

Prof. dr hab. Adam Pietraszko

Wrocław 2014.06.25

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

Wrocław ul. Okólna 2

**Recenzja pracy doktorskiej magistra Andreia Sazanovicha pt:
„Magnetoelectric properties of ferromagnets/ferroelectrics layered heterostructures”**

Praca doktorska pt. „**Magnetoelectric properties of ferromagnets/ferroelectrics layered heterostructures**” Pana Andreia Sazanovicha zrealizowana była pod kierunkiem prof. dr hab. Henryka Szymczaka jako promotora w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Kopro promotorem był dr Aleksander Stognij z Scientific-Practical Materials Research Centre Białoruskiej Akademii Nauk w Mińsku.

Część pomiarów wykonana została przy współpracy z Instytutem Chemii Ogólnej i Nieorganicznej im. Kurnatowa, Rosyjskiej Akademii Nauk w Moskwie oraz w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych we Wrocławiu.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim i liczy 55 stron.

Temat pracy doktorskiej Pana A. Sazanovicha wiąże się z podstawową tematyką badań prowadzonych w IF PAN a dotyczących badań wielowarstwowych układów kompozytowych o specyficznych właściwościach fizykochemicznych. W ostatniej dekadzie zainteresowanie materiałami które wykazują właściwości ferroiczne w tym multiferroiczne gwałtownie wzrosło. W multiferroikach, w wyniku sprzężenia pomiędzy parametrami porządku polaryzacja spontaniczną \vec{P} i namagnesowaniem \vec{M} można się spodziewać efektu magneto-elektrycznego (ME). W wyniku tego efektu w multiferroiku można zmienić polaryzację dielektryczną za pomocą pola magnetycznego \vec{H} , a namagnesowanie za pomocą pola elektrycznego \vec{E} . Sprzężenie pomiędzy \vec{P} i \vec{M} otwiera możliwość projektowania nowych wielofunkcyjnych podzespołów elektronicznych i układów informatycznych. Z uzyskanych wcześniej pomiarów tych materiałów wynika, że duży efekt ME można otrzymać w magnetostrykcyjnych i piezoelektrycznych kompozytach, jak i w heterowarstwach, pomiędzy

którymi występują naprężenia mechaniczne, oraz w wielowarstwowych układach heterostruktur.

Podstawową częścią rozprawy doktorskiej Pana A. Sazanovicha są wyniki badań objętych tytułem rozprawy a przedstawione w czterech publikacjach o zasięgu międzynarodowym:

1. A. Sazanovich, Yu. Nikolaenko, W. Paszkowicz, V. Mikhaylov, K. Dyakonov, Yu. Medvedev, V. Nizhankovskii, V. Dyakonov, H. Szymczak, Magnetic and ferroelectric ordering in the TbMnO₃ film, **Acta Physica Polonica A**, 125(1):128, 2014
2. A. I. Stognij, N. N. Novitskii, S. A. Sharko, A. V. Bespalov, O. L. Golikova, A. Sazanovich, V. Dyakonov, H. Szymczak, M. N. Smirnova, and V. A. Ketsko, Effect of Cobalt Layer Thickness on the Magnetoelectric Properties of Co/PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃/Co Heterostructures, **Inorg. Mater.**, 49(10):1011, 2013
3. A. I. Stognij, N. N. Novitskii, S. A. Sharko, A. V. Bespalov, O. L. Golikova, A. Sazanovich, V. Dyakonov, H. Szymczak, and V. A. Ketsko, Effect of Interfaces on the Magnetoelectric Properties of heterostructures Co/PZT/Co, **Inorg. Mater.**, 50(3):275, 2014
4. A. Stognij, N. Novitskii, A. Sazanovich, N. Poddubnaya, S. Sharko, V. Mikhailov, V. Nizhankovskii, V. Dyakonov, and H. Szymczak, Ion-beam sputtering deposition and magnetoelectric properties of layered heterostructures (FM/PZT/FM)_n, where FM -- Co or Ni₇₈Fe₂₂, **Eur. Phys. J. Appl. Phys.**, 63:21301, 2013.

Wyżej wymienione publikacje są wielo autorskie (9-10 autorów), mgr A. Sazanovich w jednej jest pierwszym autorem a w następnych trzech jest 3, 6 i 6 współautorem. Dodatkowo doktorant jest pierwszym autorem piątej publikacji nie wchodzącej do rozprawy:

A. Sazanovich, J. Pietosa, A. Pashchenko, E. Zubov, V. Dyakonov and H. Szymczak, Influence of stoichiometry on Magnetocaloric Effect in (La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O₃, **Acta Physica Polonica A**, 22(1):162, 2012

Oprócz części z oryginalnymi publikacjami manuskrypt rozprawy zawiera 5 krótkich rozdziałów, obejmujących następujące zagadnienia:

- i. wstęp z zarysem rozwoju badań efektu magnetoelektrycznego, przedstawieniem podstawowych klas materiałów multiferroicznych, omówieniem właściwości termodynamicznych badanych układów oraz sprzężeń pomiędzy efektem magnetoelektrycznym a odkształceniami zwłaszcza w układach horyzontalnych heterostruktur.

- ii. W rozdziale 2 autor przedstawił cele swojej rozprawy. Jednym z głównych zadań było opracowanie technologii otrzymywania powtarzalnych i wysokiej jakości układów cienkowarstwowych wykorzystując metodę jonowego rozpylania. Ferromagnetyczną składową heterostruktur typu Co, Ni, NiFe lub TbMnO₃ osadzano na podłożu ferroelektrycznym typu PbZr_{1-x}Ti_xO₃ lub SrTiO₃. Kolejnym zadaniem było oznaczenie wpływu efektu rozmiarowego na wielkość sprzężenia magnetoelektrycznego w układach heterostruktur w wyniku generowanych naprężeń. Kolejnym zadaniem było oznaczenie roli i właściwości warstwy przejściowej pomiędzy warstwą ferromagnetyczną a ferroelektryczną oraz oznaczenie podstawowych wielkości wpływających na wzrost efektu magnetoelektrycznego. Badania powyższe przyniosły wiele nowych informacji i danych dotyczących układów heterostruktur ważnych nie tylko z punktu widzenia poznawczego ale także ważnych z punktu widzenia różnorodnych zastosowań.
- iii. Trzecia część rozprawy zawiera opis wykonanych eksperymentów. Struktura powierzchni jak i struktury krystaliczne poszczególnych warstw otrzymanych heterostruktur FM/FE były badane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego oraz proszkowych metod dyfrakcji rentgenowskiej.
- iv. Czwarta część rozprawy zawiera krótkie omówienie dotyczące wyników prezentowanych w 4 publikacjach, które zawierają pełne wyniki tytułowych badań.
- v. Ostatnia część zawiera konkluzje.

Do rozprawy należy także część zawierająca odnośniki literaturowe, autor przedstawił 44 referencje związane z tematem pracy.

Wyniki

Pierwsza publikacja obejmuje badania uporządkowania magnetycznego i ferroelektrycznego w układzie cienka warstwa TbMnO₃ osadzona na podłożu SrTiO₃. Pomiar magnetyzacji i polaryzacji pokazują anomalie związane z uporządkowaniem magnetycznym w około 40K i 7K oraz anomalie związane z uporządkowaniem ferroelektrycznym poniżej 27K, polaryzacja znacząco rośnie w niższych temperaturach.

Druga publikacja prezentuje wyniki dotyczące wpływu grubości warstwy metalicznego Co na właściwości magnetoelektryczne w heterostrukturze Co/PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃/Co. W pracy została oznaczona zależność współczynnika α zdefiniowanego jako ME voltage coefficient ($\alpha = dV/(hdH)$) w zależności od grubości h warstwy Co. Struktura warstw

kontrolowana była przy użyciu mikroskopu skaningowego. Optymalna grubość warstwy Co w badanym układzie wynosiła 2-2.5 μm (dla PZT=360 μm).

Trzecia publikacja obejmuje badania związane z rolą warstw przejściowych w heterostrukturze Co/PZT/Co na właściwości magnetoelektryczne. Badana heterostruktura miała warstwy Co o grubości od 1 do 3 μm , a grubość warstwy PZT zmieniała się od 100 do 400 μm , wielkość kryształitów w tej warstwie nie przekraczała 1 μm . Zależność współczynnika α od grubości warstwy Co w tym przypadku wykazuje maksimum dla grubości 2.5 μm (a efekt magnetoelektryczny w temperaturze pokojowej wynosił 9 mV/cmOe). Badania obszaru przejściowego w układzie ferromagnetyk/ferroelektryk metodami XRD potwierdziły istnienie fazy przejściowej między tymi warstwami.

Czwarta publikacja obejmuje badania wielowarstwowych heterostruktur typu (FM/PZT/FM)_n gdzie FM=Co lub Ni₇₈Fe₂₂ dla n \leq 3. Pomiar właściwości magnetoelektrycznych wykazały, że optymalne grubości warstw Co wynoszą 2 μm , a dla PZT 20 μm oraz 80 μm . Stwierdzono, że transfer odkształceń pomiędzy warstwami ferroelektrycznymi i magnetycznymi odgrywa zasadniczą rolę w sprzężeniu magnetoelektrycznym.

Wyniki zaprezentowane w rozprawie pokazują znaczący wkład autora w opracowanie technologii otrzymywania nowych układów heterostruktur oraz w rozwój narzędzi do ich badań. Istotnym wynikiem rozprawy jest określenie optymalnych grubości warstw heterostruktur jak i znalezienie takiego układu wielowarstwowego który wykazuje znacznie wyższy efekt magnetoelektryczny niż wcześniej badane. Autor stwierdza duży wzrost efektu ME poprzez zamianę warstw kobaltowych przez warstwy permalloyu.

Problemem do rozwiązania pozostaje kruchość mechaniczna warstw ferroelektrycznych. Innym problemem który wymaga dopracowania jest bardziej dokładne określenie struktury krystalicznej warstw przejściowych, w rozprawie doktorskiej brakuje szerszej analizy tego zagadnienia. Także dalszych badań wymaga rola wielkości, kształtu kryształitów w warstwach i w obszarach między ziarnowych.

Podsumowanie.

Niewątpliwym atutem pracy Pana A. Sazanovicha jest jej interesująca, bardzo aktualna tematyka jak i bardzo dobry warsztat badawczy autora. Uzyskane wyniki dotyczące nowych układów heterostruktur nie tylko uzupełniają naszą wiedzę o wzajemnym wpływie

sąsiadujących warstw o właściwościach ferromagnetycznych (lub antyferromagnetycznych) oraz ferroelektrycznych znanych materiałów (jak to ma miejsce dla PZT) ale pozwalają także otrzymać nowe układy o specyficznych właściwościach, mogących znaleźć wiele interesujących praktycznych zastosowań. Autor rozprawy wykazuje nie tylko bardzo dobry warsztat eksperymentalny z zakresu badań układów cienkowarstwowych ale także duże umiejętności w zakresie ich analizy.

Rozprawa doktorska napisana jest przejrzysto z wyraźnym zaznaczeniem tych rezultatów, które zostały określone w celach pracy doktorskiej.

Końcowy wniosek.

Stwierdzam, że Pan A. Sazanovich przedstawił rozprawę doktorską zawierającą wiele nowych i znaczących wyników z zakresu badań układów heterostruktur o właściwościach multiferroicznych. Rozprawa doktorska przedstawiona do recenzji spełnia wszystkie warunki formalne stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. W związku z powyższym stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie jej autora Pana Andreia. Sazanovicha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Prof. dr hab. Adam Pietraszko.