

Poznań 29 czerwca 2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Przemysława Nawrockiego na temat  
„Structural and magnetic properties of thin and ultra-thin films –  $^{59}\text{Co}$  NMR study”**

Rozprawa doktorska mgra Przemysława Nawrockiego jest napisana w języku angielskim i ma klasyczny układ obejmujący następujące rozdziały: 1) wprowadzenie, 2) opis techniki pomiarów NMR, 3) prezentację i omówienie zrealizowanych w ramach doktoratu pomiarów NMR przeprowadzonych dla układów cienkowarstwowych zawierających warstwę Co, stop Co-Au i Co-Mo lub utlenioną w procesie implantacji tlenem warstwę CoO, 4) podsumowanie. Najważniejszą i najbardziej rozbudowaną część rozprawy stanowi rozdział 3.

W rozdziale pierwszym mgr Nawrocki wykazał istotną rolę, jaką odegrały i odgrywają struktury warstwowe zawierające kobalt w spintronice i w technologiach informatycznych. Wyjaśnił również, że jest to efektem atrakcyjnych dla tych zastosowań właściwości, do których zaliczyć należy znaczną polaryzację spinową, wysoką temperaturę Curie, a przede wszystkim możliwość uzyskania anizotropii prostopadłej. Autor rozprawy wyjaśnił również, że właściwości warstw Co silnie zależą od struktury krystalograficznej (hcp lub fcc), ale również od szeroko pojętej morfologii układów warstwowych zawierających Co (np. szorstkość interfejsów, mieszanie z sąsiednimi warstwami, deformacja struktury pod wpływem naprężeń, dyslokacje, granice pomiędzy ziarnami). W związku z tym, bardzo cenne są badania pozwalające w sposób możliwie jak najbardziej dokładny strukturę tę opisać. W przypadku warstw zawierających  $^{59}\text{Co}$  jest to możliwe przy wykorzystaniu spektroskopii NMR, której widma ulegają silnej modyfikacji, zarówno przy zmianach uporządkowania strukturalnego jak i chemicznego.

Wprowadzenie do rozprawy doktorskiej zawiera również informacje o zakresie wybranych do badań układów warstwowych wraz z uzasadnieniem wyboru. Pomijając warstwy stopowe  $\text{Co}_{1-x}\text{Au}_x$  i  $\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x$ , które można traktować jako warstwy referencyjne względem dalszych badań, mgr Nawrocki omawia trzy grupy układów warstwowych. Są to: (i) epitaksjalne struktury warstwowe typu; (warstwa buforowa)/Co/(warstwa przykrywająca), przy czym warstwy otaczające Co wykonane były z Au i/lub Mo, (ii) epitaksjalne warstwy Au/Co/Au z warstwą Co o grubościach w zakresie od 1,5 do 10 nm, (iii) polikrystaliczne i wykazujące teksturę warstwy Au/Co-30nm/Au poddane utlenianiu w procesie implantacji jonami tlenu. Należy przyznać, że taki wybór warstw do badań jest uzasadniony ze względu na możliwość uzyskania w strukturach Au/Co/Au silnej anizotropii prostopadłej, a w strukturze Co/CoO oddziaływania typu exchange bias. Równocześnie, jak zostało to pokazane szczegółowo w rozdziale trzecim rozprawy, próbki wybrane do badań z wykorzystaniem techniki NMR pozwoliły wykazać jak wiele ważnych informacji dotyczących struktury można na podstawie tych pomiarów uzyskać. Należy zaznaczyć, że zakres grubości warstw Co badanych w recenzowanej pracy doktorskiej w większości przypadków odpowiada grubościom większym niż te, które są szczególnie ważne dla zastosowań w spintronice. Jednak, ze względu na dokładność pomiarów NMR realizacja badań układów warstwowych z warstwami Co o grubościach powyżej 1 nm jest uzasadniona.

Rozdział drugi rozprawy doktorskiej mgra Nawrockiego prawie w całości dotyczy spektroskopii NMR. Pierwsza jego część poświęcona jest podstawom fizycznym tej techniki pomiarowej. Druga, bardziej

rozbudowana, dotyczy metodologii pomiarów NMR wykonanych przez doktoranta. W szczególności autor rozprawy omawia kolejno: pomiary NMR materiałów magnetycznych, konstrukcję spektrometru stosowanego w badaniach, wpływ otoczenia (sąsiedztwa) atomów Co na charakter widma NMR i sposób osadzania oraz implantacji jonami tlenu badanych warstw. Oceniając tę część rozprawy uważam, że zawarty w niej materiał zawiera niezbędne informacje przydatne do zrozumienia prezentowanych w rozdziale trzecim wyników badań własnych doktoranta. W szczególności dotyczy to podrozdziału 2.2.3, w którym zawarte jest omówienie różnych przyczynków do efektywnego spektrum NMR cienkiej warstwy Co będącej w otoczeniu warstw złota. Jedyna uwaga krytyczna dotyczy włączenia do rozdziału 2. zatytułowanego „Technika pomiarów NMR” podrozdziału dotyczącego wytwarzania warstw, który trudno zaliczyć do techniki pomiarów NMR.

Prezentację wyników własnych mgr Przemysław Nawrocki zaczyna od warstw Co dotowanych przez Au lub Mo. Uwzględniając główny cel pracy doktorskiej, którym było określenie, na podstawie pomiarów NMR, struktury cienkich warstw Co w zależności od stosowanych warstw buforowych i przykrywających (Au lub Mo) wybór taki należy uznać za w pełni uzasadniony. Jest tak głównie dlatego, że na interfejsach rozdzielających poszczególne warstwy może zachodzić mieszanie, prowadzące do spontanicznego tworzenia stopu. Należy tutaj dodać, że Au, w przeciwieństwie do Mo, nie wykazuje tendencji do mieszania z Co, aczkolwiek w przypadku osadzania warstw metodami fizycznymi z fazy gazowej nie można wykluczyć, że proces taki zachodzi.

Badania NMR stopowych warstw  $Co_{1-x}Au_x$  i  $Co_{1-x}Mo_x$  w otoczeniu warstw V i Au zostały przeprowadzone dla struktur z różnym stężeniem domieszki oraz różnych grubości warstwy magnetycznej, jak również zostały porównane z układami warstwowymi, w których warstwę magnetyczną stanowił nominalnie czysty Co. Do najważniejszych wyników tej części rozprawy, moim zdaniem, należy zaliczyć:

A) Dla warstw  $Co_{1-x}Au_x$

- i) Wykazanie istotnej roli warstwy buforowej na wzrost Co i stopu Co-Au. Dla warstw V/Co-Au/V Co występuje zarówno w strukturze fcc i hcp. W przeciwieństwie dla warstw Au/Co-Au/Au dominuje struktura hcp, aczkolwiek dla grubości Co powyżej 30 nm występują obie fazy krystaliczne.
- ii) Pokazanie, że wprowadzenie domieszki Au do Co skutkuje pojawieniem się pików satelitarnych świadczących o tym, że atomy Co w swoim najbliższym otoczeniu posiadają jeden lub dwa atomy Au, jednak efekt ten występuje jedynie wówczas, gdy obecna jest faza fcc-Co. Mieszanie Au z Co zostało dodatkowo potwierdzone w pomiarach NMR obecnością, poza frakcją magnetycznie twardą odpowiadającą uporządkowanemu hcp-Co, frakcji magnetycznie miękkiej związanej z obecnością silnie zdefektowanych obszarów hcp-Co. Natomiast dla większych grubości Co występuje również faza fcc-Co domieszkowana Au.
- iii) Udokumentowanie, że proces migracji atomów Au z warstwy buforowej wzdłuż granic pomiędzy ziarnami może zachodzić podczas wzrostu warstwy Co.

B) Dla warstw  $Co_{1-x}Mo_x$

- iv) Zademonstrowanie, że nawet niewielka zawartość Mo skutkuje silnym przesunięciem pików odpowiadających krystalicznym frakcjom fcc-Co i hcp-Co w kierunku mniejszych częstotliwości widma NMR. Dla  $x \geq 0.04$  piki te zlewają się w jeden pik, co świadczy o tym, że w przeciwieństwie do Au, Mo w podobnym stopniu wbudowuje się do krystalitów Co o strukturze fcc i hcp. Wraz ze wzrostem stężenia Mo pojawiają się kolejne piki satelitarne odpowiadające coraz większej liczbie atomów Mo w najbliższym otoczeniu Co, przy czym nie można jednoznacznie określić z jaką fazą (fcc czy hcp) piki te są związane.
- v) Określenie stężenia Mo, przy którym stop Co-Mo traci właściwości ferromagnetyczne.

Podsumowując tę część rozprawy uważam, że przedstawiony w niej materiał stanowi bazę ułatwiającą interpretację wyników badań realizowanych z wykorzystaniem techniki NMR, a w szczególności przedstawionych w dalszych częściach rozprawy. Jedyna krytyczna uwaga dotyczy błędnej numeracji rysunków (rysunki przedstawione na stronach 32 i 33 mają ten sam numer).

W rozdziale 3.2. doktorant zaprezentował wyniki badań epitaksjalnych warstw Co-3nm w otoczeniu Au i/lub Mo. We wprowadzeniu do tego podrozdziału mgr Przemysław Nawrocki pisze, że Co w otoczeniu Au wykazuje silną anizotropię prostopadłą. Jest to prawda, ale nie dla warstw Co o grubości 3 nm, czyli takich, które są omawiane w tym podrozdziale.

Głównym celem badań prezentowanych w rozdziale 3.2 było wykazanie wpływu warstw otaczających na strukturę warstwy Co. Wyraźne występowanie fcc-Co zostało udokumentowane jedynie dla układu warstwowego Mo/Co/Mo, gdzie faza ta występuje obok dominującej, ale silnie zdefektowanej fazy hcp-Co. Występowanie fazy fcc-Co doktorant wiąże z dyfuzją Mo z warstw otaczających do Co. Taka interpretacja jest uzasadniona w świetle omówionych wcześniej wyników badań dla warstw stopowych Co-Mo.

Spośród czterech rozpatrywanych struktur Au/Co/Au i Mo/Co/Au są mniej zdefektowane niż pozostałe, czyli Mo/Co/Mo i Au/Co/Mo. Mgr Nawrocki tłumaczy to naprężeniem, jakie wywołuje górna warstwa Au. W podsumowaniu rozdziału 3.2. stwierdza, że zastosowanie Au jako warstwy przykrywającej ma „pozytywny wpływ” na strukturę warstwy Co. Moim zdaniem zagadnienie to nie zostało w sposób dostatecznie przekonujący przedstawione. Liczę na takie wyjaśnienie podczas obrony. Uważam również, że omawiając wyniki badań doktorant zbyt często stosuje określenia jakościowe jak np. „duża zawartość” określonej frakcji zamiast podać jej procentowy udział. Ilościowy udział poszczególnych frakcji pojawia się dopiero w dyskusji wyników przedstawionych w rozdziale 3.4.

Znacznie bardziej rozbudowany jest rozdział 3.3, który mgr Przemysław Nawrocki poświęcił, podobnie jak poprzedni, epitaksjalnym warstwom Au/Co/Au, w których tym razem warstwa Co miała różne grubości w zakresie od 1,5 do 10 nm. Przedstawiona w pierwszej części tego rozdziału (3.3.1) analiza widm NMR zarejestrowanych dla warstw z Co o różnej grubości wskazuje zarówno na silną zależność położenia i intensywności piku hcp-Co od tego parametru. Najsilniejsze zmiany zachodzą dla  $2,5 \leq d_{Co} \leq 3 \text{ nm}$ , co doktorant wiąże z przejściem od nieciągłej do ciągłej struktury warstwy Co wzrastającej na Au(111) oraz związaną z tym relaksacją naprężeń, co związane jest z tworzeniem dyslokacji. Swoją interpretację oparł na bardzo precyzyjnym opisie wzrostu takich warstw zaproponowanym, przed ponad trzydziestoma laty przez B. Voigtlädera, na podstawie obserwacji prowadzonych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu tunelowego.

W drugiej części rozdziału 3.3 mgr Przemysław Nawrocki zaproponował model struktury interfejsów w epitaksjalnych układach warstwowym Au/Co/Au, pozwalający na dokładniejszy opis morfologii trójwarstwy Au/Co/Au. Model zakłada obecność obszaru przejściowego pomiędzy Co i Au, w którym poszczególne monoatomowe warstwy mogą wykazywać zarówno różną strukturę (fcc lub hcp) jak również różne stężenie pierwiastka pochodzącego z warstw otaczających Co. W konsekwencji, w różnych obszarach takiej trójwarstwy zmianie ulega najbliższe otoczenie atomów Co. W centralnym obszarze dostatecznie grubej warstwy Co każdy atom Co ma 12 sąsiadów Co, natomiast w obszarach interfejsowych część tych pozycji zajęta jest przez Au. Należy przy tym zaznaczyć, że poszczególne monowarstwy, o różnym stężeniu Co, mogą w płaszczyźnie układu wykazywać nieciągłą strukturę (mogą pokrywać tylko część powierzchni). Zaproponowany model został zweryfikowany na podstawie pomiarów NMR struktur Au/Co/Au. Analiza wyników, prowadzona w oparciu o ten model, potwierdziła wcześniejsze wnioski dotyczące istotnych zmian w strukturze trójwarstwy Au/Co/Au, zachodzące dla grubości warstwy Co przekraczającej 2,5 nm. Ponadto wykazano różnice pomiędzy strukturą dolnego i górnego interfejsu oraz to, że przy wzroście grubości Co z 2nm do 3nm w wyniku relaksacji naprężeń wzrasta udział frakcji związanej z granicami pomiędzy ziarnami.

Ostatnią część rozdziału dotyczącego prezentacji wyników własnych, mgr Nawrocki poświęcił polikrystalicznym układom warstwowym Au/Co-30nm/Au, które poddane zostały procesowi implantacji jonami tlenu. Motywacją do realizacji tych badań była alternatywna (względem osadzania warstwy tlenku) metoda wytwarzania antyferromagnetycznego tlenku Co, który zapewnia oddziaływanie typu exchange bias z nieutlenionym Co. Wyniki dotyczące optymalizacji procesu

implantacji (dobór dawki i energii jonów) tlenu do warstwy Co zostały przedstawione w pracy E. Menendez i inni opublikowanej w ACS Applied Materials & Interfaces w 2013 roku, której jednym ze współautorów jest Przemysław Nawrocki. Wyniki prezentowane w rozprawie doktorskiej zawierają znacznie bogatszy materiał w zakresie omówienia wyników NMR. W szczególności dotyczy szczegółowego omówienia zmian zachodzących w widmach NMR w wyniku implantacji. Wraz ze wzrostem dawki, redukcji ulegają piki związane z fcc-Co i hcp-Co, wzrasta sygnał w niskoczęstotliwościowej części widma, co związane jest z wprowadzaniem nieporządku strukturalnego i chemicznego (implantacja jonów tlenu, efekt kolizji jonów tlenu z atomami Co i Au), wzrostem obszarów związanych z granicami ziaren. Ponadto analiza widm NMR w zakresie wysokich częstotliwości pozwoliła doktorantowi wykazać obecność CoO, a pomiary pola określającego sztywność magnetyczną, przeprowadzone w temperaturach powyżej i poniżej temperatury Néela CoO, pozwoliły potwierdzić występowanie oddziaływania wymiany pomiędzy ferromagnetycznym Co i antyferromagnetycznym CoO. Na bazie wyników NMR doktorant zaproponował schematyczny obraz ewolucji struktury warstwy Co poddanej implantacji jonami tlenu o rosnącej dawce (Fig. 3.4.2.8). Muszę przyznać, że dla mnie rysunek ten nie jest jasny, nie wiem czy przedstawia on strukturę warstwy Co w płaszczyźnie warstwy, czy w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni. Nie wiem co symbolizują małe białe trójkąty w panelu (a). Nasuwa się również pytanie dotyczące wpływu rozpylania warstwy podczas jej bombardowania jonami tlenu o energiach w zakresie 40-60 keV. W szczególności, czy dla dużych dawek jonów można wykluczyć częściowe rozpylenie warstwy Au co może modyfikować naprężenia w warstwie Co. Uważam, że ważne jest również określenie czy powstający w wyniku implantacji tlenek kobaltu jest stechiometrycznym CoO.

Konkretne osiągnięcia, jak również niedociągnięcia, starałem się przedstawić omawiając kolejne rozdziały pracy doktorskiej. Mam jednak jedną generalną uwagę krytyczną. Dotyczy ona braku wykorzystania innych metod pomiarowych, które w znacznym stopniu uwiarygodniłyby interpretację pomiarów NMR. W szczególności mam na myśli pomiary magnetometryczne (pomiar pętli histerezy), pomiary strukturalne z wykorzystaniem takich metod jak XRD, AFM, STM, pomiary pozwalające określić skład jak np. XPS. Przedstawiając tę uwagę krytyczną muszę jednak przyznać, że brak takich pomiarów uzupełniających mgr Nawrocki w dużym stopniu skompensował odniesieniami do poprawnie dobranych pozycji literaturowych, w których prezentowane są wyniki takich badań.

Podsumowując recenzję pracy doktorskiej mgra Przemysława Nawrockiego uważam, że materiał w niej zawarty w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie interpretacji widm NMR cienkich warstw Co. Pokazuje równocześnie, że pomiary te mogą dostarczać szczegółowych informacji o szeroko pojmowanej morfologii takich warstw, co ma kluczowe znaczenie przy interpretowaniu pomiarów ich właściwości magnetycznych i elektrycznych istotnych dla wielu aktualnie ważnych zastosowań. Należy również podkreślić, że część wyników badań, jakie mgr Przemysław Nawrocki uzyskał podczas realizacji badań do pracy doktorskiej została zaprezentowana w czterech publikacjach, przy czym w dwóch z nich doktorant jest pierwszym autorem (piąta praca w przygotowaniu). Uwzględniając dorobek naukowy oraz przedstawioną powyżej ocenę rozprawy doktorskiej, wnioskuję o dopuszczenie mgra Przemysława Nawrockiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

G. Jankowski