

Prof. dr hab. Czesław Kapusta
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

22.07.2022.

**Opinia o rozprawie doktorskiej mgr Przemysława Nawrockiego
zatytułowanej „Structural and magnetic properties of Co thin and ultra-thin films -
⁵⁹Co NMR study”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, której autorem jest mgr Przemysław Nawrocki została zrealizowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, pod opieką dr hab. Marka Wójcika, profesora IFPAN. Napisana jest w języku angielskim, a jej przedmiotem są badania cienkowarstwowych epitaksjalnych układów $\text{Co}_{1-x}\text{Au}_x$, $\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x$ oraz Co nanoszonych na różnych podłożach, z różnymi warstwami pokrywającymi i o różnych grubościach, a także cienkich polikrystalicznych warstw Co implantowanych jonami tlenu. Badania zostały przeprowadzone w IFPAN i na Katolickim Uniwersytecie w Leuven w Belgii oraz na Uniwersytecie w Białymstoku. Ich wyniki zostały opublikowane w następujących pracach:

P. Nawrocki, J. Kanak, A. Pietruczik, A. Wawro and M. Wójcik, Epitaxial $\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x$ thin film alloys studied by ⁵⁹Co NMR, *Journal of Alloys and Compounds* **788** (2019) 559,
A Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, P. Nawrocki, E. Milińska, A. Pietruczik, M. Wójcik,
P. Mazalski, J. Kanak, K. Oleffs, F. Wilhelm, A. Rogalev and A. Maziewski, Engineering the magnetic anisotropy of an ultrathin Co layer sandwiches between films of Mo or Au, *J. Phys. D: Applied Physics* **50** (2017) 215004,
E. Menéndez, J. Demeter, J. Van Eyken, P. Nawrocki, E. Jędryka, J.F. Lopez-Barbera, J. Nogués, A. Vantomme and K. Temst, Improving the magnetic properties of Co-CoO systems by designed oxygen implantation profiles, *ACS Applied Materials & Interfaces* **5** (2013), 4320.

Są również, jak podaje Autor, zawarte w dwóch pracach będących w przygotowaniu:

P. Nawrocki, L. Gładczuk, M. Wójcik, Structural changes of Co thin films on Au buffer with the increasing Co thickness- ⁵⁹Co NMR studies,

P. Nawrocki, M. Wójcik, E. Jędryka, E. Menéndez, J. Nogués, A. Vantomme, K. Temst, Influence of O⁺ ions implantation on structural and magnetic properties of Co thin films studied by ⁵⁹Co NMR technique.

Rozprawę rozpoczynają „Abstract”, „Preface” i „Introduction”. Po nich znajdujemy rozdział „NMR technique”, przedstawiający metodę NMR, jej specyfikę w zastosowaniu do materiałów magnetycznych, użytą aparaturę i opis preparatyki próbek, a następnie najbardziej obszerną część - „NMR results and discussion” zawierającą prezentację wyników i ich dyskusję dla poszczególnych grup badanych materiałów. Następnie przedstawione są wnioski – „Conclusions”, a całość kończy spis literatury obejmujący 112 pozycji oraz lista osiągnięć Autora zawierająca 4 prace opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych i 8 prezentacji konferencyjnych, w tym 2 prezentacje ustne na konferencjach międzynarodowych. Rozprawa jest ilustrowana trzydziestoma siedmioma rysunkami i wykresami a wybrane dane są przedstawione w jednej tabeli.

Zastosowanie techniki magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliło uzyskać unikatową informację z poziomu lokalnych otoczeń atomów kobaltu, zarówno co do symetrii (sekwencji ułożenia atomów) najbliższego otoczenia (hcp, fcc), jak i obecności w nim atomów domieszek oraz ich lokalnego wpływu na magnetyzm, a także odnośnie lokalnego charakteru właściwości magnetycznych typu „miękki” lub „twardy” magnetycznie. Autor skorzystał tutaj z doświadczenia Promotora i grupy badawczej z IFPAN rozwijającej i z powodzeniem stosującej tą technikę, która jest szczególnie wymagająca w zastosowaniu do materiałów magnetycznych, dając w zwrocie możliwość wglądu w lokalną strukturę i lokalny magnetyzm.

Pierwszą grupą materiałów prezentowanych w pracy są cienkie warstwy kobaltu i jego stopów: Co_{1-x}Au_x (1-5% Au) i Co_{1-x}Mo_x (1-10% Mo) o grubości od 10 nm do 30 nm nanoszone epitaksjalnie na podłoża szafirowe z warstwą buforową wanadu (110) lub złota (111). Analiza widm NMR ⁵⁹Co pokazała, że struktura warstwy stopu silnie zależy od jej grubości i od rodzaju warstwy buforowej, wykazując strukturę hcp dla cienkich i mieszaną hcp-fcc dla najgrubszych warstw stopu. Stwierdzono, że magnetycznie miękka faza hcp pojawiająca się obok głównej, magnetycznie twardej fazy hcp z domieszkowaniem Au, jest przypuszczanie prekursorem fazy fcc, która jest magnetycznie miękka. Zaobserwowane zostały również linie satelitarne odpowiadające obecności sąsiadów Au w fazie fcc, przy braku takiego efektu dla fazy hcp. Dla cienkich warstw Co_{1-x}Mo_x stwierdzono kilkakrotnie większy wpływ Mo na pole nadsubtelne Co, niż w przypadku Au. Oszacowania Autora pokazują, że 3 atomy Mo w najbliższym sąsiedztwie Co zredukują jego pole nadsubtelne do zera,

co będzie odpowiadać niemagnetycznemu stanowi kobaltu. Wyniki te warte byłby porównania z obliczeniami teoretycznymi.

Badania NMR warstw Co o grubości 3 nm nanoszonych na warstwie buforowej Au lub Mo oraz z warstwą przykrywającą Au lub Mo pokazały, że spośród tych czterech kombinacji tylko w układzie Mo/Co/Mo obok dominującej fazy hcp pojawia się również faza fcc, co jest spowodowane wpływem buforu Mo. Zastosowanie warstwy pokrywającej Au eliminuje fazę hcp, co zostało przypisane naprężeniom wprowadzonym przez tę warstwę pokrywającą. Powoduje to również, że warstwa Co jest bardziej jednorodna, co przejawia się w zmniejszeniu udziału sygnału NMR z granic ziaren. Badania układu Au/Co/Au dla różnych grubości warstwy Co w zakresie 1.5 do 10 nm pozwoliły w szczególności zaobserwować różnice w lokalnej strukturze i lokalnych właściwościach magnetycznych (pola nadsubtelne, anizotropia magnetyczna) pomiędzy warstwami nieciągłymi (grubość < 2.5 nm), a ciągłymi (grubość > 2.5 nm). Przejawiają się one między innymi w mniejszej wartości pola nadsubtelnego w fazie hcp i w bardziej jednorodnej heksagonalnej strukturze grubszych, ciągłych warstw oraz w znacznym obniżeniu lokalnej anizotropii magnetycznej odzwierciedlającej się w zmniejszeniu „pola przywracającego” (NMR restoring field) przy przejściu od warstw nieciągłych do ciągłych. Zaobserwowano również bardzo ostrą granicę atomową pomiędzy buforem Au, a warstwą Co w cieńszych, nieciągłych warstwach, przejawiającą się w obecności i odpowiedniej intensywności linii NMR konfiguracji z trzema najbliższymi sąsiadami Au, odpowiadającej takiej granicy.

W grupie materiałów badanych w rozprawie są również układy cienkowarstwowe Au/Co/Au i Au/Co/CoO napromieniowywane wiązką jonów tlenu. Występuje w nich efekt magnetycznej „polaryzacji wymiennej” (exchange bias), związany ze sprzężeniem pomiędzy fazą ferromagnetyczną (Co), a antyferromagnetyczną (CoO), który jest wykorzystywany w zapisie informacji i w spintronice. Badania NMR pokazały wzrost lokalnej anizotropii magnetycznej Co (NMR restoring field) po implantacji, przypisany oddziaływaniu z wytworzonym CoO. Zaobserwowano znaczny wzrost nieporządku strukturalnego, ale nie stwierdzono zmian lokalnej struktury (hcp - fcc) w wyniku napromieniowania. Dla próbki silnie napromieniowanej zaobserwowano linię NMR od CoO. Porównanie wyników dla Au lub Mo próbek poddanych wygrzewaniu i przed wygrzewaniem pokazało silne zmiany w strukturze, przypisane rekrytalizacji i migracji jonów tlenu z wnętrza warstw Co. Obniżenie wartości pola przywracającego (NMR restoring field) odzwierciedla

osłabienie efektu polaryzacji wymiennej, związane z redukcją efektywnej powierzchni granic ferro-antyferromagnetyk w wyniku wygrzewania.

Praca zredagowana jest w sposób przejrzysty, z odpowiednim odniesieniem do źródeł literaturowych, a jej język angielski jest na wysokim poziomie, dobrze zrozumiały. Błędy typograficzne, czy niuanse w rodzaju „in case” – „in the case” są nieliczne i nie ma potrzeby ich szczegółowo wymieniać, może oprócz przypadku oznaczenia H_{opt} , wzór 2.2.1.5, które nie jest zdefiniowane, ani później używane. Można też mieć pewne zastrzeżenia do opisów niektórych rysunków, które zawierają dyskusję wyników przedstawionych na rysunkach, nie podając jakie wielkości, czy zależności są na nich zaprezentowane. W aspekcie pochodzenia obserwowanego sygnału NMR komentarza wymagałaby sprawa wzajemnej relacji kierunku namagnesowania/lokalnego namagnesowania i zmiennego pola B_1 , jako że dla małych grubości warstw mamy do czynienia z anizotropią prostopadłą, a dla dużych grubości – z równoległą do powierzchni warstwy.

Rozprawa pod względem merytorycznym jest bardzo wartościowa. Przedstawia unikatowe wyniki dotyczące lokalnej struktury i lokalnych właściwości magnetycznych z czułością/rozdzielczością co do typu konfiguracji atomowej, w zależnościach od kilku parametrów. Są to ważne aspekty z zakresu badań podstawowych fizyki materiałowej, a uzyskane wyniki mają również duży walor aplikacyjny, jako że badane układy cienkowarstwowe są bardzo ważnymi materiałami dla zastosowań spintronicznych i do zapisu informacji. Podsumowując stwierdzam, że rozprawa spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie jej Autora, magistra Przemysława Nawrockiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

