

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Andreia Tsarou pt.  
“Wytworzenie i określenie własności strukturalnych, transportowych i magnetycznych  
cienkich warstw i heterostruktur o strukturze perowskitu”

Badania struktur składających się z serii naprzemiennie ułożonych warstw nadprzewodnika (S) i ferromagnetyka (F) o grubościach rzędu nanometrów, są ważną dziedziną badań fizyki nanomateriałów. Podczas gdy w objętościowych materiałach nadprzewodnictwo singletowe i ferromagnetyzm wzajemnie się wykluczają, mogą one współistnieć na odległościach międzyatomowych w strukturach S/F, w których warstwy składowe są przestrzennie rozdzielone, przy czym niewielka odległość między nimi powoduje silne wzajemne oddziaływanie dwóch porządków dalekiego zasięgu, prowadząc do szeregu ciekawych zjawisk i do możliwych zastosowań. Tematem przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej autorstwa mgr. Andreia Tsarou są badania nad wzrostem i własnościami struktur S/F, w których jako warstw nadprzewodzących użyto wysokotemperaturowego nadprzewodnika  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO), zaś jako warstwy ferromagnetyczne posłużyły różne rodzaje manganitów. Badania przedstawione w rozprawie są kontynuacją badań prowadzonych od kilku lat w grupie kierowanej przez prof. Przysługę, i dotyczą bardzo aktualnych problemów, które są przedmiotem zainteresowania w najlepszych ośrodkach na świecie.

Rozprawa składa się z wprowadzenia, pięciu rozdziałów, podsumowania, i spisu literatury. We wprowadzeniu Autor przedstawia, nieco ogólnikowo, motywację do podjęcia tematyki rozprawy, opisuje jej układ, oraz załącza spis 11-tu publikacji, których jest współautorem, powstałych w oparciu o wyniki rozprawy. Prace te opublikowane zostały w latach 2005-2007 w większości w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, co świadczy zarówno o istotnej wadze podjętych w rozprawie zagadnień, jak też o tym, że osiągnięto ciekawe, warte opublikowania wyniki.

Trzy pierwsze rozdziały rozprawy stanowią krótki przegląd podstawowych własności fizycznych nadprzewodników (rozd. 1), manganitów (rozd. 2) oraz heterostruktur F/S (rozd. 3). Rozdziały te są napisane w zasadzie poprawnie, choć mało starannie. Niedociągnięciem jest moim zdaniem ograniczenie rozdziału 3-go do omówienia wyłącznie zjawisk związanych z efektem bliskości, i pominięcie literaturowego wprowadzenia na temat długozasięgowych oddziaływań w strukturach F/S. Mimo pozornej prostoty takich oddziaływań, badania prowadzone w wielu laboratoriach światowych w ostatnich latach pokazały, że mogą one dawać wkład zarówno do modyfikacji temperatury krytycznej warstwy S, jak i do zachowania wirów, włączając w to zjawiska dopasowania sieci wirów do różnych magnetycznych ośrodków kotwiczenia, i ukierunkowania przepływu wirów przez anizotropowe potencjały kotwiczące. Problemy te poruszane są w dalszej części pracy, i szkoda, że zabrakło choćby krótkiego wprowadzenia na ten temat.

Spośród innych, drobnych uchybień muszę zauważyć, że opis tripletowego (długozasięgowego) efektu bliskości obserwowanego w doświadczenia Keizera i in. znalazł się w podrozdziale o strukturach F/S/F, a dotyczy to naprawdę struktur S/F/S. Doświadczenie Stahn'a i inn. na temat profilu namagnesowania na granicy YBCO i manganitu zilustrowane jest rysunkiem 3.6, na którym przedstawiono dwa modele namagnesowania, tymczasem

podpis pod rysunkiem głosi „model namagnesowania”, i brak bliższego wyjaśnienia, o co w którym modelu chodzi. W tej części rozprawy brak jest staranności edytorskiej, co utrudnia czytanie. I tak np. część rysunków zaczerpniętych z literatury jest mało czytelna lub wręcz kompletnie nieczytelna (rys. 2.4, 2.5, 3.4, 3.5); we wzorach (2.2) i (2.3), zacytowanych z pracy Anderson i Hasegawa, definicje występujących wielkości są niewłaściwe (lub ich brak); rys.3.2a jest identyczny z rys.3.4a, a powinien być inny. W wielu miejscach użyto sformułowań żargonowych, takich jak, np. „jedna z warstw ferromagnetyka jest zaczepiona poprzez antyferromagnetyk”, lub, w odniesieniu do ferromagnetyka i nadprzewodnika, „te rodzaje uporządkowania są sobie przeciwne”. Rozumiem, że język polski nie jest językiem ojczystym Autora, szkoda jednak, że takie sformułowania nie zostały poprawione przez promotora.

Rozdział 4 rozprawy dotyczy opisu użytych metod doświadczalnych. Przede wszystkim była to metoda osadzania warstw przy pomocy wysokociśnieniowego rozpylania katodowego, oraz testowe analizy warstw: strukturalna przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej, oraz mikrostrukturalna przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego. Opisano też układy pomiarowe do badań transportowych i magnetycznych, które wykonywano w IFPAN, jak również układ pomiarowy do badań magnetoptycznych, które wykonane zostały w Instytucie Fizyki w Turynie we Włoszech. Zabrakło natomiast podrozdziału na temat metody pomiaru oporności dynamicznej, której badania (przeprowadzone w IFPAN) są przedmiotem rozważań w rozdziale 5; zamiast tego w rozdziale 5-tym znalazło się jedno zdanie na ten temat. Choć nie jest to jasno napisane, rozumiem, że Autor pracował osobiście zarówno nad wzrostem warstw, jak i nad większością pomiarów charakterystycznych wykonanych w IFPAN, choć część badań, wymagająca użycia specjalistycznej aparatury typu TEM, wykonana była we współpracy z innymi zespołami. Nie wiem natomiast, czy Autor brał osobiście udział w badaniach magnetoptycznych. Tym niemniej, spora ilość użytych metod pozwoliła Autorowi dobrze zaznajomić się z podstawowymi metodami charakteryzacji warstw i struktur, i świadczy o dobrym przygotowaniu Autora do przyszej roli badacza.

Rozdział 5 rozprawy poświęcony jest opisowi wyników doświadczalnych. W części 5.1 omówiono różne podstawowe własności kilku rodzajów wyhodowanych heterostruktur. Niejasne jest dlaczego Autor nadał tej części rozprawy tytuł „Własności strukturalne i mikrostrukturalne heterostruktur”, podczas gdy opisuje w niej również własności magnetyczne i transportowe. Omówione są własności trzech grup heterostruktur: (1) LSMO<sub>i</sub>/YBCO, gdzie skrót LSMO<sub>i</sub> oznacza manganit o składzie chemicznym La<sub>0.885</sub>Sr<sub>0.115</sub>MnO<sub>3</sub>, który jest ferromagnetycznym izolatorem; (2) NSMO/YBCO, gdzie NMSO oznacza manganit Nd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>; oraz (3) trójwarstw YBCO/LSMO/YBCO, gdzie LSMO oznacza manganit La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>, który jest metalicznym ferromagnetykiem. Przy tym w przypadku pierwszych dwóch grup wielowarstw wykonano badania strukturalne, transportowe i magnetyczne, w przypadku trójwarstw opisane są wyłącznie badania transportowe i magnetyczne. Niewygodne w czytaniu jest to, że opis badań strukturalnych oraz pozostałych badań dla pierwszych dwóch grup struktur umieszczono nie bezpośrednio po sobie, ale w osobnych odległych od siebie podrozdziałach, w dodatku oznaczenia próbek w obu tych częściach nie zgadzają się, w szczególności na str. 46 na rys.5.2 pokazane jest widmo rentgenowskie z oznaczeniami próbek i dodany jest odnośnik do tabeli 5.3 na str. 62, ale w tabeli tej występują zupełnie inne nazwy badanych supersieci, tak że trudno jest ocenić

czy chodzi o dokładnie tę samą serię, czy zupełnie inną. To samo dotyczy widm z rys.5.4 na str. 48 oraz odpowiedniej tabeli 5.4 na str. 64.

Jak się już przebrnie przez te trudności w czytaniu, to trzeba zauważyć, że widma rentgenowskie wskazują rzeczywiście na znakomitą strukturalną jakość wielowarstw, co potwierdza obserwacja satelitów, w niektórych przypadkach do piątego lub nawet siódmego rzędu włącznie. Natomiast niezbyt zrozumiałe są dla mnie rozważania Autora na temat relaksacji naprężeń w strukturach typu NSMO/YBCO wyhodowanych na dwóch typach podłoży, LSAT (100) oraz NGO (110), opisane na str. 50-52. Dokonując analizy stałych sieci  $c$  dla dwóch wielowarstw na podłożu LSAT, z grubością YBCO równą dwóm oraz trzem stałym sieci, Autor dochodzi do wniosku, że następuje relaksacja naprężeń. Bardzo podobne zmiany stałej  $c$  Autor obserwuje dla wielowarstw o podobnej grubości YBCO wyhodowanych na podłożach NGO. Moim zdaniem dowodzi to, że tam również zachodzi podobna relaksacja, natomiast zaobserwowane zmiany  $c$  dla większych grubości YBCO, pokazane w tabeli 5.1, wynikają prawdopodobnie z błędów doświadczalnych.

Spośród przedstawionych przez Autora wyników badań własności transportowych i magnetycznych tych wielowarstw na uwagę zasługują przede wszystkim badania wielowarstw LSMO<sub>i</sub>/YBCO, czyli z przekładkami z izolującego ferromagnetyka. Zmieniając grubość warstwy YBCO Autor zaobserwował pojawianie się nadprzewodnictwa już w przypadku grubości równej dwóm stałym sieciowym. Wskazuje to na mniejszy efekt dyfuzji nośników z YBCO do izolującego manganitu, niż ma to miejsce dla przekładek wykonanych z metalicznego manganitu LSMO. Z kolei badania wielowarstw NSMO/YBCO pokazały, że magnetyczne własności wielowarstw zależą od typu podłoży. W przypadku osadzania na podłożach LSAT Autor zaobserwował słaby ferromagnetyzm, natomiast dla podłoży NGO moment magnetyczny jest zerowy, wskazujący na porządek antyferromagnetyczny. Szkoda, że Autor nie dyskutuje możliwości przyczyny tej różnicy.

Następna część opisu wyników doświadczalnych znajduje się w podrozdziale 5.2, i dotyczy magnetoptycznych badań wnikania strumienia magnetycznego do nadprzewodzących dwuwarstw YBCO/LSMO oraz YBCO/LSMO<sub>i</sub>, wyhodowanych na podłożach LaAlO<sub>3</sub> (001), zawierających zbliźniaczenia. Zbliźniaczenia te wymuszają powstawanie domen w manganicie. Podczas schładzania próbki w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym następuje nukleacja wirów i antywirów, które kotwiczone są przez prostopadłe składowe momentu magnetycznego w manganicie, wiry tam, gdzie składowa ta jest zgodna z kierunkiem pola wiru, antywiry – tam gdzie przeciwna. W tym miejscu zabrakło podstawowego wzoru, który w prosty sposób opisuje to zjawisko. Jeśli w warstwie F istnieją niejednorodności namagnesowania takie jak struktura domenowa, to oddziałują one z polem magnetycznym wiru oraz wytwarzają prądy ekranujące w warstwie S, które oddziałują z polem wiru. Jak zostało to pokazane np. w pracy Milosevic, Yampolskii, Peeters, Phys. Rev. B 66, 174519 (2002), oddziaływania te łącznie prowadzą do powstania efektywnego potencjału kotwiczącego wir, który ma postać:  $U = -\mathbf{h}_v \cdot \mathbf{m}$ , gdzie  $\mathbf{m}$  jest momentem magnetycznym domeny, zaś  $\mathbf{h}_v$  jest polem magnetycznym wiru. Zgodnie z tym wzorem wiry są przyciągane przez momenty magnetyczne o kierunku zgodnym z polem magnetycznym wiru, oraz odpychane przez momenty ustawione przeciwnie.

Ciekawą obserwacją jest to, że w przypadku manganitu LSMO kotwiczenie wirów odbywa się wzdłuż ścianek domenowych, (wewnątrz domen moment jest ustawiony w płaszczyźnie), natomiast w LSMO<sub>i</sub> po przyłożeniu wysokiego pola (do nasycenia) moment magnetyczny ma dużą składową prostopadłą w całym obszarze domen, co powoduje

kotwiczenie w całym ich obszarze. Niestety w pracy brak jest sugestii skąd mógłby ewentualnie pochodzić ten efekt innego ustawiania momentów. Poza tym rozdział napisany jest nieco chaotycznie, np. najpierw Autor pokazuje obraz strumienia wnikającego do próbki w temperaturach poniżej  $T_c$  (rys.5.38), i nie pisze, że obraz został otrzymany po uprzednim nasyceniu warstwy manganitu w  $T > T_c$  – taką konkluzję można dopiero wysnuć po przeczytaniu opublikowanych artykułów, których Autor jest współautorem.

Innym ciekawym zjawiskiem jest, zaobserwowana po przyłożeniu dodatniego zewnętrznego pola magnetycznego, zależność szybkości dyfuzji wirów do próbki od wzajemnej polaryzacji wnikających wirów i momentu magnetycznego ścianki domenowej; dyfuzja jest większa, gdy moment jest zgodny z kierunkiem pola wiru, i mniejsza, gdy jest on przeciwny. Autor tłumaczy ten efekt obecnością wirów i antywirów uprzednio spuląpkowanych podczas schładzania w zerowym polu, co jakoby powoduje anihilację nowych wirów tam, gdzie istniały antywiry. Taka anihilacja oczywiście zachodzi, ale jest to efekt mały, główna część zjawiska moim zdaniem pochodzi stąd, że wiry są odpychane przez odwrotnie spolaryzowane momenty ścianek. Aby sprawdzić, która z tych interpretacji jest słuszna, wystarczy porównać wielkość indukcji magnetycznej w obszarze ścianek w próbce schłodzonej w zerowym polu, ze zmianą indukcji w obecności przyłożonego pola. Niestety takiego porównania w rozprawie nie ma, ale jest w opublikowanym artykule (Appl. Phys. Lett. 86, 152501 (2005), wstawka na rys. 2), gdzie widać jasno, że zmiana indukcji w pobliżu odwrotnie spolaryzowanej ścianki jest większa, niż wywołana jedynie antywirami.

Podobny problem mam z tłumaczeniem obserwacji modulacji prądu krytycznego w próbce YBCO/LSMOi. Autor pisze, że wynika ona z faktu odpychania wirów nowo wytworzonych z wirami spontanicznie zaindukowanymi z taką samą polarnością. Problem polega na tym, że u podstaw tego efektu leży oddziaływanie pomiędzy wirami i momentem magnetycznym domeny. Tam, gdzie jest ono przyciągające, wiry wnikają łatwo, tam, gdzie jest odpychające (a więc domena ujemna) wiry nie wnikają, gromadzą się na brzegu próbki, dając zwiększoną na brzegu wartość indukcji, większy gradient indukcji, w więc zwiększoną gęstość prądu krytycznego. Do tego efektu nie trzeba wcale spontanicznie indukowanych wirów, nawet gdyby ich nie było, przyłożenie zewnętrznego dodatniego pola wywołałoby gromadzenie wirów na brzegu tam, gdzie mamy ujemną domenę.

Wszystkie te uwagi nie zmieniają faktu, że obserwacje opisane przez Autora uważam za jedno z ważniejszych w tej pracy, gdyż są to jedno z niewielu w literaturze dobrze udokumentowane obserwacje wpływu sztucznie wytworzonego kotwiczenia wirów w YBCO na ich dynamikę. Bardzo mi brakuje tutaj porównania wyników Autora z innymi tego typu badaniami opisanymi w literaturze.

W rozdziale 5.3 opisane są pomiary dynamicznego oporu w trójwarstwach LSMO/YBCO/LSMO. Badania te miały na celu próbę wyjaśnienia pochodzenia bardzo dużego magnetooporu, obserwowanego w tego typu trójwarstwach w pobliżu temperatury krytycznej. Magnetoopór pochodzi stąd, że temperatura krytyczna warstwy nadprzewodzącej ulega modyfikacji w obecności momentu magnetycznego warstw manganitów. Pierwsze doniesienia w literaturze na ten temat interpretowały efekt jako zjawisko tzw. odwrotnego zaworu spinowego. W obecnych pomiarach wykonano po raz pierwszy badania dynamicznego magnetooporu w dwóch konfiguracjach prądu płynącego przez YBCO: w konfiguracji CIP, czyli wzdłuż warstwy YBCO, oraz w poprzek struktury, w konfiguracji CPP. Trójwarstwa była asymetryczna, to jest grubości warstw LSMO były różne, a to po to, aby różne były pola koercji, tak aby odwrócenie momentów wierzchniej i spodniej

warstwie manganitu następowało w różnych polach, i aby można było określić jak zmienia się magnetoopor z wzajemnym ustawieniem momentów w obu warstwach manganitów.

Wyniki pokazują, że w obydwu konfiguracjach prądu obserwuje się maksima i minima magnetooporu, przy czym maksima pojawiają się dla pól koercji, co jasno wskazuje na to, że uporządkowanie warstw manganitów odgrywa istotną rolę. Autor proponuje interpretację w oparciu o zjawiska bliskości: efekt skrzyżowanego odbicia Andreeva, plus, dla wyższych pól, zjawisko wspólnego tunelowania elastycznego.

Nie negując, że taka interpretacja jest możliwa, chcę zwrócić uwagę na kilka problemów, które nie zostały przedyskutowane w rozprawie.

Po pierwsze, pomiary magnetyzacji trójwarstwy nie dają jednoznacznego dowodu na to, że istnieje obszar pól, dla których obie warstwy LSMO są uporządkowane przeciwnie. Autor wykonał badania pojedynczej warstwy LSMO, która pokazywała niższe pole koercji, niż to zmierzone dla trójwarstwy, ale nie dowodzi to jeszcze, że w trójwarstwach istnieją na tyle odległe dwa pola koercji, że można mówić o dwóch odwrotnie i jednorodnie namagnesowanych warstwach manganitu. Raczej mamy do czynienia z jedną warstwą w nasyceniu, a drugą w ogonie procesu przemagnesowania, czyli zawierającą pewną ilość nieodwróconych domen resztkowych – dane literaturowe pokazują, że zwykle takie domeny resztkowe istnieją w bardzo szerokim zakresie pól, przewyższającym nawet do 10-ciu razy pola koercji – a dają one nikły wkład do zwykłego pomiaru namagnesowania.

Innym problem jest to, że obecność YBCO może mieć wpływ na własności magnetyczne LSMO. W cytowanej w rozprawie pracy Chakhalian i inn. (Nature Phys. 2, 2006) zaobserwowano metodą rozpraszania neutronów, że przy obniżaniu temperatury poniżej  $T_c$  w obecności pola magnetycznego następuje nukleacja domen w warstwie manganitu, co, jak autorzy zasugerowali, prawdopodobnie jest wywołane obecnością wirów i ich długozasięgowym oddziaływaniem z warstwą ferromagnetyczną.

Wreszcie, istnieje też możliwość wpływu niejednorodności namagnesowania warstw F (czyli domen resztkowych) na nukleację nadprzewodnictwa na skutek długozasięgowych oddziaływań. Badania tego zjawiska prowadzi się od niedawna, ale wiadomo, że wpływ ten może prowadzić do istotnej zmiany diagramu fazowego nadprzewodnika, tak, że maksimum  $T_c$  przesuwa się do niezerowego pola magnetycznego (Aladyshkin i Moshchalkov, Phys. Rev. B 74, 064503 (2006), i cytowania w tej pracy). Przy przemiataniu polem magnetycznym w okolicach pola koercji mogą pojawić się maksima i minima w magnetooporze o podobnym charakterze, jak to opisano w rozprawie. Efekt dotychczas obserwowano jedynie w przypadku niskotemperaturowych nadprzewodników, gdzie zmiany  $T_c$  sięgają kilku procent wartości  $T_c$ . Nie ma powodu sądzić, że podobne zjawisko nie występuje w YBCO, choć trudno przewidzieć jego wielkość. Dopóki nie podejmie się próby obserwacji takiego efektu w strukturach YBCO/manganit, nie można go wykluczać.

Rozdział 5.4 rozprawy poświęcony jest otrzymywaniu dwuwarstw multiferroik/YBCO, gdzie multiferroik jest materiałem, w którym występuje jednocześnie faza ferroelektryczna i porządek magnetyczny. Autor opracował technologię wzrostu warstw multiferroika  $\text{BiFeO}_3$  na podłożach LSAT oraz  $\text{SrTiO}_3$ , z dwoma rodzajami warstw buforowych, LSMO oraz YBCO, i zbadał, że warstwy wykazują słabe uporządkowanie magnetyczne z osią łatwą prawdopodobnie w kierunku [111]. Wynik ten jest obiecujący dla dalszych prac nad wytworzeniem struktur multiferroik/nadprzewodnik.

Ostatnią częścią rozprawy jest podsumowanie, które (podejrzewam przez niedopatrzanie) jest napisane jakby dwukrotnie, najpierw „prozą”, a następnie w punktach.

Podsumowując całość mojej recenzji, uważam, że Autor otrzymał wiele cennych wyników w dziedzinie wzrostu i podstawowej charakteryzacji struktur S/F. Za najciekawsze części rozprawy uważam jednak te, w których wykonano nieco bardziej zaawansowane badania fizyczne zjawisk występujących w strukturach S/F, w więc badania magnetoptyczne kotwiczenia magnetycznego w YBCO, oraz badania dynamicznej oporności trójwarstw. Mimo wszystkich moich krytycznych uwag, uważam, że rozprawa jest bardzo wartościowym wkładem do badań nad własnościami struktur S/F.

Stwierdzam, że praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr Tsarou do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

10.03.2008

Marita Cepelak