



Kraków, dn. 28.01.2020

Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr Oleksandr Chumak,
pt. „*Magnetoelastic properties, magnetic anisotropy and magnetic damping of Co₂YZ Heusler thin films*”

(wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN, z dnia 28.11.2019)

Informacja wstępna

Stopy Heuslera X₂YZ wykazujące zarówno uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu, polaryzację spinową, oraz termosprężystą przemianę martenzytyczną na przestrzeni ostatnich lat stały się przedmiotem silnego zainteresowania badawczego, tak w aspekcie badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Szereg zjawisk występujących w tych stopach typu magnetyczny efekt pamięci kształtu, gigantyczny magnetoopór, efekty magnetokaloryczny, barokaloryczny, elastokaloryczny, efekt magnetosprężysty, tłumienie magnetyczne i inne klasyfikuje je jako materiały multiferroiczne.

Podstawowym kryterium występowania powyższych efektów jest skład chemiczny tych stopów oraz rodzaj uporządkowania atomowego, determinujący odległości i oddziaływania poszczególnych pierwiastków w komórce elementarnej struktury L2₁ lub B2. Na przykład stopy Heuslera na podstawie NiMn posiadają przemianę martenzytyczną z wysokotemperaturowej fazy austenicznej o wysokiej symetrii do niskotemperaturowego martenzytu o niskiej symetrii, wraz z różnicą namagnesowania tych faz będącą siłą pędną efektu magnetokalorycznego. Ulegają one również w fazie martenzytycznej znaczącym odkształceniom wywołanym polem magnetycznym (odkształcenie jest ok. 10³ razy większe aniżeli magnetostrykcja właściwa dla Terfenolu-D, najbardziej magnetostrykcyjnego materiału) jakie zdolne są przejawiać tego rodzaju materiały, które jest podstawą efektu magnetycznej pamięci kształtu. Mechanizm odkształcenia, inaczej jak w przypadku efektów magnetostrykcyjnych, związany jest z przegrupowaniem wariantów martenzytu i po raz pierwszy zostało zaobserwowane w stopach z układu Ni-Mn-Ga o składzie bliskim stechiometrycznemu tj. Ni₂MnGa. Inną grupą stopów Heuslera są stopy typu Co₂XY, w których odkryto polaryzację spinową dająca nowe możliwości zastosowań tych materiałów w szeroko pojętej spintronice.

Ważnym aspektem zastosowań stopów Heuslera jest sposób wytwarzania determinujący ich końcowe właściwości. Praktycznie wszystkie znane techniki typu hodowla monokryształów, odlewanie materiałów polikrystalicznych poprzez topienie indukcyjne lub łukowe połączone z obróbką cieplną, odlewanie szybkochłodzonych taśm na wirującym walcu,

metody metalurgii proszków lub nanoszenie cienkich warstw obecnie są używane i szeroko opisywane w literaturze.

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są stopy Heuslera Co_2XY w postaci cienkich warstw wykazujące efekt magnetosprężysty, anizotropię magnetyczną i tłumienie magnetyczne, co wpisuje ją najnowsze trendy fizyki magnetyzmu cienkich warstw, które jak dotychczas są niedostatecznie wytłumaczone i posiadają szerokie możliwości aplikacyjne.

Ocena merytoryczna i metodologiczna rozprawy

Istotą recenzowanej pracy było określenie właściwości magnetosprężystych, anizotropii magnetycznej i procesów tłumienia magnetycznego dla serii poczwórnych epitaksjalnych cienkich warstw na osnowie struktury Heuslera typu Co_2YZ . Wszystkie te efekty są silnie zależne od składu chemicznego warstw magnetycznych oraz rodzaju zastosowanych warstw buforowych i pokrywających. W szczególności przeprowadzono badania dla cienkich warstw magnetycznych typu $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$ oraz $Co_2FeGa_{0.5}Ge_{0.5}$ o różnych grubościach oraz różnego typu podłoża i warstwy wierzchniej.

Praca podzielona jest na sześć rozdziałów, zakończona wnioskami, bibliografią i załącznikami. Dodatkowo na końcu autor zamieścił swoje osiągnięcia akademickie i informację na temat przykładowej procedury określenia stałych magnetosprężystych i tłumienia magnetycznego.

Pierwszy, krótki rozdział dotyczy motywacji podjęcia tematyki zawartej w dysertacji oraz jej ogólnego przeglądu. W rozdziale drugim autor przedstawił szeroki opis stopów i związków chemicznych Heuslera od chwili odkrycia poprzez ich rozwój, w szczególności oparty na szerokiej gamie nowych, sukcesywnie odkrywanych właściwości w zależności od składu chemicznego oraz struktury krystalicznej. Materiały te mogą być półprzewodnikami, nadprzewodnikami, o właściwościach magneto-optycznych, magnetosprężystych, z przemianą martensytyczną wykazujące magnetyczny pamięć kształtu i efekt magnetokaloryczny. Jedną z bardziej fascynujących grup stopów Heuslera są materiały ferromagnetyczne półmetaliczne, w których elektrony z jedną orientacją spinu pełnią rolę przewodnika, podczas gdy elektrony z inną orientacją są równocześnie izolatorami (polaryzacja spinowa). Właśnie tego typu materiały należą do grupy stopów Heuslera typu Co_2YZ , które są przedmiotem rozprawy.

Rozdział trzeci dotyczy metod wytwarzania stopów Heuslera, w którym autor większość uwagi poświęca wytwarzaniu cienkich warstw zarówno mono jak i polikrystalicznych. Wskazuje na podstawie dostępnej literatury, że podłoże w postaci monokryształu MgO o orientacji (100) jest najbardziej odpowiednim dla epitaksjalnego wzrostu tych warstw, dlatego też tego typu podłoże zostało użyte w niniejszym opracowaniu. Dodatkowo stwierdził, że zastosowanie warstwy buforowej typu Cr oraz zastosowanie wygrzewania po nałożeniu każdej warstwy prowadzi do najlepszych wyników, ze względu na stabilną strukturę krystaliczną i minimalizację procesów dyfuzyjnych między warstwami. W Rozdziale 3.2 autor przedstawia opis badanych próbek. Zostały wytworzone trzy serie próbek:

1. Siedem próbek z warstwami $Co_2Fe_xMn_{1-x}Si$ ($0 \leq x \leq 1$)
2. Pięć próbek z warstwami $Co_2Fe_{0.4}Fe_{0.6}Si$
3. Pięć próbek z warstwami $Co_2FeGa_{0.5}Ge_{0.5}$

Jakkolwiek wydaje się, że materiał do badań jest bogaty, to w opinii recenzenta nasuwają się tu pewne uwagi. Na stronie 29 brakuje w opisie próbki $x=0.5$, która pojawia się dopiero na str.

60. Poza tym wybór rodzajów próbek dla serii 2 i 3 wydaje się mało logiczny i konsekwentny. W serii 2 są 3 próbki (15, 30, 50 nm) z wierzchnią warstwą Au i odpowiadające im próbki na dodatkowym buforze Ag o grubości 30 i 50 nm, brak jest próbki o grubości 15 nm. Rozumiem, że dla tej serii można wyznaczyć wpływ warstwy buforowej Ag na badane właściwości magnetyczne, jednakże nie dla wszystkich przypadków. Podobnie jest dla serii 3, gdzie są 2 próbki (30, 50 nm) i im odpowiadające próbki na dodatkowym buforze Ag o grubości (15, 30, 50 nm). Znowu brak jest próbki o grubości 15 nm, a co więcej pojawia się dodatkowa tantalowa warstwa wierzchnia o grubości 3 nm. Widać więc, że układy warstw w seriach 2 i 3 są skomplikowane i trudno wskazać jaka była idea ich tworzenia.

W następnym podrozdziale rozdziału trzeciego, autor przedstawia wstępne badania XRD, określane jako prywatna informacja z Institute of Materials Research, Tohoku University. Należy rozumieć, że wyniki te autor otrzymał z niniejszego Instytutu i nie miał wpływu na ich jakość, która różni się dla każdej serii badanych próbek. W szczególności widoczne są zasadnicze różnice w intensywności pików, ich szerokości, wielkości tła itp. Szczególnie w przypadku rys. 3.5 widoczne są silnie poszerzone piki wskazujące na prawdopodobny udział fazy amorficznej oraz sekwencje pików, które nie zostały przypisane żadnej fazie występującej w tych próbkach.

Rozdział czwarty, znowu jest rozdziałem typowo teoretycznym i dotyczy podstawowego opisu zjawiska magnetosprężystego z wyprowadzeniem równania na energię magnetosprężystą zawierającą stałą magnetosprężystą B_{11} , wyznaczaną w dalszy etapie pracy i charakteryzującą właściwości magnetosprężyste badanych próbek.

W rozdziale piątym autor szeroko omawia metody eksperymentalne i urządzenia wykorzystane do przeprowadzenia badań właściwości magnetosprężystych, anizotropii magnetycznej i tłumienia magnetycznego. Badania oparto na zjawiskach rezonansu ferromagnetycznego (FMR), rezonansu ferromagnetycznego modulowanego odkształceniem, analizie VNA-FMR, magnetometrze SQUID oraz technikach dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego X-ray. W tym miejscu należy wskazać, że do badań nie przewidziano, żadnych technik mikrostrukturalnych typu AFM, TEM lub SEM, które obecnie są ogólnie dostępne, co więcej Instytut Fizyki PAN w Warszawie, posiada bardzo dobrze wyposażone laboratorium transmisyjnej mikroskopii elektronowej i znaną w świecie grupę badaczy. Moim zdaniem badania mikrostrukturalne, począwszy od potwierdzenia grubości badanych warstw magnetycznych, buforowych i zewnętrznych poprzez określenie chropowatości powierzchni warstw zewnętrznych, i kończąc na obserwacjach wszystkich interfejsów i zjawisk na nich występujących typu dyslokacje niedopasowania sieci, domieszki pierwiastków w poszczególnych warstwach powstałe w wyniku dyfuzji, struktura i orientacja krystalograficzna (epitaksjalne zależności), uporządkowanie atomowe itp. pozwoliło by na zweryfikowanie uzyskanych wyników badań magnetycznych i wyciągania prawidłowych wniosków popartych eksperymentem.

W tym miejscu chciałbym nadmienić, że bezpośrednio po rozdziale prezentującym opis badanych próbek i wyniki wstępne (XRD) (Rozdział 3), występują relatywnie rozległe rozdziały teoretyczne (Rozdziały 4 i 5), a dopiero później dalsze wyniki badań (Rozdział 6), co utrudnia czytelnikowi analizę wyników.

Rozdział szósty dotyczy wyników badań i ich analizy. W pierwszym podrozdziale (6.1) autor przedstawia wyniki pomiarów namagnesowania nasycenia wykonanych na

magnetometrze SQUID i określone wg wzoru 6.1, uwzględniającego powierzchnię i grubość warstw magnetycznych. Jak wspomniałem wcześniej, autor nie zamieścił żadnych wyników pomiarów grubości warstw, chociaż wspomina w tekście o pomiarach metodą AFM, jednak nie przedstawił konkretnych danych, dlatego należy rozumieć, że namagnesowanie nasycenia było liczone dla grubości warstw przedstawionych na rys. 3.1. Na rys. 6.1 oś odciętych reprezentująca skład chemiczny zaczyna się od wartości ujemnych, co jest błędem i trudno sobie wyobrazić dla jakiego składu ważne jest prawo Slater-Paulinga w punkcie przecięcia z osią rzędnych (namagnesowania nasycenia). Dla wszystkich serii badanych próbek namagnesowanie nasycenia nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury, co autor tłumaczy zmniejszeniem wzbudzenia termicznego zgodnie z teorią wektora fali spinowej Blocha, jednakże brak jakichkolwiek rozważań dlaczego zmienia się namagnesowanie nasycenia ze zmianą składu (Rys. 6.2), czy zastępowanie Mn poprzez Fe zwiększa oddziaływania ferromagnetyczne, czy też zmniejsza? Błędny jest również opis w przypadku rys. 6.3, nie zgadza się wykres z wnioskami autora. Dla 30 nm obserwujemy spadek sygnału po dodaniu bufora Ag, a dla 50 nm wzrost sygnału brak jest więc jednoznacznych konsekwencji wprowadzenia buforu Ag. W ostatni akapicie tego podrozdziału autor stwierdza, że dla wszystkich próbek CFMS i CFGG dodatek warstwy buforowej Ag na powierzchni warstwy Cr powoduje wzrost namagnesowania co pośrednio potwierdza poprawę epitaksjalnego wzrostu. Co w rzeczywistości oznacza ta poprawa?

Podrozdział 6.2 dotyczy pomiarów anizotropii magnetycznej badanych próbek. Należy nadmienić, że wyniki przedstawione w tym rozdziale są relatywnie silnie rozproszone, nie wskazując na proste korelacje pomiędzy badanymi próbkami z danych serii, dlatego też autor w szerokiej dyskusji podjął próbę wytłumaczenia tych niezgodności. Jednakże już od początku rozdziału nasuwają się tu pewne pytania i niejasności. Na rys. 6.5 autor przedstawił przykładowy wykres krzywych rezonansowych dla 50 nm warstwy CFMS. Rodzi się tutaj pytanie, dlaczego w orientacji prostopadłej występuje rozszczepienie pików rezonansowych? Czy przypadkiem kąt pomiędzy wektorem pola magnetycznego a powierzchnią próbki nie jest równy 90° ? Na rys. 6.6 widoczny jest wyraźny brak jakiegokolwiek zależności stałej anizotropii od zmian składu, czym może być to spowodowane? Również na rys. 6.7 pole koercji (H_c) powinno jakoś zależeć od składu, a nie zależy. Wydaje się, że niezgodność występuje również w przedstawieniu zależności anizotropia objętościowa K_v (Rys. 6.10 i 6.11) jest równa współczynnikowi nachylenia. Jednakże, jak widać w obu rysunkach niezależnie od kierunku prostej jest ze znakiem ujemnym.

W podrozdziale 6.3 zostały przedstawiane przykładowe wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej próbki CFMS z 50 nm warstwą buforowa Ag, dla której został potwierdzony epitaksjalny wzrost, jednakże z pewnym zniekształceniem tetragonalnym. Otrzymane wielkości tego zniekształcenia wykorzystano w obliczeniach anizotropii magnetycznej indukowanej odkształceniami. Również wyniki badań rentgenowskich wykorzystano w obliczeniach tłumienia magnetycznego. Jednakże na koniec tego podrozdziału autor stwierdził, że ze względu na niewielką grubość badanych warstw oraz znaczące błędy w pomiarze parametrów sieci zrezygnowano z pomiarów warstw cieńszych niż zamieszczony przykład.

Podrozdział 6.4 dotyczy określenia właściwości magnetosprężystych badanych próbek. W badaniu tym wykorzystano pomiary rezonansu magnetycznego z polem magnetycznym przykładanym równoległe do płaszczyzny próbki. Generalnie stwierdzono, że badane próbki

posiadają relatywnie słabe właściwości magnetoelastyczne. W przypadku próbek z pierwszej serii (zmienny stosunek Fe/Mn) stwierdzono zależność wzrostu stałej magnetoelastycznej ze wzrostem zawartości Fe, jednakże do wielkości $x=0.8$ po czym nastąpił spadek dla $x=1$ zarówno dla stałej magnetoelastycznej jak i namagnesowania nasycenia (rys. 6.13), co jest tego przyczyną? Nie jest również podane w jakim polu występuje to namagnesowanie nasycenia. W przypadku próbek CFMS i CFGG autor przedstawił liniową zależność stałej magnetoelastycznej od odwrotności grubości warstw (rys. 6.14). Przedstawiona zależność liniowa oparta jest na dopasowaniu do dwóch lub trzech punktów pomiarowych obciążonych pewnym błędem, dlatego należy traktować ją jako umowną. Wartości bezwzględne stałych magnetoelastycznych były na podobnym poziomie dla wszystkich badanych serii. Autor przedstawił również rozważania na temat wpływu wielkości tetragonalnego zniekształcenia sieci na wartość stałej magnetoelastycznej w rozbiciu na czynnik objętościowy i powierzchniowy, dochodząc do wniosku, że we wszystkich badanych seriach próbek stała magnetoelastyczna maleje ze zmniejszaniem się grubości warstw magnetycznych. Dlatego też, efekt magnetoelastyczny jest zdecydowanie mniejszy w cienkich warstwach niż w próbkach masywnych, tzn. że wartości bezwzględne stałej magnetoelastycznej objętościowej $B_{11,V}$ są zdecydowanie większe niż bezwzględne wartości stałej magnetoelastycznej B_{11} cienkich warstw.

Podrozdział 6.4 dotyczy badań tłumienia magnetycznego. Określenie właściwości tłumienia magnetycznego półmetalicznych stopów Heuslera typu Co_2XY w postaci cienkich warstw, jak dotychczas jest mało poznane, głównie z braku informacji na temat korelacji pomiędzy tłumieniem magnetycznym a właściwościami magnetoelastycznymi (anizotropią magnetyczną, magnetostrykcją nasycenia) tych warstw. Dlatego też uznaje ten rozdział, jako jedno z większych osiągnięć niniejszej pracy. Jednakże biorąc pod uwagę rozważania teoretyczne przeprowadzone w tym rozdziale, znowu powraca problem struktury krystalicznej, morfologii badanych warstw (jednorodność grubość), defektów sieci krystalicznej. Dlatego sądzę, że tego typu badania są niezbędne w dalszym rozwoju tego zagadnienia.

Pracę kończy rozdział opisowych wniosków, który raczej jest posumowaniem wszystkich wykonanych badań i uzyskanych wyników.

Ocena dorobku

Pan mgr Oleksandr Chumak jest współautorem 11 prac opublikowanych w większości w czasopiśmie posiadających wysoki Impact Factor (IF). Jedną z tych publikacji jest wydawnictwem pokonferencyjnym. W dwóch publikacjach mgr Oleksandr Chumak jest pierwszym autorem, a jedna z nich (*IEEE Trans. Magn.*) dotyczy ściśle zagadnień przedstawionych w rozprawie doktorskiej. Widać więc, że uzyskane wyniki posiadają potencjał publikacyjny i można się spodziewać więcej prac w przyszłości. Mgr Oleksandr Chumak prezentował w postaci wystąpienia ustnego cztery prace na międzynarodowych konferencjach, co ważne wszystkie wystąpienia dotyczyły zagadnień zawartych w rozprawie doktorskiej. Również na konferencjach międzynarodowych prezentował dwie prace w formie plakatów, również związanych z tematyką rozprawy doktorskiej. Można więc się spodziewać, że wyniki zawarte w rozprawie były intensywnie dyskutowane w szerokim gronie specjalistów.

Podsumowując stwierdzam, że dorobek naukowy Oleksandra Chumaka jest na wysokim poziomie i w zupełności wystarcza do ubiegania się o stopień doktora.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pan mgr Oleksandr Chumak przedłożył interesującą pracę doktorską dotyczącą badań zaawansowanych materiałów warstwowych na osnowie stopu Heuslera Co_2XY wykazujących anizotropię magnetyczną, efekt magnetosprężysty i tłumienie magnetyczne. Jak wspomniałem w ocenie merytorycznej i metodologicznej, w moim przekonaniu praca zawiera pewne braki w zakresie badań mikrostrukturalnych i struktury krystalicznej oraz brak konsekwencji w planowaniu badań, tzn. w zakresie systematyki doboru próbek do badań. W szczególności ten drugi aspekt miał wpływ na duże rozproszenie wyników i często brak wyraźnych korelacji mierzonych wartości w funkcji parametrów badanych warstw. Jednakże, oba te zarzuty mogą wynikać z ograniczonego dostępu do technik mikroskopowych i wytwarzania cienkich warstw. Pomimo tego, doktorant wykazał się bardzo wnikliwą interpretacją uzyskanych wyników opartą na dużej wiedzy teoretycznej i wiarogodnych doniesieniach literaturowych.

Mając na względzie powyższe stwierdzam, że recenzowana praca spełnia w stopniu dostatecznym wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone Ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pana mg Oleksandra Chumaka do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Fizyki PAN w Warszawie.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN