

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Oleksandra Chumaka pt. „Magnetoelastic properties and magnetic damping of Co_2YZ Heusler alloy thin films”

Stopy Heuslera ze względu na swoje właściwości fizyczne, w tym szczególnie magnetyczne, są przedmiotem badań w wielu placówkach badawczych. Dla zastosowań tych materiałów w technologii urządzeń informatycznych, spintronice i magnonice niezwykle ważnym parametrem, poza polaryzacją spinową i anizotropią magnetyczną, jest tłumienie magnetyczne, które w przypadku cienkich warstw może być uwarunkowane efektami magnetoelastycznymi. Należy, więc uznać, że praca doktorska mgra Chumaka dotyczy bardzo aktualnej i ważnej tematyki, a równocześnie trudnej głównie ze względu na silną zależność właściwości fizycznych stopów Heuslera od struktury krystalograficznej.

Praca doktorska mgra Chumaka jest napisana w języku angielskim, składa się z sześciu rozdziałów. Pierwszy z nich, stanowiący wprowadzenie, ma dwie części, z których pierwsza poświęcona jest motywacji podjęcia badań i celom. Doktorant określił w niej przedmiot badań, którym są cienkie warstwy stopów Heuslera o ogólnym wzorze Co_2YZ oraz zakres badanych właściwości. W tej grupie warstw Doktorant prezentuje wyniki badań dla: stopu $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ ($\text{CF}_x\text{M}_{1-x}\text{S}$) o różnym stężeniu Fe, a następnie dla wybranego stężenia $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ (CFMS) oraz dla warstw $\text{Co}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (CFGG) w funkcji grubości warstw oraz w zależności od zastosowanych warstw buforowych oraz przykrywających. Druga część wprowadzenia zawiera krótkie omówienie układu pracy.

W rozdziale drugim Doktorant zaprezentował opis struktury oraz najważniejszych właściwości stopów Heuslera. We wprowadzeniu do tego rozdziału przedstawił chronologię rozwoju badań tej szerokiej grupy stopów, zwracając uwagę na to, że są wśród nich takie, które dzięki właściwościom charakterystycznym dla: półmetali, izolatorów topologicznych, ferromagnetyków, multiferroików, ferrimagnetyków, materiałów wykazujących pamięć kształtu, znajdują atrakcyjne zastosowania.

Pierwszy podrozdział dotyczy opisu struktury krystalograficznej tzw. pełnych stopów Heuslera (X_2YZ) i pół-Heulerów (XYZ), przy czym pierwiastki jakie mogą zajmować pozycje X, Y, Z w strukturach obu stopów Doktorant oznaczył na układzie okresowym. Drugi podrozdział zawiera omówienie zależności pomiędzy składem stopów Heuslera, ich strukturą elektronową oraz właściwościami. Mgr Chumak zwraca przy tym uwagę na możliwość sterowania

właściwościami elektrycznymi i magnetycznymi, a tym samym możliwość uzyskania stopów o właściwościach atrakcyjnych dla zastosowań, zarówno w urządzeniach spintronicznych, jak również w urządzeniach wykorzystujących efekt termoelektryczny. Dalej krótko omawia stopy Heuslera wykazujące właściwości nadprzewodzące i silny efekt magnetoptyczny. Zauważa przy tym, że ze względu na niską temperaturę krytyczną nadprzewodzące stopy Heuslera nie są atrakcyjne dla zastosowań.

Następną ważną, z punktu widzenia zastosowań, właściwością określonej grupy stopów Heuslera jest efekt pamięci kształtu. Mgr Chumak omówił mechanizm tego zjawiska, które związane jest z transformacją od wysokotemperaturowej fazy austenitycznej do niskotemperaturowej fazy martenzytycznej. Zwraca również uwagę na to, że możliwość zmiany wzajemnej relacji pomiędzy temperaturą Curie i temperaturą przejścia martenzytycznego stwarza szerokie możliwości zastosowań obejmujących poza spintroniką magnetostrykcyjne siłowniki i magnetyczne układy chłodzące.

Kolejny podrozdział poświęcony jest grupie stopów Heuslera, które są półmetalicznymi ferromagnetykami. Mgr Chumak wpierw omawia specyficzną strukturę elektronową tych stopów, a następnie pokazuje, że ich moment magnetyczny może być opisany zależnością Slater-Paulinga.

Ostatnie dwa podrozdziały dotyczą opisu stanu wiedzy w zakresie stopów Heuslera zawierających kobalt, ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości magnetoelastycznych, czyli zagadnień bezpośrednio związanych z tematyką pracy doktorskiej. Mgr Chumak zwraca uwagę nie tylko na silną polaryzację spinową tych stopów Heuslera, co ma istotne znaczenie na przykład dla zastosowań wykorzystujących gigantyczny i tunelowy magnetoopór oraz przełączanie kierunku namagnesowania z wykorzystaniem spinowo spolaryzowanego prądu, ale również na inne właściwości, np. istotne dla propagacji fal spinowych lub zastosowań w biotechnologii.

Omawiając właściwości magnetoelastyczne stopów Heuslera doktorant skupia się na pracach dotyczących cienkich warstw tych stopów, wykazując równocześnie, że dotychczas badania te nie obejmowały stopów, które są przedmiotem jego rozprawy doktorskiej.

Podsumowując tę ważną część dysertacji mgra Chumaka należy przyznać, że została ona opracowana bardzo starannie i zawiera opis najważniejszych właściwości stopów Heuslera, stanowiąc tym samym cenne uzupełnienie wcześniejszych opracowań przeglądowych (Ref. [1] i [2]), do których doktorant często się odwołuje.

Rozdział trzeci dotyczy wytwarzania badanych układów warstwowych i ich wstępnej strukturalnej charakteryzacji. Pierwsza jego część poświęcona jest wytwarzaniu litych stopów Heuslera i tym samym jest mało istotna z punktu widzenia tematu rozprawy. Osadzanie warstw,

badanych w pracy doktorskiej, realizowane było na Tohoku Univeristy (Sedany Japonia). Opis procesu osadzania jest mało precyzyjny. W szczególności brakuje bardzo ważnej informacji dotyczącej szybkości osadzania dla poszczególnych subwarstw oraz jednorodności pokrycia, a dokładnie rozkładu grubości i stężenia poszczególnych pierwiastków stopu Heuslera, co jest niezwykle ważne przy osadzaniu metodą co-sputteringu z targetów wykonanych z czystych pierwiastków. Natomiast dokładnie została określona morfologia warstw przeznaczonych do badań. Struktura warstw badana była z wykorzystaniem metody RHEED oraz pomiarów dyfrakcyjnych, przeprowadzonych przez grupę badaczy z Tohoku University. Wykazano, że wszystkie warstwy są epitaksjalne i wykazują obecność głównego piku 400 i odnoszącego się do supersieci 200.

W rozdziale czwartym mgr Chumak przedstawił syntetyczny opis różnego typu efektów magnetoelastycznych, klasyfikując je oraz definiując najważniejsze pojęcia. Wyprowadzone zostało również wyrażenie opisujące energię magnetoelastyczną, które wykorzystywane jest przy analizie wyników własnych Doktoranta.

Rozdział piąty zawiera opis stosowanych w pracy metod badawczych. Ze względu na to, że rezonans ferromagnetyczny (FMR) jest podstawową metodą badawczą stosowaną podczas realizacji badań do pracy doktorskiej, mgr Chumak wpiery przedstawił jej fenomenologiczny opis, a następnie przeszedł do bardziej szczegółowego omówienia trzech wariantów tej metody. Są to: (i) spektrometr FMR pracujący w paśmie X, (ii) spektrometr FMR wykorzystujący analizator wektorowy (VNA-FMR), (iii) spektrometr FMR z modulacją naprężeń (SM-FMR). Dla każdego z tych urządzeń mgr Chumak opisał zasadę działania oraz określił parametry, jakie mogą być wyznaczone. Szczególne znaczenie, z punktu widzenia prezentowanych w doktoracie badań, ma unikatowa metoda SM-FMR opracowana w IF PAN, która pozwala na wyznaczenie składowych tensora naprężeń i na tej podstawie stałych magnetoelastycznych, wyznaczenie anizotropii indukowanej naprężeniami i magnetostrykcji nasycenia.

Ostatnie dwa podrozdziały rozdziału piątego dotyczą opisu magnetometru typu SQUID i dyfraktometru rentgenowskiego.

Rozdział szósty stanowi najważniejszą część pracy doktorskiej mgra Chumaka, gdyż przedstawione są w niej jego własne wyniki. Ich prezentację Doktorant zaczyna od pomiarów momentu magnetycznego z wykorzystaniem magnetometru typu SQUID i wyznaczenia zależności namagnesowania nasycenia M_S od parametru x dla stopu $CF_xM_{1-x}S$, a dla wszystkich próbek zależności temperaturowych $M_S(T)$. Szkoda, że przy omawianiu pomiarów magnetometrycznych nie została pokazana żadna pętla histerezy. Liczę na to, że w trakcie obrony Doktorant pokaże reprezentatywne, dla badanych struktur warstwowych, pętle histerezy, co przykładowo pozwoli wykazać, że stosowane w pomiarach M_S wartości pola magnetycznego

(1kOe) były odpowiednio dobrane. Najważniejsze wnioski z tej części pomiarów dotyczą: spełnienia reguły Sletera-Paulinga dla stopu $CF_xM_{1-x}S$, słabej zależności $M_S(T)$ dla T mniejszy od 300K, niewielkiego wpływu grubości warstw na wartość M_S . Odstępstwa od reguły Sletera – Paulinga oraz różnice w wartościach M_S dla warstw osadzanych z różnymi warstwami buforowymi autor tłumaczy zmianami uporządkowania chemicznego, przy czym przy interpretacji tej odwołuje się do wyników badań strukturalnych zawartych w publikacji, której autorami są naukowcy z grupy, która dostarczyła próbki do badań Doktoranta. Podrozdział kończy informacja, że zastosowanie buforowej subwarstwy Ag pomiędzy warstwą Cr i stopem Heuslera skutkuje wzrostem M_S , co Doktorant wiąże z „poprawą” epitaksjalnego wzrostu warstwy magnetycznej.

Następny podrozdział dotyczy analizy pomiarów FMR, na podstawie których Doktorant wyznaczył anizotropię warstw. Ze względu na to, że dla wielu próbek nie można było przeprowadzić pomiarów w polu zewnętrznym skierowanym prostopadle do powierzchni warstwy, pomiary prowadzono dla pola w płaszczyźnie i pola odchylonego o niewielki kąt od normalnej. Jak podkreśla Doktorant błąd wyznaczenia anizotropii jest wówczas stosunkowo duży i wynosi 1×10^6 erg/cm³. Wartość ta częstokroć jest większa od różnic obserwowanych dla warstw o różnym składzie (Fig. 6.6), co niewątpliwie utrudnia interpretację wyników. Drugim czynnikiem ograniczającym jednoznaczną interpretację danych jest skomplikowana struktura linii rezonansowej dla pola prostopadłego (Fig. 6.5), co, jak zauważa Doktorant, świadczy o niejednorodnościach badanych warstw. Mimo tych trudności mgr Chumakowi udało się sformułować kilka ważnych wniosków dotyczących anizotropii. Wykazał, że:

- anizotropia magnetokrystaliczna dla wszystkich badanych warstw jest słaba i dla zerowego pola magnetycznego preferuje położenie namagnesowania w płaszczyźnie warstwy,
- dla warstw $CF_xM_{1-x}S$ nie zaobserwowano systematycznych zmian stałej anizotropii w funkcji parametru x , wykazano natomiast, że jest korelacja pomiędzy stałą anizotropii i polem koercji,
- dodanie do buforowej warstwy Cr subwarstwy Ag skutkuje zmniejszeniem bezwzględnej wartości stałej anizotropii,
- anizotropia powierzchniowa w istotny sposób modyfikuje anizotropię efektywną, przy czym przyczynę ten ma znak ujemny dla warstw CFMS i dodatni dla CFGG.

Właściwości strukturalne badanych warstw Doktorant częściowo omówił w rozdziale trzecim. Natomiast w tej części pracy, w sposób bardziej szczegółowy omawia wyniki dla warstwy CMFS o grubości 50 nm. Zwraca uwagę, na to, że ze względu na małe grubości warstw oraz niedoskonałości epitaksjalnego ich wzrostu wyznaczenie stałych sieci obarczone może być

znacznym błędem. Z tej przyczyny ograniczone zostało do jednej próbki, dla której pomiary te wskazują na występowanie tetragonalnej dystorsji oraz mozaikowość struktury.

Następny podrozdział omawiający wyniki własne mgr Chumak poświęcił właściwościom magnetoelastycznym. Uwzględniając słabą anizotropię magnetokrystaliczną oraz regularną strukturę krystalograficzną, pomiary FMR, których celem było określenie właściwości magnetoelastycznych mogły być ograniczone do pomiaru z polem magnetycznym w płaszczyźnie warstwy. Dzięki temu możliwe było wyznaczenie stałej magnetoelastycznej oraz magnetostrykcji nasycenia dla wszystkich badanych warstw. Ważnym efektem tej części rozprawy, poza wyznaczeniem podanych powyżej parametrów, jest:

- wykazanie, że anizotropia indukowana naprężeniem przyczynia się do obniżenia efektywnej anizotropii badanych warstw,
- zaobserwowanie korelacji pomiędzy namagnesowaniem nasycenia i stałą magnetoelastyczną,
- wyznaczenie, z zależności stałej magnetoelastycznej od grubości warstwy, przyczynku powierzchniowego i objętościowego tego parametru dla warstw CFMS bez buforowej subwarstwy Ag i dla warstw CFGG zawierających taką subwarstwę.

Prezentację wyników własnych mgr Chumak kończy omówieniem tłumienia magnetycznego w badanych warstwach. Parametr ten wyznaczał z szerokości linii FMR. Zastosowanie techniki VNA-FMR (pomiary przy różnych częstotliwościach) pozwoliło rozdzielić poszczególne przyczynki decydujące o poszerzeniu linii rezonansowej. W efekcie dla wysokich częstotliwości, w których przyczynki związane z rozpraszaniem dwu-magnonowym jest niezależny od częstotliwości możliwe było określenie przyczynku związanego z tłumieniem Gilberta i pompowaniem spinów, a w konsekwencji wyznaczenie efektywnego tłumienia (parametr α_{eff}). Wyznaczenie tego parametru dla wszystkich badanych warstw jest ważnym osiągnięciem, tym bardziej, że prezentowane w tabelach wartości α_{eff} są małe. Ponadto, analizując wyniki pomiarów VNA-FMR mgr Chumak wyciąga kilka ważnych wniosków dotyczących tłumienia magnetycznego w stopach Heuslera:

- dla stopu $\text{CF}_x\text{M}_{1-x}\text{S}$ nie obserwuje się prostej korelacji pomiędzy α_{eff} a stężeniem Fe względem Mn, jak również współczynnikiem magnetoelastycznym,
- parametr α_{eff} zależy nie tylko od składu warstwy utworzonej ze stopu Heuslera, ale również od rodzaju warstw buforowej i przykrywającej (w tym przypadku istotny jest efekt pompowania spinów),
- dla układów warstwowych, w których efekt pompowania spinów nie odgrywa istotnej roli wzrost grubości warstwy stopu Heuslera skutkuje zarówno wzrostem stałej magnetoelastycznej jak i efektywnego tłumienia, przy czym oba parametry są wzajemnie skorelowane.

Podsumowując rezultaty badań własnych mgra Chumaka, w zakresie dotyczącym anizotropii, tłumienia i efektu magnetoelastycznego cienkich warstw stopów Heuslera na bazie kobaltu, należy przyznać, że są one w pełni oryginalne i stanowią istotne uzupełnienie dotychczasowej wiedzy o tej grupie materiałów.

Podsumowanie

Praca doktorska mgra Chumaka dotyczy bardzo ważnej, ze względu na właściwości oraz związane z nimi zastosowania, grupy materiałów, jakimi są cienkie warstwy stopów Heuslera. Część omawianych w doktoracie wyników badań została zaprezentowana w publikacji (Ref. 19), której pierwszym autorem i równocześnie wyznaczonym do korespondencji jest mgr Chumak. Świadczy to z jednej strony o tym, że ta część wyników badań została już poddana weryfikacji przez recenzentów renomowanego w zakresie magnetyzmu amerykańskiego czasopisma. Z drugiej natomiast o tym, że rola mgra Chumaka w badaniach tych była dominująca. Znacząca jest ogólna liczba publikacji Doktoranta – jedenaście prac opublikowanych w latach 2014-2019 oraz sześć doniesień konferencyjnych, wśród których jest kilka bezpośrednio związanych z tematem dysertacji. Dlatego również wysoko należy ocenić dorobek mgra Chumaka niezwiązany bezpośrednio z pracą doktorską.

Uwzględniając przytoczone powyżej argumenty, wnioskuję o dopuszczenie mgra Chumaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

