

Ocena rozprawy habilitacyjnej - "Własności magnetyczne wybranych układów warstwowych sprzężonych wymiennie" i dorobku naukowego doktora Lesława Smardza

Ogólna charakterystyka rozprawy

Praca habilitacyjna dr Lesława Smardza dotyczy badań bardzo aktualnych i ważnych, do których zaliczamy nanotechnologie cienkich warstw. Cienkowarstwowe układy, pracujące we współczesnych urządzeniach, z powodu swoich różnorodnych: elektronicznych, optycznych, magnetycznych bądź mechanicznych funkcji, są komponowane w układ wielowarstwowy w postaci warstw z różnych materiałów. Oczywistym jest, że warstwy w takim układzie wzajemnie na siebie oddziałują, a siła i zasięg oddziaływania determinowane są atomowym uporządkowaniem strukturalnym narzuconym ich wzrostem w procesie nanoszenia. Z kolei wymienne oddziaływania magnetyczne ze względu na ich krótki zasięg (do kilkunastu stałych sieciowych), są bardzo wrażliwe na porządek strukturalny, stąd celowym i uzasadnionym było podjęcie przez dr Smardza badań sprzężeń wymiennych w układach wielowarstwowych o strukturze amorficznej i nanokrystalicznej.

Rozprawa habilitacyjna pana dr Lesława Smardza zatytułowana "*Własności magnetyczne wybranych układów warstwowych sprzężonych wymiennie*" składa się z 38 stronicowego omówienia w języku polskim oraz 12 publikacji wydanych w latach 1991-2006 w renomowanych czasopismach angielskojęzycznych, między innymi: Journal of Applied Physics, Vacuum, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Solid State Communications, Journal of Alloys and Compounds, Physica Status Solidi. Omówienie i publikacje - są kompletnym opracowaniem problemu sprzężeń wymiennych w układach cienkich warstw typu: ferro-/antyferromagnetyk i ferromagnetyk/metaliczna przekładka nieferromagnetyczna/ ferromagnetyk - od technologii wytwarzania (różnymi technikami: naparowywanie za pomocą wiązki elektronowej i rozpylanie jonowe stało- i zmiennoprądowe z tarcz magnetronowych) układów wielowarstwowych poprzez ich charakteryzację strukturalną (XRD, AFM) i chemiczną (EDXRF, XPS) do analizy badań własności magnetycznych w skali mikro- (lokalna pętla histerezy magneto optycznego efektu Kerra, obserwacja struktury domenowej) i makroskopowej (na przykład pomiary namagnesowania nasycenia za pomocą VSM). Dr Smardz jest pierwszym autorem wszystkich artykułów, a oświadczenia współautorów dodatkowo potwierdzają jego główną rolę w ich powstaniu.

We wstępie autor przedstawia motywacje do badań sprzężeń międzywarstwowych przede wszystkim ze względu na możliwość, zamierzonej przez eksperymentatora manipulacji przestrzenną orientacją spinów, w taki sposób aby doskonalić, urządzenia wykorzystujące zjawiska sprzężenia międzywarstwowego, do których należą głowice zapisująco-odczytujące twardych dysków, komórki magnetycznych pamięci RAM, czujniki rozproszonych pól magnetycznych. Zaznacza on, że do tej pory problem sprzężenia badany był przede wszystkim w układach warstw monokrystalicznych i polikrystalicznych zawierających metaliczną przekładkę dia- lub paramagnetyczną. Niewiele jest natomiast w literaturze informacji na temat sprzężeń międzywarstwowych oraz własności magnetycznych nanokrystalicznych lub amorficznych warstw wielokrotnych. Słabo znany jest mechanizm międzywarstwowego sprzężenia wymiennego poprzez metaliczną przekładkę o strukturze

amorficznej lub nanokrystalicznej. W dalszej części wstępu znajdujemy dwa rozdziały wprowadzające w mechanizmy oddziaływań na granicy antyferromagnetyk /ferromagnetyk (AFM/FM) i międzywarstwowego sprzężenia wymiennego w układach wielowarstwowych.

Omówienie układów warstwowych typu AFM/FM jest dość powierzchowne i nie nawiązuje do prac własnych habilitanta. Nie znajdujemy w tym rozdziale (o objętości 2 stron) żadnej konfrontacji wyników własnych względem dokonań innych autorów.

Znacznie lepiej opracowany jest rozdział omawiający międzywarstwowe sprzężenia wymienne (jest on obszerniejszy liczy 10 stron), znajdujemy w nim opis znanych z literatury mechanizmów sprzężeń oraz omówienie prac uwzględniających wpływ struktury krystalicznej na sprzężenia międzywarstwowe.

Dwanaście prac stanowiących treść rozprawy habilitacyjnej można podzielić na dwie grupy tematyczne:

- prac dotyczących warstw podwójnych typu ferromagnetyk/antyferromagnetyk (AFM/FM): Co/CoO, Co/NiO, NiFe/NiO, w których sprzężenie wymienne na styku międzypowierzchni AFM/FM prowadzi do indukowania jednoosiowej, jednozrotowej anizotropii w warstwie ferromagnetyka;
- prac odnoszących się do warstw potrójnych ferromagnetyk/przekładka nieferromagnetyczna/ferromagnetyk $TM_1/TM_2/TM_1$ (gdzie: $TM_1 = \text{Co, Fe}$; $TM_2 = \text{Ti, Zr}$): Co/Ti, Co/Zr, Fe/Ti, FeZr, w których sprzężenie wymienne zachodzi poprzez amorficzną przekładkę stopową utworzoną ze stopu metali TM_1 - TM_2 .

Prace oznaczone h1 i h2 opublikowane, pierwsza w 1991 a druga w 1992 powstały podczas stażu naukowego dr Smardza w Forschungszentrum KFA Jülich i dotyczą badań kinetyki procesu naturalnego utleniania w powietrzu polikrystalicznych cienkich i ultracienkich warstw Co nanoszonych za pomocą działu elektronowego na utlenioną powierzchnię Si(111) i epitaksjalną powierzchnię $\text{SiO}_2(101)$. Rezultaty badań pokazały, że szybkość utleniania ultracienkich warstw Co silnie zależy od ich grubości początkowej a końcowym produktem planarnego utleniania warstwy Co jest stabilny w czasie antyferromagnetyczny tlenek kobaltu CoO o grubości około 4.4 nm. Minimalna grubość tlenku kobaltu do zaindukowania anizotropii wymiennej w warstwie Co wynosi około jednej monowarstwy 0.44 nm co odpowiada gęstości energii anizotropii w ultracienkiej warstwie antyferromagnetyka $4.5 \times 10^6 \text{ J/m}^3$. Pomiary wymiennego pola sprzężenia anizotropii jednozrotowej (tzw. pola *exchange bias* H_{EB}) w funkcji grubości warstwy Co wykazały, że pole to jest odwrotnie proporcjonalne do grubości warstwy ferromagnetycznej Co w szerokim zakresie temperatur (od 4.5K do 150K), wskazuje na powierzchniowy mechanizm indukowania anizotropii wymiennej w Co. Natomiast temperaturowa zależność pola *exchange bias*, oparta na modelu pól przypadkowych zaproponowanym przez Malozemoffa daje się dopasować do wzoru $H_{EB} \sim (1-T/T_B)^n$, z $n > 2$, $T_B = 200\text{K}$ i liniową zależnością wykładnika n od grubości Co. Natomiast model teoretyczny Malozemoffa przewiduje brak zależności od grubości ferromagnetyka oraz $n = 1/2$ dla anizotropii jednoosiowej i $n = 1$ dla anizotropii kubicznej antyferromagnetyka (układ NiFe/FeMn spełnia zależność $H_{EB} \sim (1-T/T_B)^n$ z $n = 1$). Niestety habilitant nie wyjaśnia przyczyn braku zgodności z modelem i nie proponuje lepszego.

Niższa od temperatury pokojowej temperatura blokowania spinów Co ($T_B = 200\text{K}$) w układzie Co/CoO (brak możliwości zastosowania w urządzeniach magnetoelektroniki) skłoniła dr Smardza do eksperymentów z tlenkiem niklu (NiO), który charakteryzuje się

temperaturą zablokowania spinów warstwy ferromagnetycznej znacznie wyższą od temperatury pokojowej. Dla układu NiO/Co jest ona bliska temperaturze Néela litego kryształu NiO ($T_B=520\text{K}$), natomiast dla NiO/NiFe wynosi $T_B=500\text{K}$. Warstwy (opisane w publikacjach h3 i h4) dr Smardz wytwarzał w IFM PAN w Poznaniu, metodą rozpylenia jonowego na podłoża Si(111)/SiO₂(101) (jak w przypadku Co/CoO) oraz podłoża szklane. Najpierw budował warstwę antyferromagnetyka NiO poprzez proces reaktywnego rozpylania tarczy Ni w atmosferze argonowo-tlenowej, potem nanosił warstwę ferromagnetyczną (Co lub NiFe) w formie warstwy o zmieniającej się klinowo grubości. Warstwy ferromagnetyczne zabezpieczał przed utlenieniem warstwą Cu (5nm). W celu indukowania anizotropii jednozwrotowej gotowy układ wygrzewał do temperatury Néela a następnie schładzał w polu magnetycznym. Dzięki klinowo zmieniającej się grubości warstwy ferromagnetycznej, magnetoptycznym efektem Kerra z pętli histerezy, wyznaczał pola koercji (ΔH_C) i anizotropii jednozwrotowej (H_{EB}) w funkcji grubości warstwy ferromagnetycznej. Zależności H_{EB} i ΔH_C są typu $1/d_{FM}$ i wskazują na powierzchniowy mechanizm oddziaływania. Wyznaczone powierzchniowe energie sprzężenia różnią się dla układów NiO/Co (0.04mJ/m^2) i NiO/NiFe (0.03mJ/m^2). Mniejsza energia sprzężenia dla NiO/NiFe wynika z grubszej niż w przypadku NiO/Co (nieferromagnetycznej) warstwy stopowej powstałej na interfejsie AFM/FM. Za pomocą obrazów struktury domenowej habilitant wykazał, że w przypadku słabszego sprzężenia występuje rozrzut kierunków osi łatwych (dyspersja kątowa osi łatwych) reprezentowana zmarszczkową (typu *ripple*) strukturą domenową. Dysponując próbkami o zmiennej grubości ferromagnetyka dr Smardz nie przeanalizował zależności pola H_{EB} od temperatury dla układów NiO/Co i NiO/NiFe, tak jak to zrobił dla CoO/Co. Stwierdził jedynie, że H_{EB} od temperatury pokojowej do temperatury „blockingu” maleje liniowo z temperaturą dla warstw ferromagnetycznych o grubości 4.5 nm. Szkoda, gdyż problem stabilności temperaturowej sprzężenia *exchange bias* jest interesujący i bardzo ważny z punktu widzenia zastosowań, a do tej pory jednoznacznie nie rozwiązany. Warto podkreślić, że pionierskie, jak na lata dziewięćdziesiąte wyniki badań układu CoO/Co cieszyły się zainteresowaniem i były wielokrotnie cytowane (dwie prace, łącznie 35 cytowań), podczas gdy wyniki badań układów NiO/Co i NiO/NiFe, opublikowane w 2002 nie były już na owe czasy nowatorskie (brak cytowań).

Pod koniec lat osiemdziesiątych oraz w pierwszej połowie lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia prowadzono intensywne badania układów wielowarstwowych, które dzięki dużej ujemnej entalpii mieszania składników, drogą reakcji w ciele stałym tworzą w obszarze międzywarstwowym stop amorficzny. Przykładem magnetycznych układów wielowarstwowych badanych w tym czasie były między innymi układy: Fe/Zr, Fe/Ti, Ni/Zr. Dla układów tych badano wtedy przede wszystkim mechanizm tworzenia się interfejsowej fazy amorficznej i zmianę własności magnetycznych w modulowanej periodycznie strukturze krystaliczno/amorficznej. Podjęcie próby stwierdzenia, czy poprzez ciekłą amorficzną stopową przekładkę zachodzi międzywarstwowe oscylacyjne sprzężenie antyferro-/ferromagnetyczne jest zagadnieniem ze wszech miar bardzo interesującym.

Układy warstwowe $TM_1 - TM_2$ ($TM_1 = \text{Co, Fe}$, $TM_2 = \text{Ti, Zr}$; prace od h5 do h 12) dr Smardz otrzymywał w komorze UHV (5×10^{-10} mbar), zapewniając bardzo czyste warunki preparatyki. Metodą magnetronowego stało-prądowego rozpylania jonowego osadzał warstwy Co i Fe, natomiast warstwy Ti i Zr nanosił zmiennoprądowym rozpyleniem jonowym. Skład chemiczny i czystość warstw sprawdzał *in situ* w komorze analitycznej metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Krystaliczność i modulacje strukturalną wielowarstw badał metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) nisko- i wysokokątowej. Stwierdził planarny wzrost warstw oraz tworzenie się na interfejsie poprzez interdyfuzję cienkiej warstwy stopowej, przy jednoczesnym zachowaniu periodyczności

charakterystycznej dla supersieci metalicznych (w krzywych odbicia niskokątowej dyfrakcji otrzymał piki satelitarne do 5. rzędu). Bardzo starannie dopracowana preparatyka i charakteryzacja chemiczna oraz strukturalna układów pozwoliły na badania pola koercji i namagnesowania nasycenia w funkcji grubości warstw ferromagnetycznych (TM_1 : Co i Fe). Dr Smardz otrzymał około 10. krotny skokowy spadek pola koercji (od ok. 2kA/m [25 Oe] do ok. 0.2 kAm [2.5 Oe]) dla grubości 3nm Co i 2.3nm Fe, związany z przejściem od poli- do nanokrystalicznej struktury warstw Co i Fe. Grubość „martwej” ferromagnetycznie (w temperaturze pokojowej) interfejsowej przekładki stopowej, wyznaczonej z pomiarów namagnesowania nasycenia dla Fe/Ti była 0.45nm, dla Fe/Zr zależała od stosunku grubości warstw Fe i Zr, zmieniając się od 0.6nm do 1nm, dla wielowarstw Co/Ti i Co/Zr wynosiła 0.5nm. Na podstawie wiedzy o zmianach koercji i grubości tworzącej się spontanicznie w czasie procesu nanoszenia amorficznej warstwy stopowej TM_1 - TM_2 , habilitant wykonał warstwy potrójne 17nm-Co/d-Ti(Zr)/17nm-Co (prace: h10 i h11) i 20nm-Fe/d-Ti(Zr)/20nm-Fe (h12) z klinową przekładką Ti(Zr). Stwierdził na podstawie analizy pętli histerezy i obrazów struktury domenowej, że dla układu warstw potrójnych Fe/Zr(Ti)/Fe, w zakresie grubości warstw Zr (Ti) 1.5 - 3 nm (2 - 3.4 nm) występuje słabe sprzężenie antyferromagnetyczne (ferromagnetyczne) (prace: h12, 5 i 7) warstw Fe. Natomiast, dla układu Co/Zr(Ti)/Co w zakresie zmian grubości warstw Zr (Ti) 2.4 - 3.2 nm (1.9 - 2.7 nm) występuje wyłącznie słabe sprzężenie antyferromagnetyczne warstw Co (prace: h10 i h11). Zanik sprzężenia wymiennego dla grubości Ti lub Zr większej niż 3 – 3.5 nm związany jest z silnym jego tłumieniem poprzez amorficzną, paramagnetyczną przekładkę stopową.

Określanie sprzężenia w sposób bardzo jakościowy, bez próby jego oszacowania, porównania z wartościami sprzężenia dla znanych polikrystalicznych układów wielowarstwowych (np. w polikrystalicznych warstwach: Cu/NiFe międzywarstwowe sprzężenie wymienne dla pierwszego maksimum antyferromagnetycznego wynosi ok. 0.5mJ/m^2 w Cu/Co 1mJ/m^2 , a sprzężenie ferromagnetyczne warstwy swobodnej NiFe (górnej elektrody) w złączu tunelowym z dolną elektrodą wynosi ok. 0.01mJ/m^2) pozostawia niedosyt i brak możliwości realnej oceny badanych układów, na przykład dla zastosowań.

Energia powierzchniowa 90° stopniowego bikwadratowego sprzężenia (tym razem wyliczona) dla układu 2.2nm-Co/2.0nm-Ti maleje liniowo ze wzrostem temperatury (praca h11), podobnie jak dla potrójnych warstw epitaksjalnych Fe/Ag/Fe [P. Grünberg et al. JMMM 104-107 (1992), 1734]. Liniowa zależność temperaturowa J_2 była potwierdzeniem fluktuacji grubości przekładki Ag, jako mechanizmu odpowiedzialnego za bikwadratowe sprzężenie w epitaksjalnych warstwach potrójnych Fe/Ag/Fe. Dla nanokrystalicznego układu Co/Ti, jak twierdzi habilitant, żaden z modeli bikwadratowego sprzężenia nie tłumaczy obserwowanych małych wartości energii J_2 (dyskusja szczegółowa w pracach: h10 i h11).

Podsumowując można stwierdzić, że zbiór dwunastu publikacji przedłożonych w formie pracy habilitacyjnej stanowi spójne opracowanie badan doświadczalnych z technologii wytwarzania, charakteryzacji i pomiarów magnetycznych, metalicznych układów wielowarstwowych pod kątem analizy sprzężeń wymiennych w układzie warstw podwójnych antyferro-/ferromagnetyk oraz międzywarstwowych sprzężeń warstw potrójnych typu warstwa ferromagnetyczna/ amorficzna przekładka stopowa/ warstwa ferromagnetyczna. Do najważniejszych osiągnięć można zaliczyć:

- zbadanie kinetyki utleniania Co w powietrzu, w celu otrzymania ultracienkiej warstwy antyferromagnetycznego CoO oraz opracowanie powierzchniowego mechanizmu indukowania jednozrotowej anizotropii wymiennej w układzie CoO/Co, o temperaturze blokowania spinów Co 200K,

- opracowanie metody wytwarzania antyferromagnetycznego NiO w procesie jonowego rozpylania w mieszance argonowo-tlenowej oraz wyznaczenie zależności pola wymiennej anizotropii jednozwrotowej w funkcji grubości warstwy ferromagnetycznej i temperatury w układach warstw podwójnych NiO/Co i NiO/NiFe o temperaturze blokowania spinów znacznie wyższej od temperatury pokojowej (500 - 520K),
- zbadanie układów warstwowych $TM_1/TM_2/TM_1$ ($TM_1 = Co, Fe$; $TM_2 = Ti, Zr$) wykazujących słabe międzywarstwowe sprzężenie wymienne biliniowe i bikwadratowe.

Ocena dorobku naukowego dr Lesława Smardza

Pan dr Lesław Smardz już na III roku studiów włączył się w nurt badań naukowych prowadząc pod kierunkiem prof. A. Olesia badania kinetyki krystalizacji amorficznych taśm FeSiB zakończonych pracą magisterską *Procesy krystalizacji w stopach amorficznych FeSiB* i dwoma współautorskimi publikacjami w Journal of Magnetism and Magnetic Materials (1984) i Journal of Non-crystalline Solids (1984) – obie cytowane łącznie 13 razy.

Od 1983 roku pracuje w IFM PAN w Zespole Cienkich Warstw najpierw pod kierunkiem prof. J. Baszyńskiego, potem prof. F. Stobieckiego, zajmując się metalicznymi układami wielowarstwowymi otrzymanymi techniką jonowego rozpylenia. W 1988 roku broni pracę doktorską *Własności magnetyczne warstw modulowanych Cu/Ni i Cu/Fe*.

Łączna liczba publikacji dr Smardza to 73 prace, z czego 66 prac opublikowanych po doktoracie głównie w czasopismach z tzw. „listy filadelfijskiej” między innymi: Journal of Magnetism and Magnetic Materials (15), Physica Status Solidi (8), Thin Solid Films (3), Zeitschrift für Physik B – Condensed Matter (2), Journal of Alloy and Compounds (2), Journal of Applied Physics (1), Vacuum (1), Journal Vacuum Science and Technology (1), Solid State Communications (1). Wyniki prac dr Smardz prezentował na licznych konferencjach zagranicznych i krajowych (98). Wygłosił referat na zaproszenie *Interlayer exchange coupling across quasi-amorphous Ti-Co and Zr-Co spacer* Czech and Slovak Conference on Magnetism CSMAG'01 Kosice(2001).

Ogólna liczba obcych cytowań według habilitanta wynosi 156, spośród prac włączonych do rozprawy habilitacyjnej, 35 cytowań mają prace dotyczące układu CoO/Co opublikowane w Vacuum (8) i Journal of Applied Physics (27). Znaczną liczbą cytowań, w których pierwszym autorem jest dr Smardz, wyróżniają się publikacje: *Room temperature ferromagnetism of the Co monolayer on Cu(100)* Z. Phys. B-Cond. Matt. (1990) (14), *Magnetization of Cu/Co and Pd/Ni superlattices* J.Magn. Magn. Mat. (1990) (8).

Dr Smardz jako wykonawca brał udział w 9. projektach badawczych, trzykrotnie był kierownikiem projektów.

Oprócz badań właściwości magnetycznych struktur cienkowarstwowych publikował jako współautor i brał aktywny udział w badaniach: oddziaływań wymiennych monochalkogenidów europu (prace z lat z drugiej połowy lat 90.), struktury elektronowej związków międzymetalicznych z atomami ziemi rzadkiej, nanokrystalicznych stopów materiałów litych odwracalnie absorbujących wodór.

Dr Smardz odbył staże naukowe w wiodących ośrodkach badań magnetyzmu: Forschungszentrum KFA Jülich (23 miesiące), pracując pod opieką naukową profesorów

Zinna i Köblera, CNRS Meudon/Univ. Paris-Sud (13 miesięcy), Instytut Problemów Fizyki AN w Moskwie (3miesiące).

Dydaktycznie udziela się pełniąc opiekę naukową nad magistrantami i studentami Politechniki Poznańskiej odbywającymi praktyki w IFM PAN.

Podsumowując dorobek naukowy pana dr Lesława Smardza chciałbym z całą stanowczością stwierdzić, że reprezentuje on wysoki poziom w przedmiocie badań magnetycznych fizyki ciała stałego.

Wniosek końcowy

Po przeprowadzeniu wnikliwej oceny pracy habilitacyjnej i dorobku naukowego dr Lesława Smardza, w świetle przepisów ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych stwierdzam, że zarówno rozprawa habilitacyjna, jak i dorobek naukowy habilitanta spełniają wymagania określone jej przepisami i wnoszę o dopuszczenie dr Smardza do dalszych etapów kolokwium habilitacyjnego.

T. Stohr