

Warszawa, 28 kwietnia 2023 r.

prof. dr hab. Andrzej Wawro
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Błażeja Anastaziaka pt.:
Wpływ utleniania plazmowego na właściwości magnetyczne warstw Co/Ni

Oceniana rozprawa doktorska pt. *Wpływ utleniania plazmowego na właściwości magnetyczne warstw Co/Ni* została przygotowana przez mgr inż. Błażeja Anastaziaka w dwóch poznańskich ośrodkach naukowych: Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk oraz Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza pod naukową opieką dra hab. inż. Piotra Kuświka, pełniącego funkcję promotora, i dr Weroniki Andrzejewskiej, będącej promotorem pomocniczym. Praca ta przynależy do dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Recenzowana rozprawa opisuje właściwości fizyczne z pozoru prostego układu cienkowarstwowego Co/Ni osadzonego na warstwie buforowej, zakończonej powierzchnią Au. Uwaga autora skupiła się na modyfikacji właściwości magnetycznych tej struktury pod wpływem utleniania wierzchniej warstwy Ni. W rzeczywistości okazuje się, że taki układ charakteryzuje się złożonymi właściwościami zależnymi od jego konfiguracji i związanymi z nią oddziaływaniami. Główna, choć niejedyna, analizowana właściwość, anizotropia magnetyczna (w tej pracy – prostopadła, PMA), silnie zależy od grubości warstw składowych. Decyduje ona o kierunku namagnesowania próbki bez pola magnetycznego i sposobie jej przemagnesowania w zmieniającym się polu. Utlenienie wierzchniej metalicznej warstwy Ni powoduje redukcję jej efektywnej grubości oraz zasadniczą zmianę właściwości tlenku, który jest izolującym antyferromagnetykiem. Na interfejsie Co/NiO może występować kotwiczenie spinów ferromagnetyka wynikające z asymetrycznego sprzężenia (ang. *exchange bias*, *EB*). Zróżnicowane sąsiedztwo (Au, NiO) warstwy ferromagnetycznej (Co) powoduje pojawienie się dodatkowego oddziaływania Dzyaloshinskii-Moriya (DMI), które istotnie modyfikuje strukturę domenową i rozdzielające ją ściany. Może ono prowadzić do powstawania chronionych topologicznie nanometrowych wirów magnetycznych zwanych skyrmionami. Z kolei w układach zwierających dwie warstwy magnetyczne oddzielone niemagnetyczną przekładką obserwowane są efekty magnetooporowe (gigantyczny magnetoopór, GMR, oraz magnetoopór tunelowy, TMR). Wymieniona powyżej złożoność zjawisk powoduje, że właściwości takich układów mogą być intencjonalnie modyfikowane w szerokim zakresie i stanowią one źródło intensywnie prowadzonych badań podstawowych oraz pomysłów na zastosowania praktyczne. Opisane w niniejszej rozprawie badania bardzo dobrze wpisują się w światowy nurt intensywniej analizy właściwości struktur cienkowarstwowch, pozwalający na szybki

rozwój nowej dziedziny elektroniki, która wykorzystuje zarówno ładunek elektryczny, jak i moment magnetyczny (spin) elektronu do kontroli przepływu prądu elektrycznego. Wspomniane skyrmiony oraz ściany domenowe o specyficznej strukturze spinowej rozważane są w kontekście przesyłu i zapisu magnetycznej informacji.

Rozprawa została przygotowana w języku polskim w klasycznej opisowej formie obejmującej 131 stron. Rozpoczyna ją lista 6 prac współautorstwa doktoranta, z których dwie pierwsze zawierają opublikowane już wyniki opisane w rozprawie. W dalszej części następuje streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści oraz wstęp.

We wstępie zdefiniowany został cel poznawczy, który doktorant zamierzał osiągnąć – określenie mechanizmów wpływających na zmianę właściwości magnetycznych układu warstwowego Co/Ni pod wpływem procesu utleniania plazmowego (PO). Drugim celem – o charakterze aplikacyjnym – jest uzyskanie przestrzennej strukturyzacji magnetycznej warstw z wykorzystaniem procesów PO i metod litograficznych.

Zawartość rozprawy podzielona jest na 6 rozdziałów. Pierwszy z nich omawia statyczne właściwości magnetyczne, którym poświęcona jest rozprawa. W drugim opisane są efekty magnetooporowe typowe dla układów cienkowarstwowych. Rozdział trzeci wprowadza czytelnika w technologie służące do wykonania układów i ich przygotowania pod kątem dalszych badań. W rozdziale czwartym scharakteryzowane są techniki pomiarowe wykorzystane do opisanych w rozprawie badań. Piąty rozdział omawia przeprowadzone już badania na podobnych układach. Pozwala on na zorientowanie się, który fragment wiedzy jest uzupełniony wynikami badań zaprezentowanymi w rozprawie. Najważniejszy rozdział, w którym są zawarte wyniki przeprowadzonych przez doktoranta badań, oznaczony jest numerem 6. Ich szersze omówienie znajduje się w dalszej części niniejszej recenzji. Rozprawę kończy jednostronicowe podsumowanie, bibliografia obejmująca 184 pozycje literaturowe, spis rysunków i tabel.

Poniższa część recenzji zawiera zwięzłą charakterystykę wyników stanowiących zawartość rozdziału 6, podzielonego na trzy części.

W pierwszej z nich przedstawione są różne konfiguracje próbek dedykowane do określonych pomiarów. Dwie podstawowe różnią się obecnością lub brakiem wierzchniej warstwy Au, która chroni cały układ przed samoistnym utlenianiem w naturalnych warunkach otoczenia po wyjęciu próbki z układu próżniowego. Kolejną różnicą jest jednorodna lub klinowa warstwa Ni. Ten drugi przypadek umożliwia badanie (za pomocą technik próbkujących lokalnie) zmian właściwości magnetycznych w funkcji grubości warstwy Ni, a także efektywności jej utleniania. Struktury zawierające dwie warstwy magnetyczne Co były wykorzystane do pomiarów magnetooporowych. W ostatniej grupie próbek znalazły się te z dodatkowo naniesioną warstwą NiO w celu uzyskania większych grubości niż osiągalne w procesie utleniania plazmowego.

Badania wpływu utleniania rozpoczęto od procesu naturalnie zachodzącego. Układy z wierzchnią warstwą Au były chronione przed tym procesem i pełniły rolę

referencji. Pokazano, że obecność NiO faworyzuje PMA silniej niż metaliczne warstwy Ni i Au. Zaproponowane zostały możliwe, odpowiedzialne za ten efekt mechanizmy: redukcja warstwy ferromagnetycznej w procesie utleniania, naprężenia powstałe na interfejsie Ni/NiO i anizotropia powierzchniowa wynikająca z obecności nowych interfejsów. Ponadto wywnioskowano, że warstwa NiO działa pasywnie i chroni głębszą część o charakterze metalicznym przed dalszym utlenieniem, powodując jednocześnie magnetyczną stabilność próbki w relatywnie długiej perspektywie czasowej.

W kolejnej części tego rozdziału przedstawiono wpływ utleniania plazmowego, pozwalającego na osiągnięcie większych grubości NiO niż w procesie samoistnym. Grubość ta była regulowana czasem trwania procesu utleniania. W zależności od relacji pomiędzy tym czasem i grubością warstwy Ni mogła być ona utleniona częściowo lub w całości, prowadząc do powstania interfejsu Co/NiO. Przy długich czasach utleniania i małej grubości warstwy Ni również warstwa Co była poddana temu procesowi, wprowadzając próbkę w stan niemagnetyczny lub superparamagnetyczny. Dla większych grubości Co w stanie ferromagnetycznym z PMA ($d_{Co} = 1,0$ nm) widoczne jest wzmocnienie tego typu anizotropii i koercji przy krótszych czasach ekspozycji, a dla próbek z wyjściowym namagnesowaniem w płaszczyźnie (IP) z $d_{Co}=1,4$ nm – jego reorientacja (SRT) do PMA. Zaproponowany został diagram stanów magnetycznych zależnych od grubości warstwy Ni i czasu utleniania, zawierający fazy: niemagnetyczną, superparamagnetyczną oraz ferromagnetyczną z PMA i IP. Stan IP jest izotropowy w płaszczyźnie próbki. Wyznaczono również zależność grubości krytycznej, przy której zachodzi SRT.

W celu pełniejszego zbadania redukcji grubości warstwy Ni po procesie PO i jej wpływu na PMA przeprowadzono pomiary PMOKE i magnetooporowe (MR) w pseudozaworze spinowym składającym się z dwóch warstw Co z różnym otoczeniem (Au/Au i Au/Ni). Umożliwiły one znalezienie korelacji pomiędzy zmianami anizotropii i efektywną grubością warstw Ni i Co w zależności od czasu utleniania. Z pętli PMOKE wyodrębniono wkłady do sygnału od obu warstw Co. Wywnioskowano, że redukcja grubości warstwy Ni zachodzi tylko w początkowym stadium procesu utleniania (do 2 nm). W przypadku cieńszych warstw składowych utlenianiu ulega również warstwa Co. Pętle PMOKE zostały skorelowane z połową zależnością zmian oporu, która również wykazywała nieodwracalny przebieg. W ich analizie uwzględniano obecność GMR oraz anizotropowego magnetooporu (AMR).

Przeprowadzone zostało modelowanie zależności MR przy założeniu makrospinowej struktury warstw magnetycznych z uwzględnieniem obu lub tylko jednego (GMR) efektu magnetooporowego, również dla nieco odchylonego pola magnetycznego. Analiza symulowanych zależności doprowadziła do wniosku, że redukcja grubości Ni, zachodząca wskutek procesu utleniania, nie jest jedynym przyczynkiem do obserwowanej zmiany PMA. W związku z tym zaproponowano działanie kolejnego czynnika modyfikującego tę wielkość – antyferromagnetyzm warstwy NiO, który może kotwiczyć spiny warstwy Co na interfejsie Co/NiO (efekt *exchange bias*, EB).

W celu sprawdzenia rzeczywistego wpływu tego asymetrycznego sprzężenia przeprowadzone zostały temperaturowe pomiary PMOKE (jednorodna próbka Co₁/Ni₂ po utlenianiu 220 s). EB nie było widoczne w temperaturze pokojowej dla cienkiej utlenionej warstwy Ni ze względu na zbyt słabą anizotropię. Zaobserwowane w niższych temperaturach przesunięcie pętli PMOKE, skorelowane z kierunkiem pola przyłożonego w czasie chłodzenia próbki, powiązano z obecnością EB. W celu wzmocnienia tego efektu dodatkowo naniesiono warstwę NiO (10 nm), co pozwoliło na obserwację wpływu EB w temperaturze pokojowej.

W funkcji temperatury przeprowadzono również badania struktury domenowej z wykorzystaniem mikroskopu PMOKE. Z obniżeniem temperatury zaobserwowano zmniejszenie się centrów zarodkowania i wzrost rozmiaru domen. Większa gęstość nukleacji była skorelowana z kierunkiem pola chłodzenia, dowodząc występowania EB. Ponieważ efekt ten był widoczny jedynie dla próbek po procesie PO, jego asymetrię jednoznacznie powiązano z występowaniem EB wskutek tworzenia się antyferromagnetycznej warstwy NiO. Pole EB wpływa na energię zarodkowania domen i ich propagację zgodnie z kierunkiem kotwiczenia na interfejsie.

Chiralność ścian domenowych, zależna od kierunku wektora D, była wyznaczona w oparciu o asymetrię ich ruchu w obecności pól H_z i H_x (pole H_x łamie symetrię oddziaływania na ściany domenowe Neela, które są preferowane przez DMI). Asymetria ta wyraźnie była widoczna w zarejestrowanych różnicowych obrazach struktury domenowej. Korelacja asymetrii z kierunkami pól H_z i H_x pozwoliła na określenie chiralności jako prawoskrętnej, co wskazuje na ujemną wartość efektywnego współczynnika opisującego ilościowo DMI.

Przeprowadzono również badania porównawcze topografii powierzchni próbek Co/Ni z różnymi grubościami warstwy Ni przed i po utlenianiu plazmowym. Struktura warstw i stopień ich modyfikacji nie wpływały w widoczny sposób na stan powierzchni. Stała wartość parametru szorstkości jest istotna przy potencjalnych zastosowaniach praktycznych tych układów.

Stopień utlenienia Ni w warstwach NiO przed i po procesie oksydacji plazmowej analizowany był za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). W warstwach utlenianych w sposób naturalny zaobserwowano pik odpowiadający stanowi metalicznemu i Ni⁺², a relacja intensywności potwierdziła małą grubość warstwy tlenkowej i tym samym jej pasywacyjne działanie. Po procesie utleniania plazmowego nadal były widoczne piki odpowiadające wcześniej wymienionym stanom atomów Ni. Jednak zupełnie odmienna relacja ich intensywności dowodzi istnienia znacznie grubszej warstwy tlenkowej, zastępującej praktycznie metaliczną warstwę Ni. Obserwacja ta potwierdziła wcześniej postawioną hipotezę, że antyferromagnetyczna stechiometryczna warstwa NiO jest odpowiedzialna za wzrost PMA wskutek pojawienia się oddziaływania EB na interfejsie. Wspomniano, że w przypadku, gdy niecała warstwa Ni jest utleniona, wzrost PMA może być także wytłumaczony dodatkowym wkładem komponentu magnetoelastycznego wskutek pojawienia się naprężeń wynikających z niedopasowania sieci oraz ortogonalnego sprzężenia niezakotwiczonych spinów na interfejsie metaliczno-tlenkowym

Zwieńczeniem wcześniej przeprowadzonych eksperymentów i uzyskanych wyników było wytworzenie dwuwymiarowej struktury periodycznej na drodze selektywnego utleniania powierzchni. Istotną rolę w tym procesie odegrał rezyst chroniący skutecznie zabezpieczoną powierzchnię próbki przed działaniem plazmy tlenowej. Badana struktura składała się ze zmodyfikowanych obszarów w postaci kwadratów znajdujących się w niezmodyfikowanej matrycy. Aby określić wpływ grubości górnej warstwy Ni, eksperyment przeprowadzono na próbce zawierającej klinowe pokrycie. Wyniki z obszaru strukturyzowanego porównano z jednorodnymi warstwami referencyjnymi z i bez pokrywającego rezystu w czasie procesu utleniania.

Z pętli histerezy o złożonym kształcie wyodrębniono składniki pochodzące od poszczególnych elementów obszaru strukturyzowanego. Na tej podstawie zidentyfikowane zostały cztery strefy konfiguracji magnetycznych kropek i matrycy o różnych stanach: niemagnetycznym oraz ferromagnetycznym z PMA i IP. Te odmienne stany są konsekwencją zmieniającej się grubości warstwy Ni. Występująca magnetyczna strukturyzacja przestrzenna została również zobrażowana za pomocą mikroskopu PMOKE. Widoczne stany namagnesowania lokalnego odpowiadają tym, które zostały wydedukowane na podstawie pętli PMOKE. Rozdział ten kończą rozważania dotyczące możliwych zastosowań praktycznych zaproponowanej strukturyzacji przestrzennej układów warstwowych Co/Ni.

Zawarte w rozprawie wyniki badań są oryginalne i stanowią logiczny ciąg podejmowanych wysiłków mających na celu pełne zrozumienie wpływu czynników powodujących obserwowane zmiany właściwości magnetycznych układu warstwowego Co/Ni poddanemu utlenianiu plazmowemu. Autor rozpoczyna badania od układu zabezpieczonego przed utlenianiem, który stanowi odniesienie dla pozostałych próbek. Następnie analizuje konsekwentnie wpływ coraz bardziej intensywnego utleniania, począwszy od procesu samoistnego poprzez wspomaganie plazmowe i kończy wzmocnieniem efektu dzięki dodatkowemu doparowaniu warstwy NiO. Analizuje krytycznie wszystkie możliwe czynniki (grubość warstw, powstałe naprężenia) modyfikujące właściwości magnetyczne. Gdy stają się one niewystarczające do wytłumaczenia obserwowanych zjawisk, poszukuje nowych sposobów wyjaśnienia (wpływ antyferromagnetyka kotwiczącego spiny na interfejsie Co/NiO) i planuje nowe eksperymenty. Przedstawione argumenty uzasadniające wyniki eksperymentu są przekonujące. W końcowej części rozprawy, w oparciu o zdobytą wiedzę, projektuje, wykonuje i prowadzi badania układu magnetycznie przestrzennie strukturyzowanego i proponuje jego praktyczne zastosowanie. Ty samym w pełni realizuje zaplanowane zadania zdefiniowane w początkowej części rozprawy.

Z informacji zawartych w rozprawie wynika, że doktorant samodzielnie wykonywał badane warstwy i przeprowadzał procesy utleniania plazmowego. Przygotował również podłoża z rezystem i wykonał procesy fotolitograficzne w celu uzyskania strukturyzacji magnetycznej. Samodzielnie przeprowadzał pomiary pętli histerezy magnetycznej, obrazował strukturę domenową i wykonał pomiary magnetooporowe. Zrealizował pomiary topografii powierzchni układów warstwowych i grubości rezystu. Oznacza to, że doktorant uzyskał szerokie doświadczenie i wiedzę

w zakresie: wytwarzania struktur warstwowych, ich preparatyki litograficznej oraz stosowania licznych technik badawczych, niezbędnych do uzyskania opisanych w rozprawie rezultatów. Długa lista literatury, obejmująca prace najnowsze, jak też starsze, do których odwoływał się w swojej rozprawie, świadczy o dobrym rozeznaniu doktoranta w podjętej tematyce.

Doktorant jest współautorem sześciu opublikowanych prac. Dwie z nich zawierają wyniki przedstawione w rozprawie:

Magnetic patterning of Co/Ni layered systems by plasma oxidation

Anastaziak B., Andrzejewska W., Schmidt M., Matczak M., Soldatov I. V., Schäfer R., Lewandowski M., Stobiecki F., Janzen Ch., Ehresmann A., Kuświk P. *Scientific Reports*, 12, 22060, (2022)

Origin of Perpendicular Magnetic Anisotropy Enhancement in Co/Ni Bilayer Due to Plasma Oxidation

Anastaziak B., Głowiński H., Urbaniak M., Frąckowiak Ł., Stobiecki F., Kuświk P. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 16, 2100450 (2022).

W obu tych pracach doktorant jest pierwszym współautorem, również korespondencyjnym. Czasopisma, w których opublikowane zostały powyższe prace, są dobrze rozpoznawalne w międzynarodowym środowisku zajmującym się fizyką ciała stałego i charakteryzują się relatywnie wysokim 5-letnim czynnikiem wpływu (*impact factor*) równym odpowiednio: 5,516 i 3,055.

Pod względem edytorskim rozprawa nie budzi zastrzeżeń. Kilka drobnych potknięć językowych czy interpunkcyjnych nie wpływa na moją pozytywną ocenę. W czasie jej czytania nasunęły mi się następujące refleksje i uwagi, do których – mam nadzieję – doktorant odniesie się w czasie obrony:

Analizowane warstwy składowe są bardzo cienkie, a ich właściwości są ściśle związane z jakością interfejsów. W tym kontekście zabrakło jakiegokolwiek analizy strukturalnej (pomijam badania topografii, które nie wnoszą za wiele) badanych warstw na różnych stopniach ich modyfikacji. Analiza TEM byłaby bardzo przydatna. Czy podobne układy te były poddane już badaniom strukturalnym przy innej okazji i w tej pracy skorzystano z wcześniejszych doświadczeń?

Konsekwentnie nasuwa się pytanie o jakość interfejsu ferromagnetyk / antyferromagnetyk [FM/AFM] (w idealnym przypadku – ostra granica pomiędzy Co i NiO). Zarówno NiO, jak o CoO są antyferromagnetykami. Można sobie wyobrazić, że przy lekkim niedotlenieniu na tym interfejsie pozostaje cienka warstwa metaliczna Ni, a w przypadku przetlenia część warstwy Co zostaje utleniona. Jak te różnice mogą wpłynąć na interpretację wyników? Czy znana jest wzajemna relacja stabilności tlenków Co i Ni?

W pierwszej, wprowadzającej do podjętej tematyki, części rozprawy autor wymienił dość szeroką gamę rozważanych modeli interfejsu FM/AFM i związanego z nim efektu EB. Który z nich najlepiej pasowałby do wyjaśnienia zachowania się struktur opisanych w rozprawie? Ciekawym przypadkiem byłoby

też przykładanie pola magnetycznego w czasie procesu chłodzenia w różnych kierunkach (w najprostszym przypadku – w prostopadłym i równoległym do płaszczyzny warstw). Mogłoby ono istotnie modyfikować oddziaływania na tym interfejsie.

W analizie zachowania się układów zawierających dwie warstwy Co (eksperyment i modelowanie) nie wzięto pod uwagę możliwego magnetycznego sprzężenia międzywarstwowego. Czy rzeczywiście sprzężenie to nie występuje w badanym układzie?

Próbki do badań MR (mających charakter uzupełniający w odniesieniu do badań PMOKE) wykonane były na wielowarstwowym buforze Ti/Au, podczas gdy pozostałe struktury przeznaczone do innych badań – na buforze składającym się z dwóch warstw Ti/Au (tu: warstwa Au znacznie grubsza). Jaka była tego przyczyna? Czy różny bufor nie wprowadzał zmian w strukturze leżącej w centrum zainteresowania? Czy w tych okolicznościach wyniki PMOKE i MR mogą być bezpośrednio ze sobą porównywane? Do badań transportowych stosuje się możliwie małą grubość bufora, by zminimalizować efekty bocznikowania płynącego prądu, które obniżają czułość pomiaru. W próbkach analizowanych w rozprawie grubość bufora stanowiła niemal 90% całkowitej grubości struktury.

Uwagi natury technicznej:

Rys. 1.5: przy podanych wartościach na osiach zabrakło jednostek.

Rys. 1.6: przedstawione uporządkowanie magnetyczne górnej warstwy [(d) i (f)] koliduje z idealnie prostokątnym kształtem pętli histerezy.

Wzór 6.1 wydaje się być błędny, a jego składniki nie są wyjaśnione. Można jedynie przypuszczać, że dwa pierwsze opisują anizotropię jednoosiową, a dwa ostatnie – anizotropię kształtu.

Wymienione niedoskonałości nie obniżają istotnie mojej pozytywnej oceny tej rozprawy.

Rozprawa doktorska mgra inż. Błażeja Anastaziaka pt.: *Wpływ utleniania plazmowego na właściwości magnetyczne warstw Co/Ni*, wykonana w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych i w dyscyplinie nauk fizycznych, spełnia wszystkie wymogi formalne zapisane w Ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z 20 lipca 2018 r. Mając na względzie kontekst merytoryczny i formalny, wnioskuję o dopuszczenie mgra inż. Błażeja Anastaziaka do dalszych etapów postępowania w celu nadania mu stopnia doktora nauk fizycznych.

/podpis: prof. dr hab. Andrzej Wawro/