

Dr hab. Ryszard Gieniusz, prof. UWB.

Wydział Fizyki

Uniwersytetu w Białymstoku

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Rogera Kalviga, pt. "Lokalna struktura i własności magnetyczne epitaksjalnych warstw  $Mn_5Ge_3$  domieszkowanych węglem"

Ograniczenia konwencjonalnej technologii przekazywania informacji poprzez ruch ładunków, takie jak ograniczenia w prędkości czy bariera w miniaturyzacji, kierują świat nauki ku wykorzystaniu spinowego stopnia swobody elektronu. Ograniczenie strat energii umożliwiłoby również zastąpienie elektronu innymi kwazicząstkami takimi jak np. magnony. W przypadku spinu elektronu przekazywanie informacji może odbywać się poprzez przesyłanie spolaryzowanego prądu spinowego z materiału ferromagnetycznego do np. półprzewodników. Czyniłoby to możliwość bezpośredniego zintegrowania urządzeń spintronicznych z obecnie stosowaną technologią bazującą na krzemie i germanie. Spośród wielu ferromagnetyków, metaliczny  $Mn_5Ge_3$  wydaje się być bardzo dobrym kandydatem, który może spełnić wiele oczekiwań koniecznych do realizacji urządzeń wymagających przekazywanie spinowo spolaryzowanych elektronów do germanu.

$Mn_5Ge_3$  charakteryzuje się korzystnymi cechami takimi jak wysoka polaryzacja spinowa, tworzenie ostrej między powierzchni na granicy z germanem, wysoka jakość kryształów oraz wysoka temperatura Curie, z możliwością podniesienia jej nawet do 430 K poprzez domieszkowanie węglem. Dodatkową zaletą cienkowarstwowych warstw epitaksjalnych  $Mn_5Ge_3C_x$  na germanie jest silna anizotropia magnetyczna, stwarzająca możliwość zastosowania w urządzeniach nowej generacji służących do zapisu i gromadzenia informacji. Wybór tego interesującego materiału jako przedmiotu badań w recenzowanej pracy doktorskiej jest więc trafny i w pełni uzasadniony.

Celem rozprawy doktorskiej mgra Rogera Kalviga było zbadanie lokalnych właściwości strukturalnych i magnetycznych epitaksjalnych warstw  $Mn_5Ge_3$  oraz domieszkowanych węglem warstw  $Mn_5Ge_3C_x$ , w szczególności wyjaśnienie źródeł anizotropii magnetycznej oraz zbadanie zmian anizotropii pod wpływem domieszkowania węglem. W celu realizacji tak postanowionych zadań mgr Kalvig wykonał szereg eksperymentów jądrowego rezonansu magnetycznego na jądrach izotopu manganu  $^{55}Mn$  ( $^{55}Mn$  NMR) badając kilka serii próbek różniących się grubością i zawartością domieszki węgla. Badania NMR były prowadzone w temperaturach helowych, zarówno w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego jak i w silnym polu zorientowanym w dwóch kierunkach – w płaszczyźnie warstwy oraz prostopadle do niej. Eksperymenty te, stanowiące zasadniczą część pracy, mgr Kalvig poprzedził pomocniczymi pomiarami anizotropii magnetycznej wykonanymi metodą rezonansu ferromagnetycznego (FMR) i uzupełnił je mikromagnetyczną symulacją zachowania struktury domenowej w polu magnetycznym wykonaną z zastosowaniem oprogramowania OOMMF. Pomiary FMR zostały wykonane w pasmach X i Q w szerokim zakresie temperatur od helowych do pokojowej.

Dorobek naukowy doktoranta stanowią dwie publikacje w czasopismach J. Phys. D Appl. Phys z 2017 roku oraz Phys. Rev. B z 2018 roku, pięć konferencyjnych wystąpień plakatowych oraz trzy wystąpienia ustne. Wyniki badań wpływu węgla na właściwości  $Mn_5Ge_3C_{0.2}$  były przedmiotem dwóch prac - wystąpień ustnych na konferencjach w latach 2015 i 2016. Doktorant informuje, że publikacja dotycząca badań NMR w warstwach domieszkowanych węglem jest obecnie w przygotowaniu.

Recenzowana rozprawa doktorska składa się z pięciu rozdziałów, z których dwa pierwsze są wprowadzeniem dotyczącym badanych cienkich warstw  $Mn_5Ge_3$  i  $Mn_5Ge_3$  domieszkowanych węglem oraz zapoznają czytelnika z technikami eksperymentalnymi stosowanymi do badania powyższych materiałów. W rozdziale trzecim autor opisał wyniki badań rozkładu przestrzennego momentów magnetycznych w strukturze domenowej oraz zależności stałej anizotropii jednoosiowej w funkcji grubości warstwy  $Mn_5Ge_3$  oraz w funkcji koncentracji węgla. Rozdział czwarty dotyczy badań warstw  $Mn_5Ge_3$  niedomieszkowanych węglem za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego na jądrach  $^{55}Mn$ . Opisane w nim zostało pochodzenie pola nadształnego w obu położeniach manganu a także jego anizotropia ujawniona badaniami w zewnętrznym polu magnetycznym. Rozdział ten podsumowują wyniki badań NMR na serii warstw  $Mn_5Ge_3$  w funkcji grubości, gdzie pokazano, że spontaniczne przeorientowanie namagnesowania w funkcji grubości warstwy potwierdza wnioski dotyczące anizotropii pól nadształnych.

Rozdział piąty poświęcony jest analizie wpływu węgla na lokalne właściwości epitaksjalnych warstw  $Mn_5Ge_3C_x$  badanego za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego. Na końcu rozprawa podsumowana jest najważniejszymi wynikami i wnioskami oraz zawiera spis źródeł bibliograficznych. W załączniku A przedstawiono wyprowadzenie wyrażenia na zależność częstotliwości jądrowego rezonansu magnetycznego od zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie w nienasyconej magnetycznie próbce. Załącznik B zawiera wyprowadzenie wyrażenia na zależność częstotliwości jądrowego rezonansu magnetycznego od kąta między wyróżnionym kierunkiem w płaszczyźnie warstwy i kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy.

Kolejne etapy pracy obejmowały:

- (i) (i) udział w wytworzeniu wysokiej jakości (potwierdzonej technikami XRD i RHEED) cienkich warstw  $Mn_5Ge_3$  oraz  $Mn_5Ge_3C_x$  na podłożu Ge(111) za pomocą techniki epitaksji z fazy stałej w komorze epitaksji z wiązki molekularnej (MBE),  
(ii) wykonanie mikromagnetycznych symulacji rozkładów namagnesowania w warstwie  $Mn_5Ge_3$  o: grubości 30nm i parametrze Q (tzw. „quality factor”) o wartości mniejszej od 1. Symulacje te prawidłowo odtworzyły eksperymentalnie wyznaczone pętle histerezy oraz potwierdziły istnienie w tym materiale złożonej paskowej struktury domenowej (z pewnymi zastrzeżeniami opisanymi w końcowej części recenzji) z domenami domykającymi,  
(iii) obserwacje, w pomiarach FMR w paśmie X, akustycznych wzbudzeń rezonansowych w polach rezonansowych o amplitudach poniżej nasycenia. W konfiguracji prostopadłej pola magnetycznego H widoczny był rezonans jedynie wtedy gdy pole H było zmniejszane po uprzednim nasyceniu próbki. Wiąże się to z tym, że obserwacja rezonansu akustycznego uwarunkowana jest pojawieniem się stabilnej konfiguracji przeciwnie skierowanych momentów magnetycznych w domenach.

(iv) wyznaczenie stałej magnetycznej anizotropii jednoosiowej (z pomiarów FMR w paśmie Q) w funkcji temperatury i grubości próbek. W warstwach  $Mn_5Ge_3C_x$  zaobserwowano wpływ domieszkowania węgla na obniżenie stałej anizotropii magnetycznej,

(v) wykonanie eksperymentów NMR na próbkach niedomieszkowanych oraz analiza wyników. Rejestrowane sygnały  $^{55}Mn$  NMR z położenia 4(d) oraz 6(g) były dobrze odseparowane w skali częstotliwości, co pozwoliło na selektywną obserwację w każdym z tych położenia wpływu takich czynników jak zewnętrzne pole magnetyczne, grubość warstwy i wielkość domieszki węgla na lokalne pole na jądrze  $^{55}Mn$ . Wykazano, że dominujący wkład do pola nadsubtelnego w obu położeniach manganu pochodzi od członu kontaktowego Fermiego, który jest izotropowy. To pozwoliło na wydzielenie wkładu anizotropowego oraz jego analizę. Badania w polu magnetycznym prostopadłym do powierzchni warstwy pozwoliły ponadto określić orientację gradientu pola elektrycznego na jądrach  $Mn^{II}$ : jest on skierowany wzdłuż osi  $c$ , czego konsekwencją jest dwukrotne zmniejszenie wielkości rozszczepienia kwadrupolowego towarzyszące zmianie orientacji namagnesowania od osi  $c$  do płaszczyzny warstwy.

W prostopadłym do warstwy zewnętrznym polu magnetycznym  $H$  zaobserwowano ze wzrostem  $H$  najpierw stałą częstość linii (efekt kompensowania pola  $H$  przez pole odmagnesowania) do wartości pola  $H$  nasycenia a następnie zmniejszanie częstości dla pola  $H$  powyżej nasycenia. Oszacowane nachylenie przebiegu  $f(H)$  były zbliżone do stałej żyromagnetycznej jąder  $^{55}Mn$ . Świadczy to tym, że sygnał NMR pochodzi z obszarów o namagnesowaniu zgodnym z kierunkiem  $c$ , a to pozwoliło określić dobrze zdefiniowaną wartość pola nadsubtelnego dla tego kierunku namagnesowania.

Eksperymenty  $^{55}Mn$  NMR w zewnętrznym polu magnetycznym zorientowanym w płaszczyźnie warstwy wykazały, że w niedomieszkowanych warstwach  $Mn_5Ge_3$  w obu położeniach manganu istnieje silna anizotropia pola nadsubtelnego pomiędzy kierunkiem  $c$  a płaszczyzną warstwy, dodatkowo modulowana w położeniu  $Mn^{II}$  silną anizotropią w płaszczyźnie, zmieniającą się w granicach od 0 do ok. +3.6 T. Zależności te doktorant dobrze opisał opracowując teoretyczny model przebiegu częstotliwości rezonansowych w funkcji natężenia pola zewnętrznego. Obserwowane różnice wielkości pól nadsubtelnych wynikają z anizotropii orbitalnego wkładu do pola nadsubtelnego, który dodaje się ze znakiem przeciwnym do głównego składnika tego pola, jakim jest człon kontaktowy Fermiego. Anizotropia momentu orbitalnego, poprzez oddziaływanie spin-orbita jest najbardziej prawdopodobnym źródłem obserwowanej jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej. Anizotropia pola nadsubtelnego ujawnia się także w badaniach NMR w warstwach o różnej grubości, gdzie następuje spontaniczne przeorientowanie namagnesowania do płaszczyzny warstwy (w zakresie grubości poniżej 20 nm).

Są to, moim zdaniem, najciekawsze i najważniejsze wyniki recenzowanej rozprawy.

(vi) Zbadanie wpływu domieszkowania węglem na lokalne właściwości warstw  $Mn_5Ge_3C_x$ ,

Badania NMR wskazują, iż w warstwach  $Mn_5Ge_3C_{0.2}$  węgiel wbudowuje się w strukturę  $Mn_5Ge_3$  w najbliższym sąsiedztwie atomów  $Mn^{II}$ . Stwierdzono selektywne zmniejszenie pola nadsubtelnego wynikające z obniżenia momentu magnetycznego manganu w tych położeniach w sąsiedztwie których wbudował się atom domieszki. Analiza wykonanych pomiarów dowiodła lokalnej skali tej modyfikacji. Obniżenie momentu magnetycznego manganu wyjaśnia obserwowane eksperymentalnie obniżenie namagnesowania nasycenia w

próbkach domieszkowanych węglem. Domieszka węgla istotnie obniża anizotropię pól nadsubtelnych między kierunkiem c a płaszczyzną warstwy. Dodatkowo, w położeniach  $Mn^{II}$  w pobliżu których wbudował się węgiel zostaje zniesiona silna anizotropia w płaszczyźnie obserwowana w próbce niedomieszkowanej. Obniżenie anizotropii pól nadsubtelnych świadczy o zmniejszeniu anizotropii wkładu orbitalnego co wynika ze zmniejszenia anizotropii orbitalnego momentu. Wskazano, że efekt ten jest źródłem obniżenia anizotropii magnetycznej obserwowanego makroskopowo w badaniach FMR.

Recenzowana rozprawa doktorska napisana została poprawnie stylistycznie i językowo, chociaż autor nie ustrzegł się kilku błędów, takich jak:

strona 4 zamiast „rys. 1”, powinno być „rys. 1.1”,

strona 8 przedostatni wiersz, poprawnie byłoby napisać „...powyżej 44nm obserwuje się namagnesowanie zorientowane prostopadle do powierzchni warstwy”,

strona 21, we wzorze 2.24 brakuje, że  $M$  jest wektorem,

strona 28, 5 wiersz od dołu, „obserwuje się gwałtowny spadek namagnesowania”, zgodnie z rys. 3.2, w eksperymencie obserwowany jest spadek, jednak jest on dość łagodny, w przeciwieństwie do wyników obliczeń w których ten spadek jest gwałtowny ale przy znacznie mniejszym polu magnetycznym, różnica ta w zasadzie została przez autora wyjaśniona,

strona 37, 16 wiersz od dołu, zamiast „siły” powinno być np. „wielkości lub natężenia”,

strona 44, brak jest wyjaśnienia symbolu ZF zamieszczonego na rysunku 4.2,

Zastrzeżenie budzi brak jakiegokolwiek analizy niepewności pomiarowych otrzymanych wartości takich parametrów jak stała anizotropii magnetycznej dyskutowana w rozdziale 3.2.

Autor rozprawy, bez wyjaśnienia używa określenia, jednoosiowa anizotropia magnetokrystaliczna bądź stała tej anizotropii. Wskazane byłoby podanie definicji efektywnej anizotropii z podziałem na anizotropię powierzchniową i jednoosiową anizotropię objętościową (jak jest przedstawione np. w cytowanej przez autora pracy (L. Míchez, i inni, J. Phys.-Condens. Mat. 27, (2015) 266001).

Brak jest staranności w sposobie prezentacji wyników doświadczalnych. Często rysunki w rozprawie zostały skopiowane z publikacji oryginalnych prac i słaba ich rozdzielczość utrudnia analizę opisywanych efektów (przykładowo rysunki 3.3 i 3.4), na większości rysunków napisy są w języku angielskim.

Kontrowersje budzi sposób przedstawienia wyników symulacji złożonych magnetycznych struktur domenowych przy interpretacji krzywych namagnesowania (rozdział 3.1):

- (i) Zależności rozkładów namagnesowania i krzywych magnesowania zależą od grubości warstwy magnetycznej. Stąd narzucające się jest pytanie, dlaczego porównano (rys. 3.1 i 3.2) wyniki symulacji próbki o grubości 30nm z wynikami eksperymentalnymi próbki o grubości 25nm?
- (ii) Do opisu złożonych rozkładów magnetyzacji wskazane byłoby wykorzystanie bardziej przemyślanej konwencji oznakowania trzech składowych namagnesowania (np. na rysunkach 3.3 i 3.4 jest zbyt wiele strzałek oraz trudno rozróżnić ich zwroty. Dla

większej przejrzystości, wskazane byłoby umieszczenie wektora pola magnetycznego H na tych rysunkach.

- (iii) Na rys. 3.1 w obliczeniach, wyraźne jest przełączenie składowej x namagnesowania (od punktu E na lewo). Wskazane byłoby podać na rysunku 3.3 wynik symulacji po przełączeniu w polu magnetycznym nieco mniejszym niż E.
- (iv) Na rysunkach 3.3 i 3.4 na diagramach A2, brak jest cięcia na płaszczyźnie x-y (w kierunku osi y), wzdłuż której pokazano przekrój y-z na diagramie A3 oraz brak jest informacji o skalowaniu kolorów – ilustrujących składową prostopadła „z” namagnesowania.

Wydaje się, że bardziej przejrzyste przedstawienie efektów przełączania, w próbkach kobaltu zostało przedstawione, np. w pracy M. Kisielewski i inni, JMMM 127, 520 (2007)

Wyżej wspomniane uwagi nie umniejszają jednak wartości recenzowanej pracy, której głównym osiągnięciem jest wykazanie lokalnej anizotropii pól lokalnych w obu położeniach manganu, przesłedzenie jej zmian pod wpływem domieszkowania węglem, oraz analiza wskazująca że źródłem anizotropii magnetycznej badanego związku jest anizotropia wielkości momentu orbitalnego.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra R. Kalviga spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnioskuję o dalsze procedowanie przewodu doktorskiego autora rozprawy.

Białystok, 2018.11.21

*Reynard Gilemij*