

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Błażeja Anastaziaka

pt. „Wpływ utleniania plazmowego na właściwości magnetyczne warstw Co/Ni ”

Tematyka pracy

Recenzowana praca doktorska dotyczy badań własności strukturalnych oraz magnetycznych dwuwarstw Co/Ni oraz modyfikacji ich anizotropii magnetycznej wywołanej utlenianiem plazmowym. W szczególności autor pokazał, że dla odpowiednio dobranych grubości Co i Ni we wspomnianych dwuwarstwach, utlenianie warstwy Ni prowadzi do stabilizacji magnetycznej anizotropii prostopadłej której towarzyszy oddziaływanie exchange bias, którego źródłem jest wytworzona z metalicznego Ni w procesie utleniania plazmowego warstwa antyferromagnetycznego NiO. Ponadto, autor udowodnił, że w badanych układach występuje oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya które prowadzi do pojawienia się prawoskrętnej chiralności ścian domenowych. Ważnym wynikiem przedstawionym w rozprawie jest zaproponowana przez autora metoda lokalnej modyfikacji anizotropii magnetycznej która dzięki wykorzystaniu rezystów polimerowych w połączeniu z litografią optyczną prowadzi do lateralnej strukturyzacji układów warstwowych i umożliwia stabilizację współistniejących obszarów o różnym kierunku spontanicznego namagnesowania.

Warstwowe układy magnetyczne wykazujące prostopadłą anizotropię magnetyczną stanowią od wielu lat obszar intensywnych badań zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych, ze względów poznawczych oraz przede wszystkim w związku z ich potencjalnym zastosowaniem w technologii magnetycznego zapisu informacji. W ostatnim okresie czasu szczególnie ważne stały się układy warstwowe z prostopadłą anizotropią magnetyczną oraz współistniejącym oddziaływaniem Dzyaloshinskiego-Moriya które odpowiedzialne jest za stabilizację chiralnych ścian domenowych, czy topologicznie chronionych osobliwości struktury spinowej nazywanych skyrmionami.

W związku z powyższym, w mojej opinii, tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Błażeja Anastaziaka jest aktualna i ważna z punktu widzenia nie tylko badań podstawowych lecz również z punktu widzenia zastosowań.

Treść pracy

Przedstawiona praca napisana jest w języku polskim o poprawnym stylu i liczy 131 stron podzielonych na sześć rozdziałów. Na uwagę zwraca estetyczna forma graficzna rozprawy.

W rozdziale pierwszym autor zamieścił zwięzły opis najważniejszych z punktu widzenia tematyki rozprawy właściwości magnetycznych cienkowarstwowych układów magnetycznych ze szczególnym uwzględnieniem zjawiska anizotropii magnetycznej, reorientacji spinowej wywołanej zmianą grubości warstwy, oddziaływania exchange bias oraz oddziaływania Dzyaloshinskiego-Moriya. Uważam, że treść merytoryczna tego rozdziału oparta o dobrze dobrane liczne odnośniki literaturowe, w tym selekcja przedstawionych zjawisk są jak najbardziej poprawne i wystarczające z punktu widzenia badań własnych opisanych w rozprawie. Rozdział drugi rozprawy stanowi przegląd najważniejszych efektów magnetooporowych pojawiający się w magnetycznych cienkich warstwach i układach wielowarstwowych. Podobnie jak w przypadku rozdziału pierwszego rozdział ten został napisany bardzo zwięźle i zarazem poprawnie merytorycznie. Kolejny rozdział pracy stanowi przegląd wybranych metod preparatyki cienkich warstw magnetycznych, w szczególności rozpylania magnetronowego, ablacji laserowej jak również metod plazmowego utleniania cienkich warstw metalicznych oraz fotolitografii jako metody lateralnej strukturyzacji właściwości magnetycznych cienkich warstw. Ponownie dobry dobór odniesień literaturowych przejrzysta i krótka forma powodują że nie mam żadnych uwag krytycznych do tego rozdziału. W rozdziale czwartym opisane zostały użyte w opisanych w pracy eksperymentach metody badawcze. Duża część tego rozdziału dotyczy zjawiska magnetooptycznego efektu Kerra (MOKE). Autor opisuje mechanizm fizyczny zjawiska MOKE oraz jego trzy charakterystyczne geometrie pomiarowe. Następnie przedstawione są układy eksperymentalne umożliwiające pomiary magnetometryczne wykorzystywane do pomiarów pętli histerezy magnetycznej (z wykorzystaniem modulacji płaszczyzny polaryzacji światła padającego na próbkę) oraz mikroskopii MOKE do pomiarów struktury domen magnetycznych. Jeśli chodzi o podstawy fizyczne skrócenia płaszczyzny polaryzacji światła odbitego od powierzchni warstwy magnetycznej autor bazuje na najprostszym opisie w którym płaszczyzna polaryzacji ulega skróceniu pod wpływem siły Lorentza działającej na drgające elektrony w warstwie ferromagnetyka. Opis taki ma charakter czysto poglądowy i

można go uznać za wystarczający, jednak brak choćby jednego odnośnika literaturowego do bardziej zaawansowanych teorii opartych np. o pozadiagonalne elementy tensora dielektrycznego pozostawia pewien niedosyt. Ponadto opis układu magnetometrycznego jeśli już pojawia się w pracy powinien być bardziej precyzyjny. Konkretnie, brak jest opisu mechanizmu fizycznego modulacji światła (modulacja fotoelastyczna lub np. Faradaya) oraz informacji o jej częstotliwości. W kolejnych podrozdziałach pracy opisane zostały krótko: metodyka pomiarów magnetooporu w oparciu o metodę czteropunktową, mikroskopia siła atomowych, podstawy fizyczne metody XPS oraz metoda profilometrii kontaktowej. Nie mam uwag krytycznych do tej części pracy.

W rozdziale piątym dokonano analitycznego przeglądu dostępnych danych literaturowych dotyczących właściwości magnetycznych układów wielowarstwowych Co/Ni. Uważam ten rozdział pracy za wartościowy, a dobór cytowanej literatury za bardzo trafny. Jedyną uwagę krytyczną dotyczącą tego rozdziału związana jest jego fragmentem dotyczącym doniesień literaturowych o niskiej wartości parametru tłumienia. Parametr ten oraz jego rola np. w procesie przemagnesowania może być dla nie-ekspertów słabo znana (zwłaszcza że równanie LLG nie pojawiło się w pracy) i w związku z tym wymaga dodatkowego komentarza.

Kolejny szósty rozdział pracy dokumentuje oryginalne wyniki badań przeprowadzonych przez autora rozprawy i współpracowników wraz z ich analizą i interpretacją. Należy podkreślić, że opisane wyniki badań opublikowane zostały w dwóch publikacjach w Scientific Reports i Physica Status Solidi, których pierwszym autorem jest mgr inż. Błażej Anastaziak. Na rysunku 6.2.1 a) i b) pokazano pętle histerezy magnetycznej uzyskane metodą PMOKE cienkich warstw Au/Co/Au o grubościach 1nm i 1,4nm wskazujące na prostopadłą anizotropię magnetyczną dla grubości 1nm i anizotropię typu „łatwa płaszczyzna” dla grubości 1,4nm. Dodatkowo zastąpienie górnej warstwy złota warstwą NiO powoduje pojawienie się prostopadłej anizotropii magnetycznej dla grubości warstwy Co wynoszącej 1,4nm oraz wyraźnie widoczne przesunięcie pętli histerezy świadczące o pojawieniu się zjawiska exchange bias (rys. 6.2c). Nasuwa się pytanie czy pojawienie się prostopadłej anizotropii magnetycznej dla kobaltu pokrytego warstwą NiO związane jest z interfejsowym przyczynkiem do anizotropii magnetycznej czy też wynika z utlenienia części warstwy Co podczas nanoszenia warstwy NiO co prowadzi do zmniejszenia grubości warstwy metalicznego Co? Dalsza część rozdziału dotyczy wpływu procesu naturalnego utleniania na anizotropię magnetyczną układu Au/Co/Ni. W pierwszej kolejności pokazane zostały na rysunku 6.3 wyniki pomiarów PMOKE układów

Au/Co1nm/Ni1.5nm/Au, analogicznego układu nie pokrytego złotem, oraz podobnych dwuwarstw z klinowymi warstwami Ni pokrytych i nie pokrytych warstwą Au. Można domniemać, że układy niepokryte złotem ulegały naturalnemu utlenieniu co należało uwypuklić w pracy. Najważniejszymi wnioskami które autor wysnuwa w oparciu o wspomniane pomiary są: i) obecność górnej warstwy Au osłabia prostopadła anizotropię magnetyczną dwuwarstwy Co/Ni oraz ii) pojawienie się cienkiej warstwy tlenku NiO terminującej dwuwarstwę Co/Ni działa odwrotnie wzmacniając efekt prostopadłej anizotropii magnetycznej. Zgadzam się z analizą mechanizmu wzmocnienia zjawiska PMA wywołanego naturalnym utlenianiem która prowadzi do wniosku, że główną przyczyną wzmocnienia prostopadłej anizotropii magnetycznej jest obecność interfejsu Ni/NiO. Dodatkowo autor pokazuje wyniki badań wpływu czasu procesu naturalnego utleniania na anizotropię magnetyczną dwuwarstw Co/Ni które wskazują na to, że efektywny proces utleniania warstwy NiO następuje bardzo szybko, a powstała w jego wyniku warstwa NiO stanowi barierę dla dalszego procesu utleniania. Kolejna część pracy dotyczy wpływu utleniania plazmowego na anizotropię magnetyczną układów Co/Ni. Generalnie stwierdzić można, że proces utleniania plazmowego jest znacznie bardziej efektywny w porównaniu z naturalnym utlenianiem co skutkuje znaczącym obniżeniem grubości warstwy metalicznego Ni i tym samym silniejszym wzmocnieniem prostopadłej anizotropii magnetycznej. Utlenianie plazmowe dla dłuższych czasów utleniania oraz/lub mniejszych grubości dwuwarstw Co/Ni prowadzi do zaniku ferromagnetyzmu w badanych układach które stają się paramagnetyczne. Autor wnioskuje z kształtu krzywych namagnesowania o nieferromagnetycznych właściwościach silnie utlenionych układów Co/NiO. Jednak konkluzja o superparamagnetyźmie wydaje się być kontrowersyjna. W przypadku gdy proces utleniania nie obejmuje całej dwuwarstwy Co/Ni należało by raczej wnioskować o powstaniu warstwy ferromagnetycznej w kontakcie z tlenkiem która ze względu na małą grubość ma niską temperaturę Curie, a zatem jest w pokojowej temperaturze w stanie paramagnetycznym. Superparamagnetyzmu należało by oczekiwać w przypadku wytworzenia małych cząstek ferromagnetycznych w osnowie tlenkowej co nie znajduje potwierdzenia w eksperymencie. W dalszej części rozprawy pokazane zostały wyniki układu o strukturze zaworu spinowego z dodatkową warstwą Co oddzieloną od układu Co/Ni przekładką Au o grubości 2nm. Utlenianie plazmowe takiego układu w połączeniu z pomiarami PMOKE pozwoliło na bardziej dokładną analizę kinetyki procesu utleniania plazmowego układu Co/Ni również dlatego, że dolna warstwa Co była zabezpieczona przed procesem utleniania warstwą Au i jej wkład do sygnału w pomiarach magnetoptycznych można było przyjąć jako stały (pomijając

niewielki efekt jego obniżenia związany z absorpcją światła przez górne warstwy układu o zależnych od stopnia utlenienia właściwościach optycznych. W następnym kroku autor dyskutuje wyniki pomiarów magnetooporowych układu $\text{Co}_{0,6}\text{nm}/\text{Au}/\text{Co}_{1\text{nm}}\text{Ni}_{2\text{nm}}$ przed i po procesie utleniania plazmowego. Układ w stanie nieutlenionym wykazuje niekolinearne uporządkowanie wektorów namagnesowania dolnej warstwy Co o anizotropii prostopadłej i górnej dwuwarstwy CoNi o namagnesowaniu w płaszczyźnie. W wyniku utlenienia kierunek namagnesowania górnej warstwy CoNi ulega zmianie na prostopadły do płaszczyzny i układ wielowarstwowy przyjmuje strukturę zaworu spinowego o prostopadłym namagnesowaniu obu warstw ferromagnetycznych. Uważam, że jest to bardzo wartościowy wynik rozprawy który oznacza że w wyniku utleniania zmianie ulega nie tylko kierunek magnetyzacji podwarstw ale również właściwości magnetotransportowe. Efekt ten mógłby zostać wykorzystany do lateralnej strukturyzacji układów w wyniku której w danym układzie mogłyby współistnieć obszary nie tylko o różnym kierunku spontanicznego namagnesowania (jak to pokazano w dalszej części badań), ale również wykazujące lokalnie różny opór elektryczny. Dodatkowo autor dyskutuje asymetrię oraz pochodzenie ujemnych wartości oporu w zmierzonej dla układu utlenionego zależności $\Delta R(H)$ z polem w płaszczyźnie w oparciu o model Stonera- Wohlfartha poprzez porównanie uzyskanych wyników z symulacjami krzywych magnetooporowych. Moim zdaniem wniosek o wpływie anizotropowego magnetooporu w połączeniu z delikatnym odchyleniem kierunku pola zewnętrznego od płaszczyzny próbki na kształt krzywych $\Delta R(H)$ z rysunku 6.11f jest bardzo dobrze udokumentowany i przekonujący. Pojawia się jednak pytanie czy źródłem omawianej asymetrii krzywej $\Delta R(H)$ z polem w płaszczyźnie mogłoby być oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya?

Kolejnym zagadnieniem diskutowanym w pracy jest efekt exchange bias w badanych układach pokrytych warstwą NiO oraz jego wpływ na anizotropię prostopadłą dwuwarstwowego układu Co/Ni pokrytego warstwą tlenku NiO. Efekt exchange bias obserwowany w układach utlenionych plazmowo występuje tylko w niskich temperaturach, po procedurze chłodzenia w zewnętrznym polu i jest bardzo słaby. Ponadto dla układów pokrytych dodatkowo warstwą NiO naniesionych metodą PLD zaobserwowano wzmocnienie efektu exchange bias. Autor słusznie moim zdaniem tłumaczy brak zjawiska exchange bias dla układów utlenianych plazmowo obniżoną temperaturą Neela wynikającą z małej grubości warstwy tlenkowej. Kolejne wyniki przedstawione w pracy dotyczą magnetycznej struktury domenowej utlenionych plazmowo układów Co/Ni. Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu MOKE w geometrii polarnej pokazują, że dla układu $\text{Co } 1\text{nm}/\text{Ni } 2\text{nm}/\text{NiO}$ wraz

z obniżeniem temperatury następuje wyraźne zmniejszenie gęstości centrów nukleacji ścian domenowych oraz wzrost rozmiaru domen magnetycznych. Pomiarów mikroskopowe wykonane po procedurze chłodzenia w zewnętrznym polu magnetycznym wskazują na to, że gęstość domen magnetycznych w procesie przemagnesowania zależy od tego czy zwrot pola zewnętrznego jest zgodny lub przeciwny do zwrotu pola przyłożonego w trakcie procedury chłodzenia. Wskazuje to na wpływ zjawiska exchange bias na proces przemagnesowania. Wynik ten jest dość zaskakujący biorąc pod uwagę duże wartości pól koercji i bardzo małą wartość pola exchange bias. Jednocześnie autor pokazuje silny efekt treningu w badanych układach. Można zatem zadać pytanie czy wspomniana asymetria procesu przemagnesowania znika w kolejnym procesie przemagnesowania?

W rozdziale 6.2.3 pokazane zostały badania chiralności ścian domenowych w układzie Co/Ni/NiO prowadzone w oparciu o przeprowadzone mikroskopem MOKE pomiary procesu przemagnesowania z przyłożonym jednocześnie polem prostopadłym H_z oraz polem w płaszczyźnie H_x . Wyniki badań wskazują na prawoskrętną chiralność ścian domenowych dla układu Co1.4nm/Ni1nm która dodatkowo pozostawała niezmienna w funkcji temperatury. Uważam ten wynik za bardzo ważny ze względu na to, że warstwa ferromagnetyczna w badanych układach nie graniczy z warstwą metalu ciężkiego co oznacza, że interfejsowe oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya generowane jest przez warstwę NiO. W przypadku układu typu ferromagnetyk/metal ciężki kluczowym zjawiskiem odpowiedzialnym za interfejsowe oddziaływanie DMI jest silne sprzężenie spinowo orbitalne charakteryzujące metal ciężki. Jakże zatem jest źródło DMI na interfejsie ferromagnetyk/NiO?

Kolejne dwa rozdziały pracy tzn. 6.2.4 i 6.2.5 odnoszą się odpowiednio do badań morfologii powierzchni badanych próbek oraz składu chemicznego. Głównym wnioskiem który płynie z badań AFM z rozdziału 6.2.4 jest niewielki wpływ procesu utleniania na chropowatość powierzchni badanych układów. Wynik ten pokazuje że metoda utleniania plazmowego prowadzi do powstania gładkiej warstwy tlenku. Badania właściwości chemicznych przeprowadzone metodą XPS potwierdzają formowanie się w procesie utleniania warstwy NiO.

W ostatniej części pracy przedstawiona została bardzo ciekawa i efektywna metoda strukturyzacji właściwości magnetycznych warstwowych układów CoNi. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego, odpornego na utlenianie fotorezystu i litografii optycznej wytworzony został periodyczny układ kwadratowych obszarów próbki o rozmiarach 25x25 mikrometrów których powierzchnie ze względu na brak fotorezystu można było selektywnie poddać utlenianiu plazmowemu. Tak przeprowadzony eksperyment pozwolił na uzyskanie

periodycznych dwuwymiarowych struktur o czterech możliwych stanach namagnesowania z czego dwa mają w mojej opinii istotne znaczenie z punktu widzenia potencjalnych zastosowań tzn. i) kwadraty i otoczenie (matryca) wykazują prostopadłe namagnesowanie i różne pola koercji, ii) kwadraty wykazują prostopadłą anizotropię magnetyczną a matryca anizotropię w płaszczyźnie warstw. Uważam że wyniki opisane w tym rozdziale pracy za spektakularne i ważne chociaż należy podkreślić że dla zaproponowanej metody strukturyzacji kluczowe znaczenie miały badania właściwości magnetycznych opisane w poprzednich rozdziałach.

Podsumowując za najważniejsze wyniki pracy uważam:

- Pokazanie, że dla odpowiednio dobranych grubości Co i Ni we wspomnianych dwuwarstwach, utlenianie warstwy Ni prowadzi do stabilizacji magnetycznej anizotropii prostopadłej której towarzyszy oddziaływanie exchange bias którego źródłem jest wytworzona z metalicznego Ni w procesie utleniania plazmowego warstwa antyferromagnetycznego NiO.
- Wykazanie na drodze eksperymentu występowania w utlenionych dwuwarstwach Co/Ni oddziaływania Dzyaloshinskiego-Moriya, które prowadzi do prawoskrętnej chiralności ścian domenowych
- Zaproponowanie i realizacja eksperymentalna metody lokalnej modyfikacji anizotropii magnetycznej która dzięki wykorzystaniu rezystów polimerowych w połączeniu z litografią optyczną prowadzi do lateralnej strukturyzacji układów warstwowych i umożliwia stabilizację współistniejących obszarów o różnym kierunku spontanicznego namagnesowania.

W związku z powyższym uważam, że praca jest bardzo wartościowa, a moje nieliczne uwagi krytyczne czy też zastrzeżenia nie mają wpływu na jej ogólną, bardzo pozytywną ocenę.

Wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej mgra inż. Błażeja Anastaziaka stwierdzam, że rozprawa spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgra inż. Błażeja Anastaziaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

/podpisał: prof. dr hab. Tomasz Ślęzak/