

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Москалева Михаила Евгеньевича
«Закономерности формирования и механизмы обменного смещения в
поликристаллических пленках Ni-Mn/Fe-Ni»
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений

Актуальность. Благодаря эффекту обменного смещения многослойные гетероструктуры, состоящие из слоёв ферро- и антиферромагнетика, широко используются в качестве активных элементов магнитных датчиков и устройств магнитной памяти. Установление закономерностей формирования обменного смещения, которое зависит от текстуры интерфейса ферро- и антиферромагнитного слоя, их толщин, кристалличности этих слоев и от используемых материалов, является актуальной задачей в области магнитной сенсорики и записи информации. Использование различных методов получения тонких пленок и варьирование параметров отжига приводит к противоречию между имеющимися в литературе данными. Для исследования обменного смещения автором диссертации была выбрана гетероструктура NiMn/NiFe. Преимуществом выбора автором данной гетероструктуры служит относительная дешевизна используемых материалов для антиферромагнитного слоя по сравнению с часто используемыми антиферромагнетиками IrMn и PtMn. Кроме того, выбранная гетероструктура имеет высокую температуру блокировки относительно похожих систем, таких как – IrMn/NiFe и PtMn/NiFe. Однако у антиферромагнитного слоя NiMn существуют две фазы - γ -NiMn и θ -NiMn, причем температуры Нееля у этих фаз различаются и не соответствуют наблюдаемым величинам, что приводит к неправильной интерпретации данных в литературе. Таким образом, объектом исследования в диссертации являются поликристаллические тонкопленочные гетероструктуры пленки NiMn/NiFe, для которых отсутствует объяснение закономерностей температурных вариаций обменного смещения.

Оригинальность и новизна работы заключается в том, что в ней установлены закономерности структурных преобразований NiMn и причина исчезновения обменного смещения при нагреве тонкой пленки NiMn/NiFe до температуры блокировки. Кроме того, в работе автор приводит доказательства того, что рост обменного смещения с увеличением температуры связан с фазовым переходом между фазами антиферромагнитного слоя γ -NiMn и θ -NiMn. Этот парадокс часто встречается в литературе и в других типах гетероструктур, о нем было написано множество предположений, однако прямое экспериментальное доказательство роли фазовых переходов было выполнено впервые руками диссертанта. Нужно отметить, что и сама по себе ситуация, в которой температурная зависимость обменного смещения оказывается модулированной фазовыми переходами, кажется весьма необычной и, несомненно, полученные образцы найдут свое применение в приборах расширенной функциональности, в которых этот фазовый переход можно будет использовать.

Практическая ценность работы заключается в функциональности образцов NiMn, в которых температура блокировки оказывается сравнима с другими похожими системами с обменным смещением. При этом автором достигнута стабильность обменного смещения в практически важном температурном интервале 300 - 425 К, используемом для функционирования готовых устройств на основе рассмотренных в диссертации гетероструктур. С помощью экспериментальных данных, полученных автором, проведен

анализ величины константы анизотропии антиферромагнитного слоя NiMn, который может быть использован для сравнения с другими системами с обменным смещением. Приводимые данные о структурных преобразованиях, происходящих во время отжига, а также без него, могут быть полезными для понимания механизмов протекания физико-химических процессов в многослойных поликристаллических тонких плёнках на основе сплавов 3d-металлов, роли в них первоначального состояния образцов и их слоистой конфигурации. Все вышеперечисленные результаты диссертационной работы Москалева М.Е. **могут дать новый виток в инженерии устройств магнитной памяти и активных элементов датчиков**, имеющих большой потенциал в области магнитной сенсорики и записи информации.

В целом диссертационная работа Москалева М.Е. создает положительное впечатление. Прделана большая экспериментальная и аналитическая работа с применением современных методов исследования и анализа химических, структурных и магнитных свойств гетероструктур NiMn/NiFe. Это придает уверенность в **воспроизводимости и надежности** полученных данных. Работа хорошо структурирована, разделена на пять глав, в которых последовательно излагается материал исследования. Использовано обширное количество (81 рисунок) иллюстраций поликристаллической структуры, рентгеноструктурного анализа, фазового и химического состава в сочетании с экспериментальными данными о формировании и механизмах обменного смещения в зависимости от температуры, параметров отжига, толщины антиферромагнитного слоя, добавления буферного и ультратонкого спейсерного слоя.

Интерпретация исследований проведена на высоком научном уровне с использованием большого количества (138 – ссылок) литературных источников, использованных, как для сравнения полученных экспериментальных данных с данными литературы, так и для объяснения физических особенностей исследуемых объектов путем анализа уже существующих моделей обменного смещения. **Апробация работы** представлена в 4-х научных публикациях в российских и иностранных научных изданиях, рекомендованных ВАК для подготовки кандидатских и докторских диссертационных работ, а также 19-ю тезисами докладов на всероссийских и международных конференциях.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, степень ее разработанности, новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулирована цель, которая заключалась в экспериментальном установлении закономерностей и механизмов формирования обменного смещения с высокой температурой блокировки, а также в поиске причины необратимого исчезновения обменного смещения при нагреве до температуры блокировки в тонких пленках типа NiMn/NiFe. Квалифицированно поставлены задачи исследования, которые соответствуют поставленной цели и способствуют получению достаточно полного представления о закономерностях формирования магнитных и структурных свойств NiMn/NiFe, в том числе с буферным слоем NiFe в различных температурных режимах.

Глава 1 представляет собой аналитический обзор существующих моделей механизмов обменного смещения в поликристаллических тонких пленках, возможных сплавов и соединений системы NiMn/NiFe, а также известных механизмов обменного смещения в поликристаллических пленках со слоем NiMn. Вызывает хорошее впечатление предложенная автором ретроспектива, эволюция взглядов на механизмы обменного смещения и изложение того, как постепенно изменялась общепринятая модель, так и не сложенная в законченную теорию обменного смещения по настоящий день. Это дает автору

свободу для интерпретации собственных данных в последующем тексте диссертации. Достаточно подробно рассмотрены фазы соединения системы NiMn. Рассмотрены влияния антиферромагнитных фаз NiMn с использованием отжига и без него на химические и структурные свойства сплава NiMn. Приведен детальный анализ известного в литературе поведения обменного смещения в поликристаллических пленках NiMn/NiFe, который зависит от температуры блокировки, достигаемой образованием различных антиферромагнитных фаз NiMn. На основе приведенного материала сформулированы цели и задачи исследования.

В Главе 2 представлены использованные автором методики получения многослойных тонких пленок и аттестации их морфологии, структурного состояния, химического и фазового состава, измерения интегрального магнитного момента, а также методика использования магнитооптического эффекта Керра. Автор анализирует характеристики приборов и их применимость для решения задач диссертации. В главе представлено множество проверочных и калибровочных экспериментов, укрепляющих доверие к полученным данным. Автором получены достаточно обширные серии образцов, химический и фазовый состав которых был затем надежно аттестован. Основываясь на принципах работы приборов, автор обосновывает ключевые параметры измерений, позволяющих установить распределение температур блокировки, оценить величину эффективной константы анизотропии антиферромагнитного слоя. Убедительно рассмотрены методики, в которых автор анализировал структуру свойства многослойных тонких пленок. Тщательно обоснована методика получения распределения температур блокировок и оценок величины констант анизотропии антиферромагнитного слоя NiMn в рамках современной методики исследования обменного смещения поликристаллических тонких пленок NiMn/NiFe.

В Главе 3 рассмотрены результаты установления закономерностей формирования обменного смещения в тонких пленках ферро-/антиферромагнетик с антиферромагнитным слоем NiMn. Проанализированы влияние отжига на кристаллическую структуру, обменное смещение и температурные свойства пленок с использованием антиферромагнитного слоя NiMn, в котором, как показано автором, могут существовать две антиферромагнитные фазы γ -Ni-Mn и θ -NiMn. Установлены качественные и количественные закономерности влияния буферного слоя NiFe на структурное состояние и гистерезисные свойства тонких пленок NiMn/NiFe на основе антиферромагнитного слоя NiMn. С помощью варьирования толщины слоя NiMn исследованы температурная стабильность обменного смещения и поведение величины коэрцитивной силы в пленках типа NiMn/NiFe. Исследовано влияние ультратонких магнитных и немагнитных прослоек, напыляемых между слоями NiMn/NiFe, на обменное смещение и коэрцитивную силу в пленках с буферным слоем NiFe.

Глава 4 посвящена исследованию структурных преобразований в поликристаллических тонких пленках NiMn/NiFe и в одиночном слое NiMn. Путем анализа влияния отжига на структурные свойства однослойных пленок NiMn было установлено, что в исходном состоянии образцы являются рентгеноаморфными, в то время как отжиг способствует слабой кристаллизации, при этом образуются два типа зерен γ -NiMn и θ -NiMn. Также в данной главе представлены исследования структурных преобразований в тонких пленках NiMn/NiFe после отжига при различных температурах. Отжиг приводит к незавершенному преобразованию из неупорядоченной антиферромагнитной фазы γ -NiMn в упорядоченную антиферромагнитную фазу θ -NiMn, что подтверждается температурным поведением обменного смещения. Установлена роль структурных преобразований из γ -

NiMn в θ -NiMn в формировании и исчезновении обменного смещения в тонких пленках NiMn/NiFe, в которых межслойная диффузия приводит к изменению структурных и магнитных свойств на интерфейсе NiMn/NiFe.

В Главе 5 проведен анализ температурных зависимостей обменного смещения в поликристаллических тонких пленках NiMn/NiFe. С помощью температурных зависимостей поля обменного смещения после охлаждения образцов в положительном и отрицательном полях, было установлено наличие вклада низкотемпературной фазы антиферромагнитных зерен и, возможно, спинового стекла. Обнаружено, что снижение обменного смещения при высокой температуре больше 400 К связано с поликристаллической природой тонких пленок, а также с наличием распределений по размеру зерен NiMn. Кроме того, были оценены величины константы анизотропии слоя NiMn по медианным температурам блокировки образцов, а также размер зерен NiMn с помощью метода Вильямсона-Холла по дифракционной картине. Была обнаружена корреляция между константой анизотропии антиферромагнитного слоя NiMn и полем обменного смещения.

В заключении представлены основные результаты работы, которые отражают выполнение поставленных задач диссертационной работы и достижение сформулированной цели, а именно:

- установлено наличие двух антиферромагнитных фаз NiMn в системах NiMn/NiFe, которые могут создавать обменное смещение с различными температурами блокировки;
- определены закономерности образования антиферромагнитных фаз в системах NiMn/NiFe с буферным слоем и без него, достигаемые с помощью варьирования параметров отжига;
- показано, что формирование фазы θ -NiMn достигается путем добавления буферного слоя в систему NiMn/NiFe, что исключает продолжительный отжиг системы;
- определены закономерности изменения обменного смещения при варьировании толщины слоя NiMn и при введении ультратонких магнитных и немагнитных прослоек в систему NiMn/NiFe;
- обнаружено влияние процентного соотношения фаз γ -NiMn и θ -NiMn на температурную зависимость поля обменного смещения;

Хотелось бы отметить, что несмотря на, казалось бы, хорошо изученный эффект обменного смещения, автору удалось расширить существующие представления о системах такого рода. Общая логика диссертации, ее совместимость с современными трендами в материаловедении и магнетизме, тщательное планирование и осуществление экспериментов, большое количество самопроверок, сопоставление с результатами других авторов для аналогичных систем – все это **не оставляет сомнений в достоверности полученных результатов.**

В процессе изучения диссертационной работы возникли следующие замечания и вопросы:

1. Контроль химического состава приведен только для однослойных образцов NiMn с различным химическим составом. Проводился ли подобный анализ и для других образцов, используемых в работе? Есть ли основания полагать, что в двуслойных образцах химический состав слоев не изменяется при прочих равных условиях?

2. В тексте работы приводится только скорость осаждения слоя NiMn для образцов Ta/NiMn/Ta разного химического состава NiMn. С какими скоростями напыляли слои в других образцах?

3. На рис. 3.22 и 3.23 приводятся зависимости поля обменного смещения и коэрцитивной силы для образцов с межслойными прослойками Mn, Ni, Gd и Al₂O₃ до и после отжига. В тоже время для образца с прослойкой Ta на рис. 3.19 и 3.20 также приведены данные поля обменного смещения и коэрцитивной силы. Это было выполнено для отожженных образцов? Если данные приведены после отжига, почему они не сравниваются с данными до отжига в случае Ta?

4. В методике получения образцов не указаны размеры самих образцов, их ширина и длина.

5. На рис. 4.4 приводится светлопольное изображение участка образца Ni₁₅Mn₈₅ на котором наблюдается существование двух антиферромагнитных фаз NiMn – θ и γ . Стоило указать, какие участки на изображении соответствуют вышеназванным фазам NiMn.

6. В главе 5.1 при описании рис. 5.1 на стр. 112 очевидно допущена ошибка в значении поля обменного смещения. При охлаждении в поле противоположного знака -5 кЭ при $T = 3$ К поле обменного смещения, по-видимому, соответствует отрицательному значению $H_{ex} = -16$ Э, а не $H_{ex} = 16$ Э.

7. В работе упоминаются два типа зерен антиферромагнитного слоя – вращаемые (нестабильные) и не вращаемые (стабильные). Возможно ли провести оценки вклада вращаемой и не вращаемой составляющих антиферромагнитного слоя?

8. Имеется ряд опечаток (например, «Анизотропией ферромагнетика пренебрежимо мала» (стр 26), встречаются рисунки, единицы измерения на осях которых, подписаны на разных языках (например, рис.3.1 и др.), отсутствуют погрешности измерений там, где случайные вариации очевидны (например, рис.3.6, 3.7) и т.п.

Несмотря на сделанные замечания, общая высокая ценность работы очевидна, и сделанные замечания не влияют на основные выводы работы.

Представленная диссертационная работа Москалева М.Е. соответствует паспорту специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Диссертация Москалева М.Е. «Закономерности формирования и механизмы обменного смещения в поликристаллических пленках Ni-Mn/Fe-Ni» является научно-квалификационной работой и соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертационным работам в соответствии с пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, в действующей редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335.

Автор представленной работы, Москалев Михаил Евгеньевич, достоин присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Моргунов Роман Борисович,
Профессор (специальность 01.04.17 Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва),
Доктор физ.-мат. наук (специальность 1.3.8. (01.04.07) Физика конденсированного состояния),
Руководитель группы магнитных и спиновых логических процессов и устройств
ИПХФ РАН
Тел.: +7 (915) 138-29-36
E-mail: morgunov2005@yandex.ru

19.11.2021

Р.Б. Моргунов

Адрес организации: 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова д. 1, г, Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН).

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук» (ФГБУ ИПХФ РАН), Тел.: +7 (79652) 21911, <https://www.icp.ac.ru>

Подпись Моргунова Р.Б. заверяю



Ученый секретарь ИПХФ РАН

д.х.н. Писа Б.Л.


С отзывом ознакомлен
(Москалев М.Е.)
02.12.2021

СВЕДЕНИЯ
об официальном оппоненте

Фамилия, Имя, Отчество (полностью)	Место основной работы - полное наименование организации (с указанием полного почтового адреса, телефона (при наличии), адреса электронной почты (при наличии)), должность, занимаемая им в этой организации (полностью с указанием структурного подразделения)	Ученая степень (с указанием отрасли наук, шифра и наименования научной специальности, по которой им защищена диссертация в соответствии с действующей Номенклатурой специальностей научных работников)	Ученое звание
Моргунов Роман Борисович	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук» (ФГБУ ИПХФ РАН) (Российская Федерация, 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1, +7 (496) 522-44-74, office@icp.ac.ru, https://www.icp.ac.ru/ru/), руководитель группы магнитных и спиновых логических процессов и устройств	Доктор физико-математических наук по специальности 1.3.8. (01.04.07) Физика конденсированного состояния	Профессор (специальность 01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва)

Основные публикации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

- [1] Morgunov R. B., Bezverkhni A. I., Hehn M., Bello J. L., Fache T., Mangin S.. Dzyaloshinskii-Moriya interaction probed by magnetization reversal in bilayer Pt/Co/Ir/Co/Pt synthetic ferrimagnets. Physical Review B 104, 134424 (2021) – IF 4.036. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.134424>
- [2] Morgunov, R.; Lu, Y.; Lavanant, M.; Fache, T.; Deveaux, X.; Migot, S.; Koplak, O.; Talantsev, A.; Mangin, S. Magnetic aftereffects in CoFeB/Ta/CoFeB spin valves of large area. Physical Review B 2017, 96 (5), 1–10. IF 4.036. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.054421>
- [3] Morgunov R.B., Yurov A.V., Yurov V.A., Talantsev A.D., Bezverhnii A.I., Koplak O.V. Oscillatory dynamics of the magnetic moment of a Pt/Co/Ir/Co/Pt synthetic antiferromagnet//Physical Review B. – 2019. – No. 100. – P. 144407. IF 4.036. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.144407>
- [4] O. Koplak, R. Morgunov, R. Medapalli, E. Fullerton, S. Mangin. Strong magnetocaloric effect induced by spin reorientation transitions in epitaxial Ho thin films. Physical Review B 102, 134426 (2020). IF 4.036. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.134426>
- [5] Fache, T.; Tarazona, H. S.; Liu, J.; L’Vova, G.; Applegate, M. J.; Rojas-Sanchez, J. C.; Petit-Watlot, S.; Landauro, C. V.; Quispe-Marcatoma, J.; Morgunov, R.; Barnes, C. H. W.; Mangin, S. Nonmonotonic aftereffect measurements in perpendicular synthetic ferrimagnets. Physical Review B 2018, 98 (6), 1–8. IF 4.036. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.064410>

- [6] R.B.Morgunov, O.V.Koplak, R.S.Allayarov, E.I.Kunitsyna, S.Mangin. Effect of the stray field of Fe/Fe₃O₄ nanoparticles on the surface of the CoFeB thin films // *Applied Surface Science* Vol. 527, 146836 (2020). IF 6.182. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146836>
- [7] Fractal dimension effect on the magnetization curves of exchange-coupled clusters of Koplak O., Kravchuk K., Useinov A., Talantsev A., Hehn M., Vallobra P., Mangin S., Morgunov R. Surface engineering of magnetic and mechanical properties of Ta/Pt/GdFeCo/IrMn/Pt heterostructures by femtosecond laser pulses//*Applied Surface Science*. – 2019. – No. 493. – P. 470–477.). IF 6.182. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.024>
- [8] Zorina L., Simonov S., Sasnovskaya V., Talantsev A., Morgunov R., Mironov V., Yagubskii E. Slow magnetic relaxation, antiferromagnetic ordering and metamagnetism in MnII (H₂dapsc)-FeIII (CN) 6 chain complex with highly anisotropic Fe-CN-Mn spin coupling//*Chemistry—A European Journal*. – 2019. – No. 25. – P. 14583–14597. IF 5.236. <https://doi.org/10.1002/chem.201902551>
- [9] Sasnovskaya, V. D.; Kopotkov, V. A.; Talantsev, A. D.; Morgunov, R. B.; Yagubskii, E. B.; Simonov, S. V.; Zorina, L. V.; Mironov, V. S. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of 1D {[MnIII(CN)6][MnII(dapsc)]}_n Coordination Polymers: Origin of Unconventional Single-Chain Magnet Behavior. *Inorg. Chem.* 2017, 56 (15), 8926–8943. IF 5.165. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00676>
- [10] D. V. Korchagin, Ya. E. Gureev, E. A. Yureva, G. V. Shilov, A. V. Akimov, E. Ya. Misochkoa, R. B. Morgunov, K. V. Zakharov, A. N. Vasiliev, A. V. Palii, T. Lohmiller, K. Holldack, S. M. Aldoshin. Field-induced single-ion magnet based on a quasi-octahedral Co (II) complex with mixed sulfur-oxygen coordination environment. *Dalton Transactions* 50, 13815–13822 (2021) – IF 4.390. <https://doi.org/10.1039/D1DT02413B>
- [11] Tupolova Y. P., Shcherbakov I. N., Popov L. D., Morgunov R. B., Korchagin D. V., Lebedev V. E., Palii A. V., Aldoshin S. M. Field-induced SIM behaviour of a Co(II) complex with a 1,1'-diacetylferrocene-derived ligand // *Dalton Transactions* Vol. 49, No. 44. P. 15592–15596 (2020). – IF 4.390. <https://doi.org/10.1039/D0DT02747B>
- [12] Korchagin, D. V.; Palii, A. V.; Yureva, E. A.; Akimov, A. V.; Misochko, E. Y.; Shilov, G. V.; Talantsev, A. D.; Morgunov, R. B.; Shakin, A. A.; Aldoshin, S. M.; Tsukerblat, B. S. Evidence of field induced slow magnetic relaxation in: Cis -[Co(hfac)₂(H₂O)₂] exhibiting tri-axial anisotropy with a negative axial component. *Dalt. Trans.* 2017, 46 (23), 7540–7548. – IF 4.390. <https://doi.org/10.1039/c7dt01236e>
- [13] Morgunov R.B., Kunitsyna E.I., Talantsev A.D., Koplak O.V., Fache T., Lu Y., Mangin S. Influence of the magnetic field sweeping rate on magnetic transitions in synthetic ferrimagnets with perpendicular anisotropy//*Applied Physics Letters*. – 2019. – Vol. 114. – P. 222402. IF 3.791. <https://doi.org/10.1063/1.5096951>
- [14] Morgunov, R.; L'Vova, G.; Talantsev, A.; Koplak, O.; Petit-Watelot, S.; Devaux, X.; Migot, S.; Lu, Y.; Mangin, S. Remote microwave monitoring of magnetization switching in CoFeB/Ta/CoFeB spin logic device. *Appl. Phys. Lett.* 2017, 110 (21). IF 3.791. <https://doi.org/10.1063/1.4984091>
- [15] Aldoshin Sergey; Ivakhnenko, Eugeny; Shilov Gennadii; Tkachev Valerii, Utenyshev Andrei, Palii, Andreii, Dorovatovskii Pavel, Kovalenko Anastasiia, Morgunov Roman, Metelitsa, Anatoly, Minkin, V. Synthesis, crystal molecular structure, and magnetic characteristics of coordination polymers formed by Co(ii) diketonates with pentaheterocyclic triphenodioxazines. *New Journal Of Chemistry* Volume 45, Issue304-313, 1 (2021) – IF 3.591. <https://doi.org/10.1039/d0nj05279e>

Профессор, д.ф.-м.н., ч.с. ИПХФ РАН

Подпись: Моргунова Р.Б. заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН

д.х.н. Психа Б.Л.

Р.Б. Моргунов