

Doc. dr hab. Tadeusz Luciński
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Poznań, ul. M. Smoluchowskiego 17

Poznań 30. 06. 2009

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgra Alexeia Petrouchika
pt. „Strukturalne i magnetyczne właściwości struktur wielowarstwowych Gd/Cr
otrzymanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych”

Cienkie warstwy wielokrotne są w z centrum zainteresowania fizyków i technologów już od wielu lat. Szczególną rolę w tej klasie materiałów odgrywają układy warstwowe zawierające zarówno metale przejściowe(TM) Fe, Co, Ni, Cr, V jak i ziemie rzadkie (RE) takie jak np. Nd, Gd, Tb, Tm. Magnetyczne właściwości tego typu materiałów są bardzo zróżnicowane. Badane w nich zjawiska obejmują między innymi sprzężenie wymienne, anizotropię magnetyczną, magnetostrykcję i wiele innych. W układach tych obserwuje się zarówno ferromagnetyzm jak i ferrimagnetyzm. Jakby nie dość komplikacji, obraz jest często zaciemniany efektami rozmiarowymi, wynikającymi ze złamanej symetrii translacyjnej w kierunku wzrostu warstw, co powoduje modyfikacje namagnesowania oraz temperatury Curie i pojawienie się dodatkowej anizotropii. Dominującym czynnikiem, decydującym o korelacji właściwości (mikro-) strukturalnych, transportowych i magnetycznych jest oczywiście skład chemiczny, determinujący strukturę warstw granicznych danego układu poprzez jego zdolność do tworzenia stopów oraz mieszania na międzywierzchniach.

Celem rozprawy doktorskiej magistra Alexeia Petrouchika było otrzymanie oraz zbadanie własności strukturalnych i magnetycznych układów wielowarstwowych Cr/Gd. Uzyskane przez doktoranta rezultaty wnoszą, moim zdaniem, istotny wkład nie tylko w zrozumienie zjawisk fizycznych występujących w tych strukturach, lecz co ważne, mogą przyczynić się do optymalizacji tych struktur dla celów aplikacyjnych. Nie ulega więc wątpliwości, że recenzowana praca dotyczy zagadnień ważkich i aktualnych.

Trzyście rozdziałów pracy doktorskiej mgra Petrouchika poprzedzone jest wstępem, w którym, między innymi opisuje On potrzebę zajęcia się strukturami warstwowymi typu ziemia rzadka/metal przejściowy. W rozdziale tym cytuje Autor pracę Kundta powołując się w spisie

literatury na pracę Grunberga, w której jest odnośnik do oryginalnej pracy Kundta. W zasadzie 10 pierwszych rozdziałów pracy doktorskiej stanowi bardzo obszerny wstęp opisujący własności fizyczne, w tym magnetyczne jak i strukturalne, warstw oraz wielowarstw zawierających między innymi Cr oraz Gd oraz poświęcony jest opisowi, stosowanemu przez Autora, technik eksperymentalnych.

Drugi rozdział pracy doktorskiej poświęcony jest w całości przeglądowi danych literaturowych dotyczących struktur warstwowych z ziemią rzadką takich jak Nd/La, Gd/W, Gd/Mo, Gd/Cr oraz Gd/Fe.

W rozdziale trzecim będącym w zasadzie kontynuacją rozdziału poprzedniego omawia Autor oddziaływanie pomiędzy ziemią rzadką a metalem przejściowym w związkach międzymetalicznych.

Kolejny rozdział (4) poświęcony jest w całości efektowi rozmiarowemu i jego wpływowi na temperaturę Curie cienkich warstw. W rozdziale tym doktorant omawia dwa modele opisujące zmiany temperatury Curie cienkich warstw w funkcji ich grubości a mianowicie model „finite-size scaling theory” oraz model Bindera i Hohenberga oparty na modelu Isinga.

W rozdziale 5 wiele uwagi poświęca Autor anizotropii magnetycznej, która odgrywa istotną rolę w cienkich warstwach. W sposób interesujący i jednocześnie zwięzły oraz świadczący o dobrej orientacji Autora w tym zagadnieniu omawia On różne typy anizotropii występujących w cienkich warstwach od anizotropii kształtu począwszy po anizotropię typu „exchange bias”. Nawiasem mówiąc nie rozumiem dlaczego używa Autor anglojęzycznego określenia exchange bias zamiast anizotropia jednozwrotowa. W Tabeli 2 poddaje doktorant wielkości energii powierzchniowej, temperatury blokowania oraz temperatury Neela niektórych materiałów antyferromagnetycznych powołując się przy tym na pracę Grunberga (w pracy Autora cytat [1]). W cytowanej przez doktoranta pracy podobna tabelka istnieje ale nie ma tam podanych przez Autora danych. Stabelaryzowane parametry można dopiero znaleźć sięgając do oryginalnych prac Berkowitza i Noguessa (cytowanych przez Grunberga jako [5]). Uważam, że warto zawsze sięgnąć po oryginalne prace, tym bardziej, że są one ogólnie dostępne.

Rozdział 6 pracy doktorskiej mgra Petrouchika poświęcony jest omówieniu własności fizycznych ziem rzadkich. Omawia w nim doktorant ich konfigurację elektronową oraz przykładowe oddziaływanie pośrednie typu RKKY odpowiedzialne za powstawanie w nich uporządkowania magnetycznego. Dalsza część tej części rozdziału dotyczy typów struktur magnetycznych

lantanowców w niskich temperaturach. W rozdziale tym omówione zostały również własności fizyczne gadolinu takie jak jego struktura krystalograficzna oraz anizotropia.

W rozdziale 7 omawia doktorant własności fizyczne chromu począwszy od jego własności magnetycznych obejmujących jego strukturę domenową oraz przejście typu spin-flip. Rozdział ten kończy opis zależności temperatur Neela w funkcji grubości warstw Cr.

Kolejne rozdziały pracy doktorskiej, od rozdziału 8 do 10, poświęcone są technikom eksperymentalnym zastosowanym przez Autora zarówno w celu otrzymania badanych układów warstwowych jak i do ich charakteryzacji.

W rozdziale 8 opisuje Autor technologię otrzymywania badanych układów metodą naporowania z wiązek molekularnych MBE zarówno z komórek efuzyjnych jak i z dział elektronowych. Omawia w nim doktorant również różne mody wzrostu cienkich warstw, wpływ kierunku krystalograficznego, temperatury podłoża oraz prędkości nanoszenia.

Rozdział 9 poświęcony jest opisowi eksperymentalnych metod badawczych stosowanych przez mgra Petrouchika do badania struktury cienkich warstw i ich powierzchni. Metody dotyczące tego zagadnienia obejmują:

- dyfrakcję wysokoenergetycznych elektronów – RHEED,
- reflektometrię rentgenowską,
- spektroskopię elektronów Auger'a,
- mikroskopię sił atomowych.

Rozdział 10 zawiera opis metod badawczych zastosowanych do badań własności magnetycznych takich jak:

- magnetometria VSM,
- pomiar podatności zmiennoprądowej,
- reflektometria neutronowa PNR,
- rentgenowski magnetyczny dichroizm kołowy.

Rozdział 11 zatytułowany „Opis projektu badań” rozpoczyna część rozprawy doktorskiej, w której omawiane są wyniki badań Autora oraz ich interpretacja.

Magister Petrouchik postawił sobie w zasadzie dwa cele badań dotyczące własności wielowarstw Gd/Cr. W ujęciu Autora są to cele strukturalne oraz magnetyczne. Celem strukturalnym była optymalizacja procesu wzrostu warstw wielokrotnych Gd/Cr, wyznaczenie zarówno rzeczywistej grubości nanoszonych warstw jak i ich szorstkości powierzchniowej oraz

interfejsów Gd/Cr. Ponadto celem doktoranta było wyznaczenie kierunków krystalograficznych wzrostu tychże warstw i ich struktury krystalograficznej.

Do celów magnetycznych zaliczył Autor:

- zbadanie konfiguracji spinowej i sprzężenia magnetycznego w układzie Gd/Cr oraz udzielenie odpowiedzi na pytanie czy istnieje indukowany moment magnetyczny na Cr w pobliżu Gd,
- zbadanie zależności pola koercji i temperatury krytycznej w układzie Gd/Cr w zależności od grubości warstwy Cr,
- oszacowanie momentu spinowego i orbitalnego w gadolinie,
- zbadanie wpływu podłoża, orientacji krystalograficznej i temperatury na korelacje pomiędzy strukturą cienkich warstw a jej własnościami magnetycznymi,
- zbadanie zmian strukturalnych i magnetycznych wielowarstw Gd/Cr poddanych obróbce termicznej.

Rozdział 12 dotyczy badań strukturalnych wielowarstw Gd/Cr. Warstwy te nanoszone były na podłoża szafirowe na które wstępnie naniesiono monokrystaliczną warstwę buforową Mo o szorstkości powierzchniowej ok. 1Å. Analizując wzrost pierwszej warstwy chromu na molibdenie (110) w oparciu o otrzymane obrazy RHEED stwierdza Autor różnice w morfologii powierzchni Cr i powierzchni Mo wynikające ze wzrostu szorstkości powierzchni Cr. W oparciu o analizę obrazów RHEED rejestrowanych w trakcie osadzania pierwszej warstwy Gd na Cr, stwierdza Autor, że szorstkość warstwy Gd jest większa od szorstkości warstwy Cr. Wnioski Autora znalazły potwierdzenie w przeprowadzonych przez niego pomiarach przy pomocy mikroskopu AFM.

Analizując wzrost wielowarstw Gd/Cr na podłożu MgO z warstwą buforową Mo zauważa doktorant, że szorstkość interfejsów Cr/Gd jest 2-krotnie większa aniżeli dla warstw osadzanych na szafirze. Możliwą tego przyczyną, według Autora, może być większa szorstkość podłoża MgO i/lub większa higroskopijność MgO. Autor dysponował mikroskopem SPM, więc ta hipoteza mogłaby być przez niego sprawdzona eksperymentalnie. Hipoteza dotycząca zwiększonej higroskopijności też wydaje się być mało prawdopodobna z uwagi na stosowaną przez doktoranta procedurę przygotowania podłoża (wygrzewanie w 300°C). Druga hipoteza postawiona przez Autora mówiąca o różnicach kierunków wzrostu Mo na MgO wydaje się być bardziej wiarygodna.

Badając wpływ temperatury oraz prędkości osadzania na szorstkość interfejsów Cr/Gd nanoszonych na podłoża szafirowe dochodzi mgr Petroutchik do wniosku, że zarówno niska temperatura nanoszenia jak i mniejsza prędkość osadzania warstwy zapewnia lepszą jakość interfejsów Cr/Gd.

Rozdział 13 dotyczy własności magnetycznych badanych przez doktoranta układów wielowarstwowych. W oparciu o temperaturowe pomiary pętli histerezy magnetycznej wielowarstw Cr/Gd nanoszonych na podłoża MgO/Mo dla różnych grubości warstwy Cr stwierdza On, że pole koercji maleje wraz ze wzrostem temperatury niezależnie od grubości Cr. Tego typu zależność temperaturowa pola koercji nie jest niczym nowym. Szkoda, że Autor nie podaje interpretacji tego wyniku. Ponadto, jak widać z rysunku 62 pole koercji maleje wraz z redukcją grubości warstwy Cr co również pozostawia Autor bez komentarza. Być może efekt ten wynika z oddziaływania pomiędzy warstwami Gd.

Obserwowane przez mgra Petroutchika maksimum na krzywej ZFC (charakterystyczne dla np. superparamagnetyzmu) z rysunku 63 interpretuje On jako związane z przemagnesowaniem próbki w efekcie przekroczenia pola koercji przez przyłożone pole magnetyczne w trakcie pomiaru. Aby tę tezę zweryfikować należałoby ponownie zmierzyć zależność ZFC(T) przykładając mniejsze pole. Nie rozumiem dlaczego Autor tego nie zrobił.

Trudno mi się jest też zgodzić ze stwierdzeniem Autora, że krzywa FC z rysunku 63 ma zupełnie inny charakter niż wynika to ze wzoru Brillouina.

Analizując zależności polowe namagnesowania badanych próbek otrzymuje Autor ważny wynik wskazujący na obniżenie momentu magnetycznego Gd. Dyskusję tego wyniku przesuwając Autor do innych podrozdziałów (13.7 oraz 13.8) dotyczących reflektometrii spolaryzowanych neutronów (PNR) oraz rentgenowskiego kołowego dichroizmu magnetycznego (XMCD) co zakłóca płynność czytania. Najlepsze dopasowanie zależności PNR uzyskał Doktorant zakładając wartości momentu magnetycznego atomu gadolinu $3.3 \mu_B/\text{at}$ a momentu magnetycznego atomu chromu $0.15 \mu_B/\text{at}$.

Celem wyznaczenia temperatury Curie wielowarstwy (Cr30/Gd30)*15, zarówno w stanie as-deposited jak i wygrzewanej, naniesionej na podłożę szafirowe pokryte molibdenem posłużył się mgr Petroutchik pomiarami podatności zmiennoprądowej. Autor analizuje zmiany położenia maksimum podatności w funkcji temperatury wygrzewania posługując się mechanizmem zmian strukturalnych w warstwie gadolinu. Obserwowane główne maksimum odpowiada temperaturze

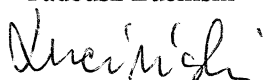
Curie. Obserwowane przez Autora maksimum, występujące poniżej temperatury Curie, wiąże On z temperaturową reorientacją kierunku łatwego namagnesowania lub też z obecnością antyferromagnetycznego chromu o obniżonej temperaturze Neela. Dodatkowe maksimum występujące powyżej głównego maksimum w próbkach wygrzewanych łączy doktorant z powstawaniem dużych krystalitów Gd. Pierwszą z hipotez Autora można zweryfikować mierząc pętle histerezy dla różnych konfiguracji pole magnetyczne - próbka a drugą przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej. Szkoda, że tego Autor nie zrobił.

Kończąc omówienie wyników badań przedstawionej w rozprawie doktorskiej mgra Petrouchika chciałbym stwierdzić, że oprócz istotnych zabiegów technologicznych pozwalających na ściśle zdefiniowanie procedur umożliwiające doktorantowi otrzymanie epitaksjalnych układów warstwowych najważniejsze osiągnięcia Jego pracy badawczej dotyczą:

- pokazania, że podwyższenie temperatury podłoża do 250°C podczas procesu nanoszenia wielowarstw prowadzi do istotnego pogorszenia jakości interfejsów Cr/Gd,
- wykazania, że we wszystkich badanych wielowarstwach istnieje anizotropia magnetyczna typu łatwa płaszczyzna, źródłem której jest dominacja anizotropii kształtu nad anizotropią magnetokrystaliczną gadolinu,
- wykazania, że warstwy gadolinu mają zredukowaną, w stosunku do gadolinu objętościowego, temperaturę Curie,
- wyznaczenia momentu spinowego gadolinu o wartości 1.14 μ_B /at i momentu orbitalnego 0.4 μ_B /at w temperaturze ok. 120 K.

Pomimo, niewielu zresztą, krytycznych uwag wymienionych w tekście recenzji uważam, że praca doktorska mgra Petrouchika stanowi istotny wkład w zrozumienie własności magnetycznych i strukturalnych układów wielowarstwowych Cr/Gd. Dorobek naukowy Autora świadczy, moim zdaniem, o bardzo dobrej znajomości tematyki związanej ze zjawiskami występującymi w badanych układach składających się z ziemi rzadkiej i metalu przejściowego. Dlatego też, stwierdzam, że zarówno rozprawa doktorska jak i dotychczasowy bogaty dorobek naukowy mgra Petrouchika spełniają wymogi określone przez ustawę i wnioskuje o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Tadeusz Luciński



Poznań, 30.06.2009