tlenku kobaltu. Jednakże zjawisko to było obserwowane również dla innych konfiguracji magnetycznych interfejsów, przykładowo wspominając interfejs pomiędzy ferri- a ferromagnetykiem. W modelu fenomenologicznym za pojawianie się tego zjawiska odpowiada sprzężenie magnetyczne na granicy dwóch materiałów o różnych własnościach magnetycznych powodujące anizotropię jednokierunkową w warstwie ferromagnetycznej. Manifestuje się to pojawieniem się asymetrii pętli histerezy względem zerowego pola magnetycznego charakteryzowanej przez pole polaryzacji wymiennej. Przesunięcie pętli histerezy zazwyczaj ma miejsce w kierunku przeciwnym do kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Towarzyszy temu wzrost pola koercji oraz szereg efektów w rodzaju efektu treningu (zmniejszania się pola polaryzacji wymiennej podczas kolejnych cykli przemagnesowania układu) lub przesunięcia pętli histerezy wzdłuż osi namagnesowania.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

To zagadnienie stało się celem badań prowadzonych przez mgr. inż. Barbarę Matlak, która wybrała cienkie warstwy epitaksjalne zawierające antyferromagnetyczny tlenek kobaltu oraz Fe lub Co jako metal ferromagnetyczny. Tu pragnę dodać, że badanie układów epitaksjalnych ma ogromne znaczenie poznawcze, gdyż ich struktura, zbliżona do doskonałej, pozwala na znalezienie odpowiedzi na pytania fundamentalne dla zjawiska, bez konieczności rozpatrywania wpływu zjawisk losowych jakim jest na przykład szorstkość interfejsów. Porównanie tych dwóch układów jest znakomitym pomysłem gdyż układ Co/CoO jest pierwszym układem, w którym znaleziono efekt polaryzacji wymiennej i powstało na ten temat setki prac dla różnego rodzaju struktur warstwowych natomiast epitaksjalny układ Fe/CoO jest stosunkowo mało zbadany, a główne doniesienia na temat występujących w nim zjawisk pochodzą z grupy, w której pracowała doktorantka.

Praca ma 99 stron i podzielona jest na pięć rozdziałów. Pierwszy rozdział stanowi opis własności magnetycznych cienkich warstw, wraz z krótkim opisem zjawiska polaryzacji wymiennej oraz niezmiennie szczegółowym opisem modeli teoretycznych i ich ewolucji na przestrzeni ponad 40 lat. Tę część uważam za nieudaną, gdyż można by pominąć informacje elementarne, a w opisie modeli ograniczyć się do modeli fundamentalnych, niezbędnych do interpretacji wyników Autorki. Rozdział drugi to przegląd literatury dotyczącej badanych układów, zarówno w aspekcie ich struktury, która w przypadku układów epitaksjalnych silnie zależy od doboru podłoża, jego orientacji krystalograficznej, rodzaju warstwy buforowej oraz parametrów procesu wzrostu, jak i własności magnetycznych badanych układów. W rozdziale tym Autorka opisuje doniesienia literaturowe dla epitaksjalnych układów CoO/Co oraz CoO/Fe. Zabrakło mi w tym rozdziale komentarza jaki jest wpływ orientacji krystalograficznej i kolejności nanoszonych warstw na opisywane efekty. Rozumiem, że jakość warstwy epitaksjalnej, a co za tym idzie interfejsu silnie zależy od rodzaju wzrostu, a ten z kolei zależy od właściwego przygotowania podłoża oraz dopasowania jego struktury krystalograficznej do struktury krystalograficznej depozytu.

Rozdział trzeci to opis metodyki prowadzonych badań. Po informacje szczegółowe dotyczące układu do epitaksji z wiązek molekularnych oraz dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych jak również spektroskopii elektronów Auger doktorantka odsyła czytelnika do pracy doktorskiej p. Wilgockiej-Ślęzak oraz własnej pracy dyplomowej. Nie oczekuję opisu podstaw fizycznych tych technik, jednakże chciałabym się dowiedzieć jakie instrumenty były używane do opisanych badań. Dokładnie opisany został natomiast sprytny sposób wyznaczania stałych sieci w płaszczyźnie warstwy na podstawie analizy obrazów dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych. Dużą część tego rozdziału stanowi opis magnetoptycznego efektu Kerra dla różnych geometrii pomiarowych oraz drobiazgową dyskusja przyczynków do mierzonego sygnału Kerra. Szczególnie ważny jest w tym rozdziale opis efektów magnetoptycznych drugiego rzędu mogących skutkować asymetrią odpowiedzi magnetoptycznej. Sporo uwagi doktorantka poświęciła również opisowi programu sterującego pomiarami MOKE, co wydaje mi się zbędne, tym bardziej, że



informacja o autorce/rze została dokładnie zaszyfrowana. Rozdział ten kończy opis sposobu analizy obrazów mikroskopii magnetoptycznego efektu Kerra. W mikroskopie tym można przykładać zewnętrzne pole magnetyczne o dowolnej wielkości i kierunku, rejestrując obrazy domen magnetycznych z jednoczesnym zapisem lokalnych pętli histerezy magnetycznej. Muszę przyznać, że prostota tego pomysłu jest piękna, choć mogę sobie wyobrazić jakiej benedyktyńskiej pracy wymagała analiza wyników.

Kolejne dwa rozdziały przedstawiają uzyskane przez doktorantkę wyniki. Rozdział 4 dotyczy wpływu anizotropii magnetycznej w układzie CoO/Fe/W(110) na efekt polaryzacji wymiennej *exchange bias*. Wybór podłoża był w tym przypadku bezdyskusyjny, gdyż wiadomo od wielu lat, że atomowo gładkie warstwy Fe(110) świetnie rosną na wolframie. Doktorantka zdecydowała się na nanoszenie warstwy Fe w postaci klina o grubości Fe od 8 do 30 nm uniezależniając się tym samym od warunków prowadzonych pomiarów takich jak temperatura czy też orientacja próbki. Wadą takiego rozwiązania jest brak możliwości weryfikacji uzyskanych wyników magnetycznych innymi metodami magnetometrycznymi. Stała sieci w płaszczyźnie Fe(110) wyznaczona z pomiarów dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych nie zmieniała się w całym zakresie grubości klina, co świadczyło o prawie całkowitej relaksacji naprężeń w warstwie Fe. W tym opisie zabrakło mi informacji w jaki sposób koreluje się położenie wiązki elektronów na próbce z jej grubością. Powierzchnia Fe(110) została wstępnie pokryta ultracienką warstwą Co w celu uniknięcia utleniania Fe, a następnie poprzez reaktywne parowanie w atmosferze tlenu zakryta 9 nm warstwą CoO. Tak przygotowany układ został zmierzony *in situ* za pomocą mikroskopii MOKE w geometrii podłużnej, dzięki czemu w jednym eksperymencie rejestrowano pętle histerezy magnetycznej dla wielu obszarów próbki o różnych grubościach i tym samym proces przemagnesowania próbki. Stwierdzono, że kształt pętli histerezy oraz wielkość pola polaryzacji wymiennej nie zależy od tego czy chłodzenie układu odbywało się w obecności zewnętrznego pola magnetycznego lub jego braku, dlatego też wyniki uzyskano dla procedury chłodzenia próbki w stanie remanencji. Zależność pola polaryzacji wymiennej od temperatury ma dość typowy, zbliżony do liniowego przebieg osiągając wartość zerową w okolicy temperatury blokowania 270 K bliskiej temperaturze Neela dla litego CoO.

Jednakże najciekawszym wynikiem tego rozdziału jest ewolucja pętli histerezy magnetycznej zmierzonych w temperaturze 183 K w zależności od grubości warstwy Fe. Dla grubości Fe poniżej 10 nm pętle zmierzone w płaszczyźnie były prostokątne, wskazując na kierunek łatwego namagnesowania, i przesunięte wzdłuż osi pola magnetycznego. Powyżej grubości Fe 10 nm pętle stopniowo zmieniały swój kształt w charakterystyczny dla trudnej osi namagnesowania z czterema zmianami namagnesowania, co świadczyło o występowaniu zjawiska spontanicznej reorientacji spinowej. W dalszym ciągu widoczne było pole polaryzacji wymiennej, osiągające wartość zerową dla grubości Fe 15 nm podobnie jak namagnesowanie remanencji. Zależność pola polaryzacji wymiennej od grubości Fe jest dość dobrze odtworzona przez funkcję $1/t_{Fe}^2$ poza obszarem grubości Fe pomiędzy 10 a 15 nm, w



którym obserwujemy wzrost a następnie skokowy spadek tego pola w funkcji grubości. Wykonane w ramach modelu koherentnej rotacji namagnesowania symulacje pętli histerezy magnetycznej pozwoliły na interpretację tego zaskakującego wyniku. Ze zmianą grubości warstwy Fe zmienia się jej anizotropia magnetyczna, a oś łatwa zmienia się z kierunku $[1\bar{1}0]$ na kierunek $[001]$. Proces reorientacji spinowej w warstwie Fe powodował reorientację spinową na interfejsie Fe/CoO. Wykazana została możliwość manipulowania kierunkiem interfejsowych spinów antyferromagnetyka oraz kontrola wielkości pola polaryzacji wymiennej poprzez kontrolowane zmiany anizotropii magnetycznej warstwy ferromagnetycznej, co wydaje się być najważniejszym wynikiem pracy.

Ostatni rozdział dotyczy właściwości strukturalnych i magnetycznych układu Co/CoO/MgO(111). W tym miejscu chciałabym usłyszeć motywację dotyczącą wyboru kolejności nanoszonych warstw (inna sekwencja metal 3d – CoO) oraz doboru grubości warstw, znacznie mniejszej niż w poprzednio opisywanym przypadku. Podobnie jak w rozdziale 4 struktura krystalograficzna warstw badana była metodą dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych, a obserwowany sygnał był coraz słabszy wraz ze wzrostem kolejnych warstw, w przypadku warstwy Co zniknął w całym zakresie grubości kobaltu wskazując na nieepitaksjalny charakter warstwy Co. W tym przypadku własności magnetyczne układu mierzono również metodą magnetoptycznego efektu Kerra *ex situ* chłodząc próbkę w polu magnetycznym prostopadłym do jej powierzchni. Pętle histerezy zmierzone w temperaturze pokojowej dla różnych kątów pomiędzy kierunkiem pola magnetycznego równoległym do powierzchni próbki a kierunkiem krystalograficznym $[\bar{1}10]$ podłoża tlenkowego pokazywały ewolucję namagnesowania remanencji, pola koercji i namagnesowania nasycenia w zależności od kąta, świadcząca o zmianie kierunku namagnesowania z łatwego na trudny. Wykres znormalizowanego namagnesowania remanencji pokazuje jednoosiową anizotropię magnetyczną warstwy Co. Wynik ten uzyskano dla Co o nominalnej grubości 4 nm. Pętle histerezy zmierzone w funkcji grubości warstwy Co i temperatury pokazały, że dla małych grubości Co układ jest superparamagnetyczny, natomiast obniżanie temperatury skutkowało pojawieniem się składowej namagnesowania prostopadłej do powierzchni układu i stopniową reorientacją namagnesowania od kierunku w płaszczyźnie (260 K) do kierunku bliskiego prostopadłemu (80 K). Pole polaryzacji wymiennej o stosunkowo niedużej wartości zaobserwowano jedynie w polu chłodzącym przyłożonym prostopadle do płaszczyzny układu. Mam tutaj pewne wątpliwości co do rys. 5.7, gdzie przedstawiono znormalizowane namagnesowanie remanencji w funkcji pola chłodzącego dopasowane krzywą Gaussa. Czy ten wybór funkcji rozkładu jest właściwy? Wyniki uzyskane w tym rozdziale sugerują możliwy wpływ zjawiska polaryzacji wymiennej na prostopadłą anizotropię magnetyczną warstwy ferromagnetycznej. Brakuje mi, w dość długiej dyskusji próbującej wyjaśnić ewolucję parametrów magnetycznych takich jak remanencja, pole koercji, pole polaryzacji wymiennej z grubością i temperaturą, wyraźnego odniesienia do prac innych badaczy. Czyżby nie istniał materiał porównawczy w literaturze światowej a doktorantka jest pionierką w



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

swoich badaniach? Jeśli moje stwierdzenie jest prawdziwe to należało ten aspekt podkreślić mocniej.

Praca napisana jest starannie, choć doktorantka nie uniknęła drobnych błędów. Mam jej za złe brak konsekwencji w stosowaniu wprowadzonego określenia „polaryzacja wymienna”. Jednostki wielkości magnetycznych stosowane są dość arbitralnie, co utrudnia porównywanie wartości np. stałych anizotropii (str. 29, rys. 1.10 c - MJ/m^3 , str. 32 - erg/cm^3). Obecne są również pewne niezręczności językowe w rodzaju „kąt od kierunku namagnesowania do normalnej” (str.15), „powstawanie dyslokacji (...) jest opóźnione do grubości nominalnej ok. 1.8 M” (str.36), problem niepewności pomiarowej jest zaniedbany (np. niepewność pomiaru kątów), a grafika w niektórych wypadkach wymaga użycia lupy. Te drobne mankamenty nie umniejszają w niczym merytorycznej wartości pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Postawiona we wstępie teza o tym, że zjawisko polaryzacji wymiennej indukowane przez warstwę tlenku kobaltu ma wpływ na anizotropię magnetyczną sąsiadującej warstwy kobaltu, i odwrotnie - kontrolowana/intencjonalna zmiana anizotropii magnetycznej warstwy żelaza modyfikuje w przyległej warstwie tlenku kobaltu kierunek spinów na interfejsie, umożliwiając sterowanie wielkością efektu polaryzacji wymiennej w układzie AFM/FM, została głęboko i rzetelnie udokumentowana. Nie wiem, czy antysymetryzm tych badań był zamierzony, ale stanowi wspaniały przykład piękna tych badań

Omawiana rozprawa doktorska, napisana w języku polskim, jest opatrzona, zgodnie z ustawą, streszczeniem w języku angielskim.

Podsumowując, uważam, że doktorantka przedstawiła oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazała dobrą znajomość badanej dziedziny oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawiona rozprawa doktorska zatytułowana „Polaryzacja wymienna w epitaksjalnych układach Fe/CoO oraz Co/CoO,, spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Barbary Matlak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 06.02.2018


Dr hab. Marta Wolny-Marszałek